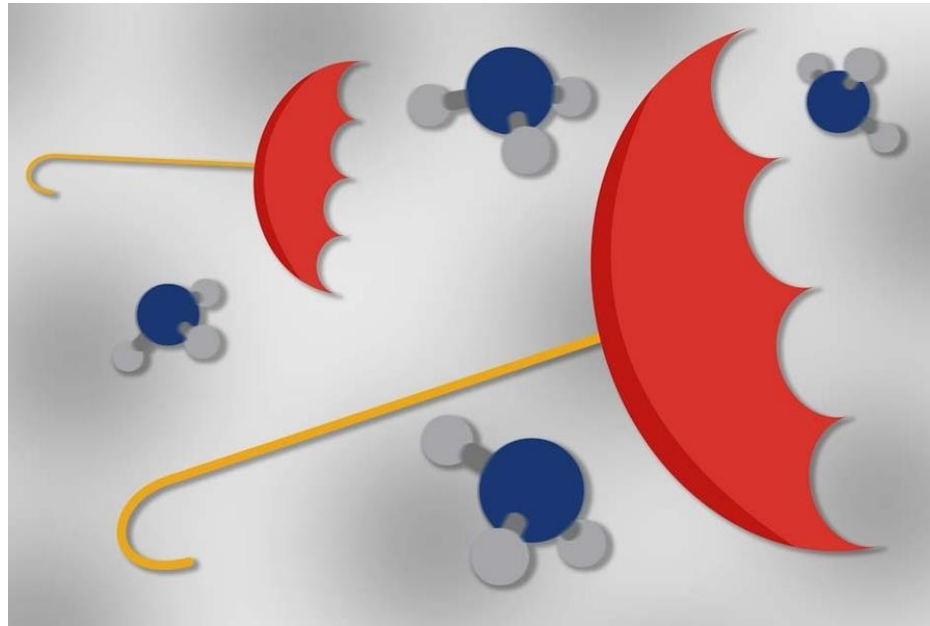


Chapitre IX

Système à plusieurs niveaux



Mécanique Quantique
2021-2022 – Semestre 5 – JUNIA ISEN Lille

David Mele
david.mele@junia.com

Objectif du chapitre

- Etude d'un système qui n'a pas d'équivalent classique, c'est-à-dire qu'on ne peut pas le décrire avec une fonction d'onde unique.
- Utiliser les postulats de la mécanique quantique et le formalisme de Dirac dans un cas relativement simple.
- De très nombreux système physique peuvent se décrire (en première approximation) comme un système à deux niveaux (spin des électrons, polarisation de la lumière, atome système quasi résonnant...).

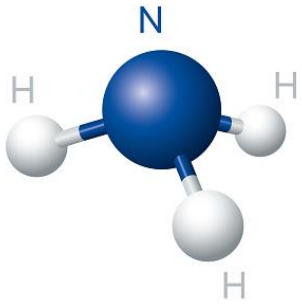


- Le système a deux niveaux que nous allons étudié ici est la molécule ammoniac. **Pourquoi?** Les *masers à ammoniac** ont longtemps été les horloges le plus précises du monde jusqu'au horloges atomiques à césium ou rubidium (deux autres systèmes à deux niveaux !)

* Un maser (pour *microwave amplification by stimulated emission of radiation*) est un dispositif permettant d'émettre un faisceau cohérent de micro-ondes.

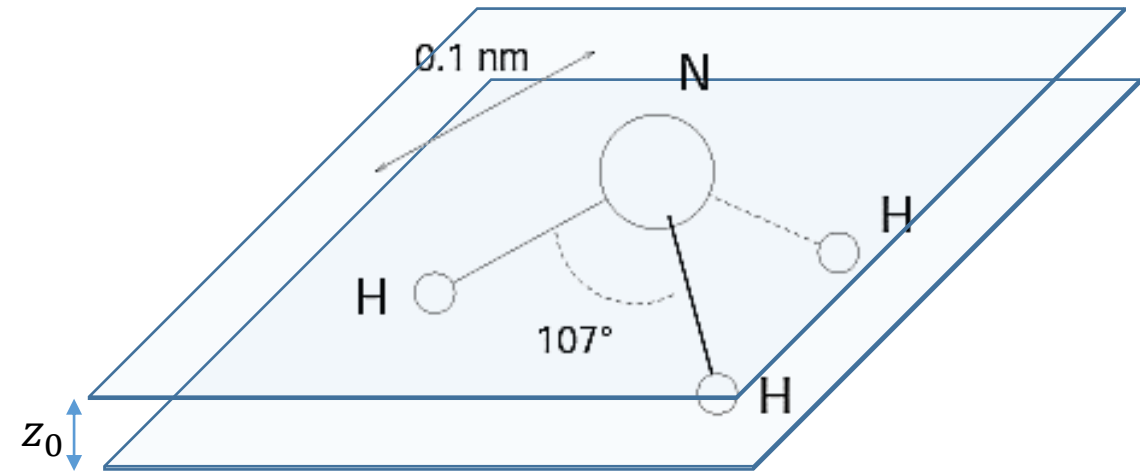
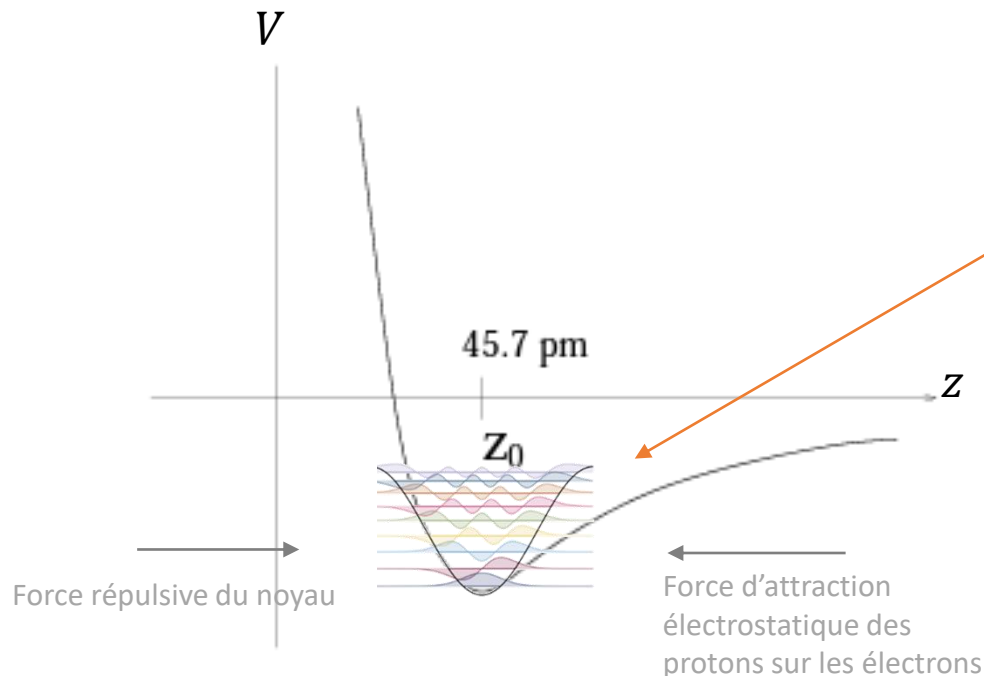
IX.1 La molécule d'ammoniac

A – Forme de la molécule d'ammoniac



On note z la distance entre le plan formé par le 3 atomes d'hydrogène H et le plan de l'atome d'azote N.

La molécule étant stable elle présente un minimum d'Énergie E_0 pour la distance z_0



On a la un exemple typique d'oscillateur pseudo harmonique.

L'état fondamentale correspond à la position d'équilibre de la molécule.

IX.1 La molécule d'ammoniac

B – Deux états dégénérés

En fait, même en ignorant les éventuels états excités, on a en réalité deux états possibles: soit l'atome d'azote est au dessus des atomes H soit il est en dessous.

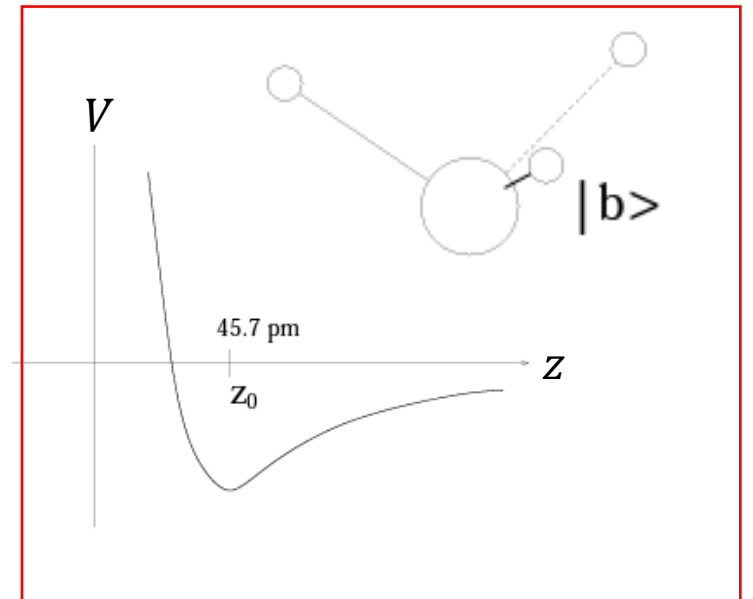
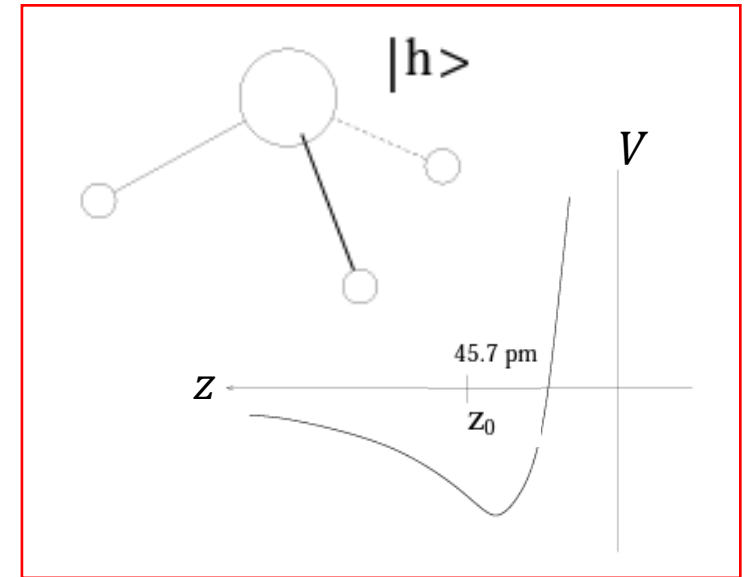
L'état coplanaire ou Les H et N sont dans le même plan étant instable.

Nous noterons $|h\rangle$ et $|b\rangle$ les deux états symétrique l'un par rapport à l'autre (pour « haut » et « bas »)

Par symétrie, il est évident que ces deux états correspondent à la même énergie de la molécule.

$$\langle h|\hat{H}|h\rangle = \langle b|\hat{H}|b\rangle = E_0$$

Les états sont dit dégénérés car ils possèdent la même énergie.



IX.1 La molécule d'ammoniac

B – Deux états dégénérés

En physique quantique, la dégénérescence est le fait pour plusieurs états quantiques distincts de se retrouver au même niveau d'énergie.

Un **niveau d'énergie est dit dégénéré s'il correspond à plusieurs états distincts** d'un atome, molécule ou autre système quantique.

Le nombre d'états différents qui correspond à un niveau donné est dit son degré de dégénérescence.

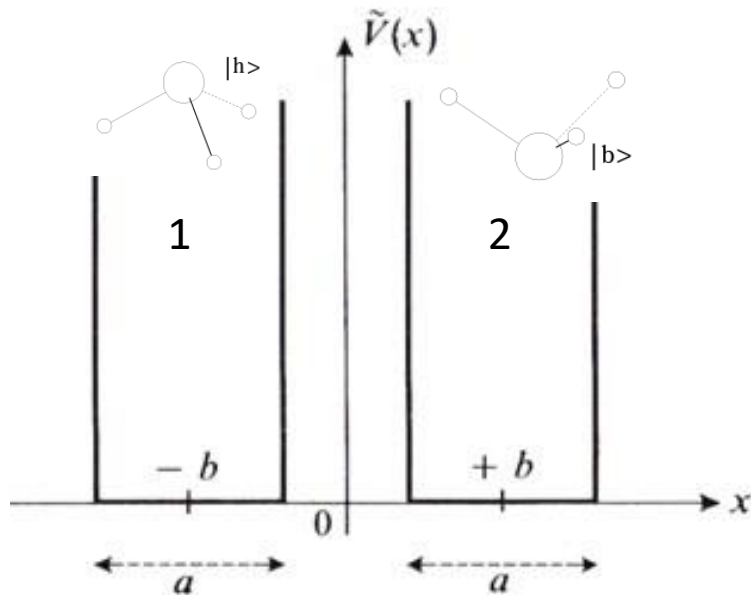
IX.1 La molécule d'ammoniac

B – Deux états dégénérés

Nous sommes dans le cas d'un double puits de potentiel que l'on peut simplifier comme un double puits carré séparé par une barrière tunnel et on peut y appliquer l'équation de Schrödinger dans les différentes régions.

Voir IV et V

Si la **barrière d'inversion est infinie**, on se retrouve avec les solutions du système étudiées au chapitre IV dans **deux puits indépendants**:



$$\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left(k_n \left(b + \frac{a}{2} - x \right) \right)$$

et
$$\psi_2 = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left(k_n \left(b + \frac{a}{2} + x \right) \right)$$

avec $k_n = \frac{n\pi}{a}$ dans chacun des puits

Et la même $E_n = n^2 \frac{(\pi\hbar)^2}{2ma^2}$ associée à chaque fonction d'onde dans le puits 1 et 2 (états dégénérés).

IX.2 Couplage par effet tunnel

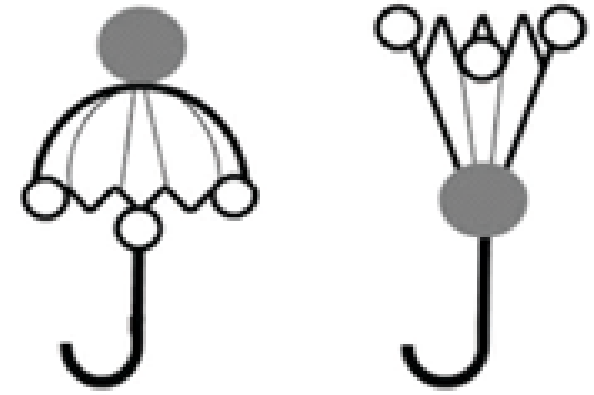
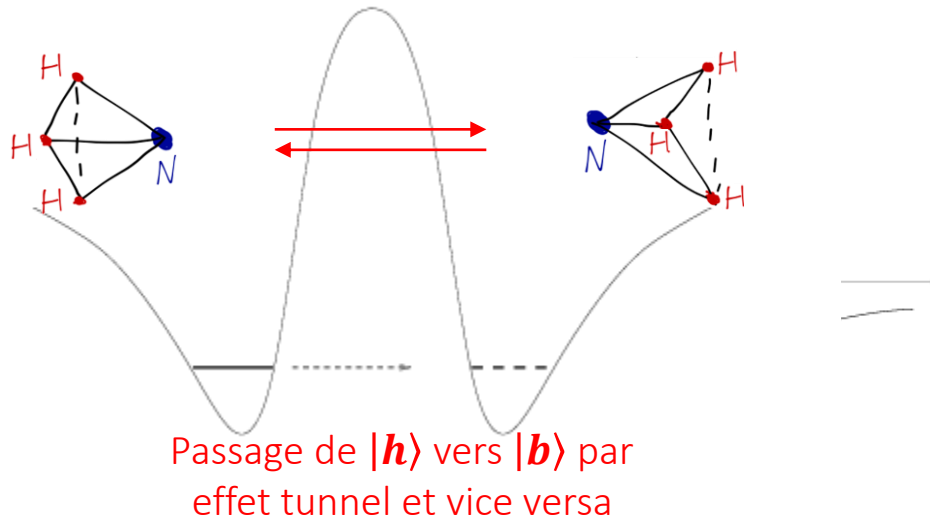
A – Description par un double puit symétrique

On a vu dans la partie consacrée à l'effet tunnel qu'une barrière de potentiel fini n'est pas infranchissable en mécanique quantique.

L'atome d'azote peut passer par effet tunnel à travers le plan des atomes d'hydrogène.

Il y a donc une probabilité non nulle qu'une molécule dans l'état $|h\rangle$ se retrouve dans l'état $|b\rangle$.

Les états $|h\rangle$ et $|b\rangle$ ne sont donc pas des états stationnaires.

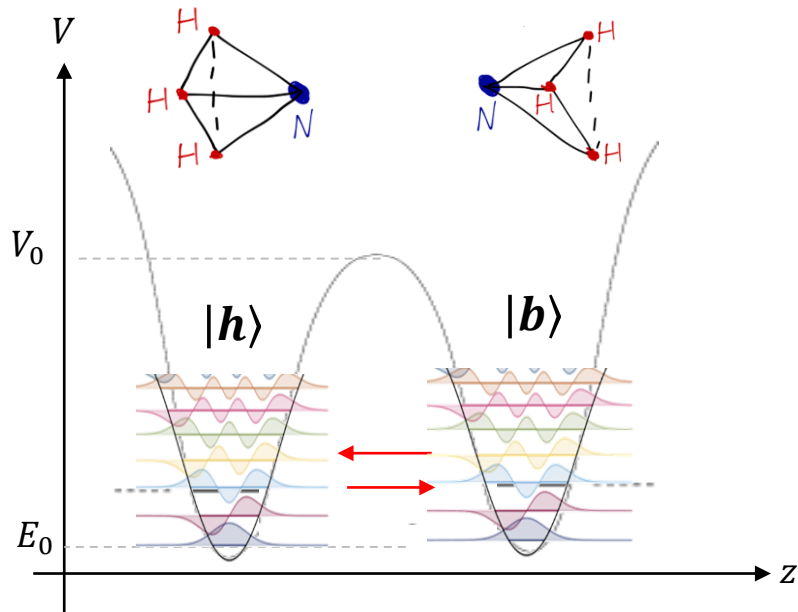


Par effet tunnel, la molécule d'ammoniac peut se replier comme un parapluie

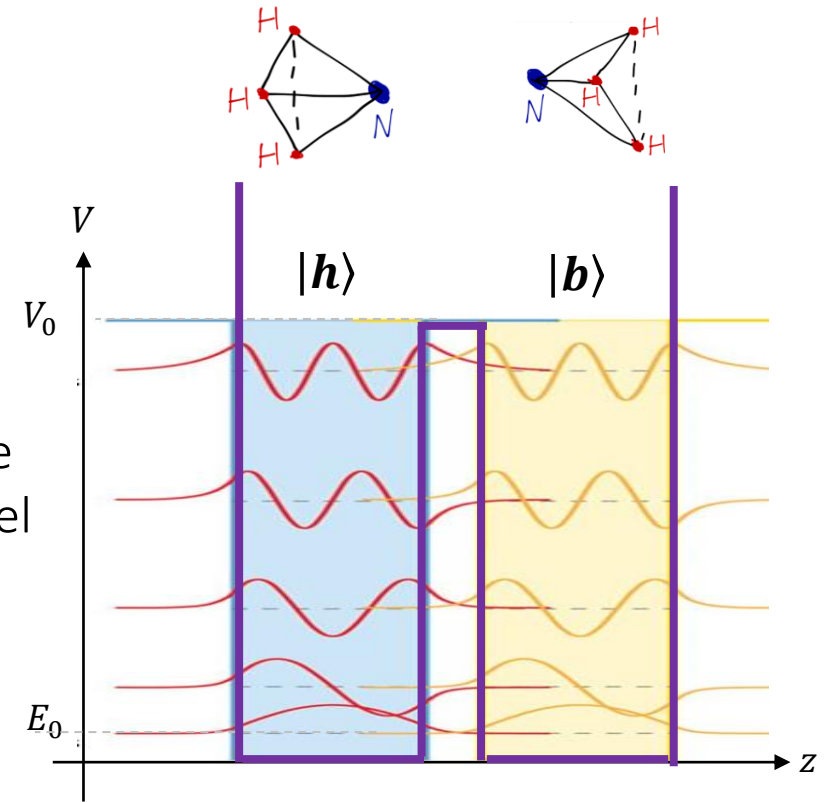
IX.2 Couplage par effet tunnel

A – Description par un double puit symétrique

Ce couplage, d'origine purement quantique est analogue au couplage classique entre deux oscillateurs



On est tenté de simplifier le problème du double oscillateur couplée par effet tunnel comme un double puit carré de potentiel (avec une barrière tunnel)

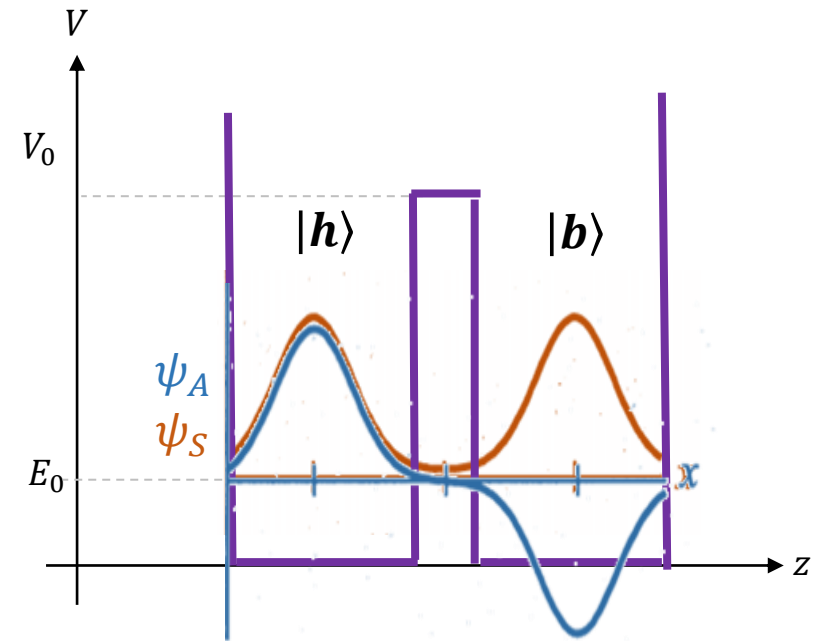
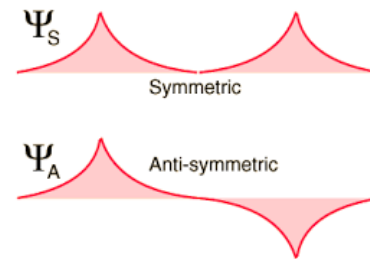
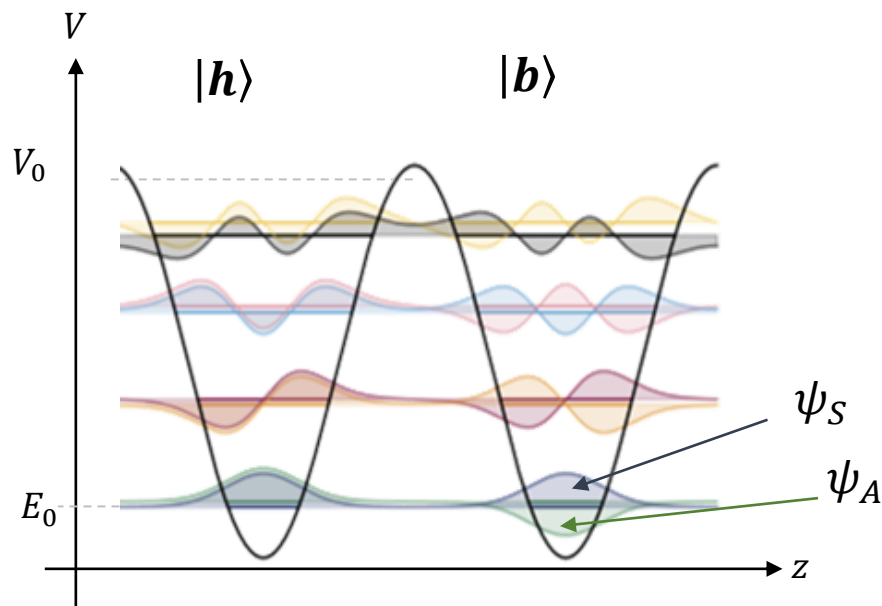


Quelque soit l'approche, il faut faire attention à une chose...

IX.2 Couplage par effet tunnel

A – Description par un double puit symétrique

... si les fonctions d'ondes dans les deux oscillateurs harmoniques (ou les deux puits) sont symétriques, alors il existe aussi des solutions de **fonctions d'ondes antisymétriques** !



Normalement à chaque fonction d'onde est associée à une énergie.

Ces deux fonctions d'onde symétrique et antisymétrique, peuvent elle avoir la même énergie?

IX.2 Parité des états

A – Opérateur parité

On appelle **opérateur parité**, l'opérateur qui déplace l'atome d'azote du haut vers le bas (et vice versa)

$$P|h\rangle = P|b\rangle$$

$$P|b\rangle = P|h\rangle$$

Attention à ne pas confondre l'opérateur parité P avec l'opérateur impulsion

Soit: $P = 0|h\rangle\langle h| + 1|b\rangle\langle h| + 1|h\rangle\langle b| + 0|b\rangle\langle b|$

$$P = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_{\{|h\rangle, |b\rangle\}}$$

Voir VII.1-D

Pour calculer les valeurs propres λ de P je pose:

$$\det(\mathbf{P} - \lambda \mathbf{1}) = \begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$(-\lambda)(-\lambda) - 1 = 0$$

$$\lambda^2 = 1$$

- P est hermitique ($\hat{P} = \hat{P}^* = \overline{\hat{P}^T}$)
on le voit rapidement à la forme de la matrice carré, diagonale de réels, éléments symétriques sont des complexes conjugués ici nuls
- $P^2 = 1$
- Donc P est unitaire

Les valeurs propres de P sont $+1$ ou -1 car $P^2 = 1$

IX.2 Parité des états

A – Opérateur parité

Connaissant les valeurs propres de P on peut en déduire les vecteurs propres correspondants.

Voir VII.1-D

Via $\det(P - \lambda I) u = 0$, on a trouvé deux solutions valeurs propres $\lambda = \pm 1$

Pour $\lambda_1 = +1$

Je réécris la matrice avec une des solutions trouvées:

$$\begin{pmatrix} 0 - \mathbf{1} & 1 \\ 1 & 0 - \mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

J'ai donc un système de deux équations identiques $\begin{cases} -x + y = 0 \\ x - y = 0 \end{cases}$

Dont la solution est : $x = y$

On peut donc prendre comme **vecteur propre** : $u_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = |h\rangle + |b\rangle$

Pour $\lambda_2 = -1$

De même:

$$\begin{pmatrix} 0 + \mathbf{1} & 1 \\ 1 & 0 + \mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

J'ai donc un système de deux équations identiques $\begin{cases} x + y = 0 \\ x + y = 0 \end{cases}$

Dont la solution est : $y = -x$

On peut donc prendre comme **vecteur propre** : $u_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = |h\rangle - |b\rangle$

IX.2 Parité des états

A – Opérateur parité

L'état propre associée au vecteur propre $|h\rangle + |b\rangle$ est appelé état pair $|\psi_+\rangle$, de parité +1

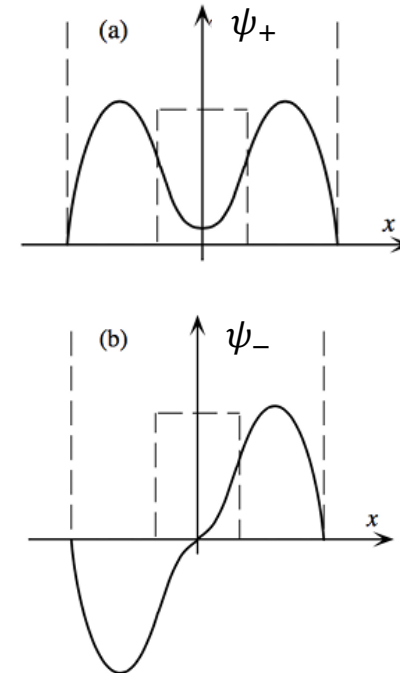
L'état propre associée au vecteur propre $|h\rangle - |b\rangle$ est appelé état impair $|\psi_-\rangle$, de parité -1

Ces états doivent être normés de sorte que $\langle\psi_+|\psi_+\rangle = \|\psi_+\|^2 = 1$ et $\langle\psi_-|\psi_-\rangle = \|\psi_-\|^2 = 1$

On a donc

$$|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|h\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|b\rangle \quad \text{pair}$$

$$|\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|h\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|b\rangle \quad \text{impair}$$



IX.2 Parité des états

B – Commutation de B et H

Si la molécule est dans un état quelconque possible $|\psi\rangle$ alors il existe un autre état possible symétrique $P|\psi\rangle$.

Calculons $HP|\psi\rangle$

$$HP|\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} P|\psi\rangle$$

$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle$ équation générale de Schrödinger appliquée à $P|\psi\rangle$

$$= P i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle$$

P ne dépend pas de t , c'est donc une constante par rapport à la dérivée

$$HP|\psi\rangle = PH|\psi\rangle$$

On remarque l'égalité des opérateurs, c'est-à-dire que H et P commutent

$$[H, P] = 0$$

IX.2 Parité des états

B – Parité des états stationnaires

Comme H et P commutent les deux opérateurs peuvent s'écrire dans une base commune, celle des vecteurs propres de l'opérateur parité que l'on connaît déjà

Voir VIII.5-C

Les états propres de l'hamiltonien sont donc

$$|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|h\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|b\rangle \quad \text{État pairs}$$

$$|\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|h\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|b\rangle \quad \text{États impairs}$$

Ces deux états étant des états propres de l'hamiltonien, ils ne varient pas au cours du temps.

Voir VIII.6-B

Ce sont donc des états stationnaires du système

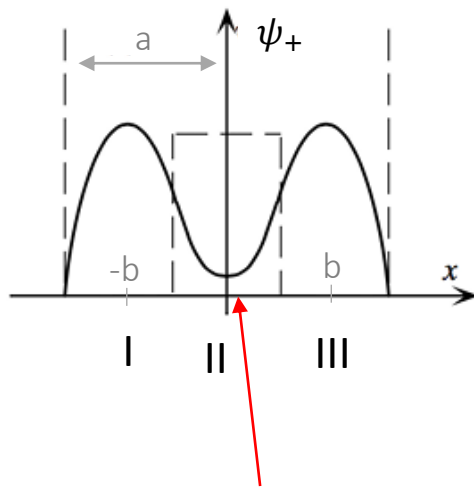
IX.3 Energie du système

A – Continuité des fonctions symétriques et antisymétriques

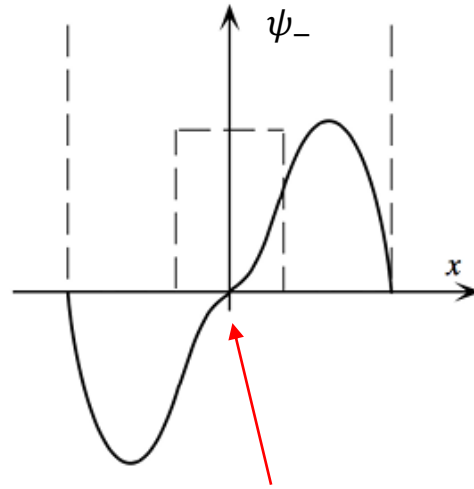
Nous sommes dans le cas d'un double puits de potentiel que l'on peut simplifier comme un double puits carré séparé par une barrière tunnel et on peut y appliquer l'équation de Schrödinger dans les différentes régions.

Voir IV et V

On est donc capable à présent de déterminer l'allure des solutions possibles de ψ_+ et ψ_- grâce à la géométrie et aux conditions limites du problème.



En $x=0$, ψ_+ n'est pas nulle mais sa dérivée l'est.



ψ_- s'annule en $x=0$ et sa dérivée est non nulle

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad \text{et} \quad \alpha = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &= \pm A \sin \left[k \left(b + \frac{a}{2} + x \right) \right] \\ \psi_{II}(x) &= \begin{cases} B \cosh(\alpha x) & \text{solution symétrique} \\ B \sinh(\alpha x) & \text{solution antisymétrique} \end{cases} \\ \psi_{III}(x) &= A \sin \left[k \left(b + \frac{a}{2} - x \right) \right] \end{aligned}$$

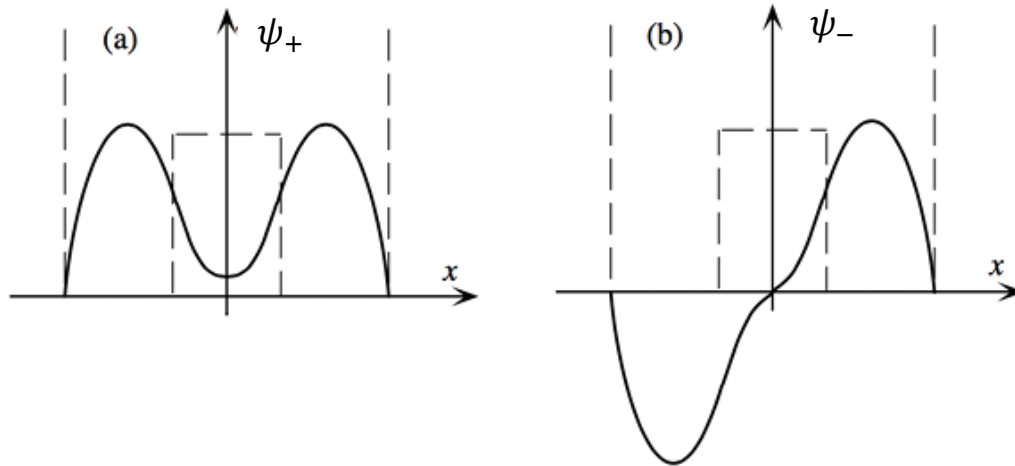
Les deux fonctions d'onde symétrique et antisymétrique ne présentent pas les mêmes conditions de continuité dans la barrière.

IX.3 Energie du système

A – Energies des états symétriques et antisymétriques

Il apparait donc une condition sur les valeurs possibles de k , différentes suivant que l'on ait une fonction symétrique ou antisymétrique tel que:

Voir IV et V



$$\tan(k_+ a) = \frac{-k_+}{\sqrt{\alpha^2 - k_+^2}} \coth \left[\sqrt{\alpha^2 - k_+^2} \left(b - \frac{a}{2} \right) \right]$$

$$\tan(k_- a) = \frac{-k_-}{\sqrt{\alpha^2 - k_-^2}} \th \left[\sqrt{\alpha^2 - k_-^2} \left(b - \frac{a}{2} \right) \right]$$

Et si $k_+ \neq k_-$

Alors

$$E_+ \neq E_-$$

Les états symétriques et antisymétriques doivent donc présenter des énergies différentes

Notons $E_- - E_+ = 2A$

IX.2 Couplage par effet tunnel

B – Description par l'opérateur d'évolution

Appelons $\mathbf{U}(dt)$ l'opérateur d'évolution de la molécule entre les instants t et $t + dt$. Cet opérateur conserve la norme de tout vecteur d'état, il est donc unitaire.

$$U(dt)|\psi(t)\rangle = |\psi(t + dt)\rangle = e^{i\frac{H}{\hbar}dt}|\psi(t)\rangle$$

$$U(dt)|\mathbf{h}\rangle = \underbrace{\left(1 - i\frac{E_0}{\hbar}dt\right)}_{\text{Terme d'évolution temporelle normale de l'état } |\mathbf{h}\rangle \text{ d'énergie } E_0} |\mathbf{h}\rangle + \underbrace{\left(i\frac{A}{\hbar}dt\right)}_{\text{Terme qui rend compte du passage tunnel de l'état } |\mathbf{h}\rangle \text{ vers } |\mathbf{b}\rangle} |\mathbf{b}\rangle$$

Terme d'évolution temporelle normale de l'état $|\mathbf{h}\rangle$ d'énergie E_0

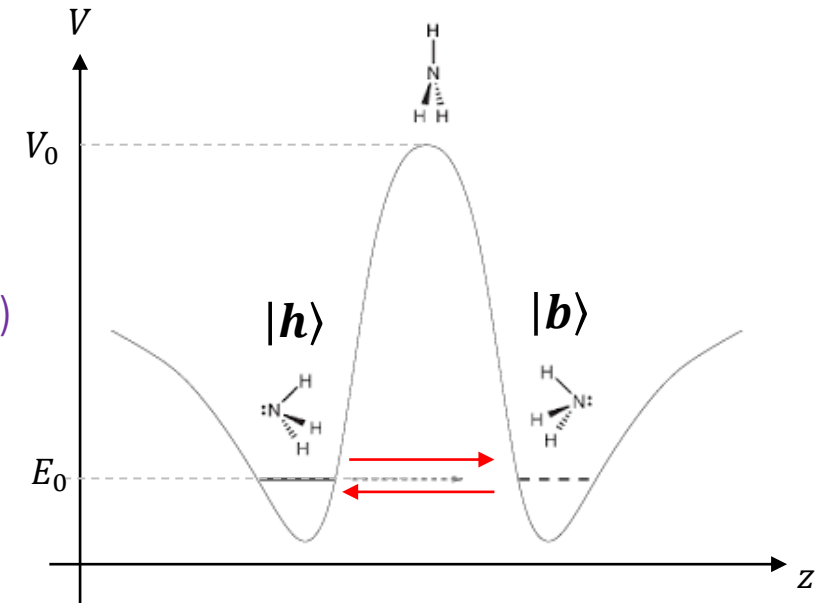
Terme qui rend compte du passage tunnel de l'état $|\mathbf{h}\rangle$ vers $|\mathbf{b}\rangle$

A homogène à une énergie (réel et positif)

L'opérateur \mathbf{U} agit évidemment de manière symétrique

$$U(dt)|\mathbf{b}\rangle = \left(1 - i\frac{E_0}{\hbar}dt\right)|\mathbf{b}\rangle + \left(i\frac{A}{\hbar}dt\right)|\mathbf{h}\rangle$$

$$U(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t - t_0)}$$



IX.2 Couplage par effet tunnel

C – Hamiltonien

On sait que la matrice U de l'opérateur d'évolution peut s'écrire sur la base $\{|h\rangle, |b\rangle\}$ sous la forme:

$$U(dt) = C_{hh}|h\rangle\langle h| + C_{bh}|b\rangle\langle h| + C_{hb}|h\rangle\langle b| + C_{bb}|b\rangle\langle b|$$

À partir de la relation de fermeture on sait qu'une matrice d'opérateur s'écrit sur sa base comme $\hat{A} = \sum_{i,j=1}^N a_{i,j} |u_i\rangle\langle u_j|$

Voir VIII.2-K

$$U(dt) = \left(1 - i \frac{E_0}{\hbar} dt\right) |h\rangle\langle h| + \left(i \frac{A}{\hbar} dt\right) |b\rangle\langle h| + \left(i \frac{A}{\hbar} dt\right) |h\rangle\langle b| + \left(1 - i \frac{E_0}{\hbar} dt\right) |b\rangle\langle b|$$

$$U(dt) = \begin{pmatrix} 1 - i \frac{E_0}{\hbar} dt & i \frac{A}{\hbar} dt \\ i \frac{A}{\hbar} dt & 1 - i \frac{E_0}{\hbar} dt \end{pmatrix}_{\{|h\rangle, |b\rangle\}}$$

$$\begin{aligned} U(dt) &= \begin{pmatrix} 1 - i \frac{E_0}{\hbar} dt \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} i \frac{A}{\hbar} dt \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} i \frac{A}{\hbar} dt \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 - i \frac{E_0}{\hbar} dt \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 - i \frac{E_0}{\hbar} dt & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ i \frac{A}{\hbar} dt & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & i \frac{A}{\hbar} dt \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 - i \frac{E_0}{\hbar} dt \end{pmatrix} \end{aligned}$$

On peut montrer que l'opérateur d'évolution est liée à l'Hamiltonien par la relation $U(dt) = \mathbb{1} - i \frac{\hat{H}}{\hbar} dt$

Donc: $\hat{H} = \frac{i\hbar}{dt} (U - \mathbb{1})$

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix}_{\{|h\rangle, |b\rangle\}}$$


IX.3 Etats stationnaires: levée de dégénérescence

A – Energies

rappels $|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|h\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|b\rangle$ $|\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|h\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|b\rangle$ $\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix}_{\{|h\rangle, |b\rangle\}}$

Les énergies sont les valeurs propres de l'hamiltonien sur ces états propres correspondants:

donc $H|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(H|h\rangle + H|b\rangle)$



$= \frac{1}{\sqrt{2}}(E_0|h\rangle - A|b\rangle - A|h\rangle + E_0|b\rangle)$

$= \frac{1}{\sqrt{2}}[(E_0 - A)|h\rangle + (E_0 - A)|b\rangle]$

$$H|\psi_+\rangle = (E_0 - A)|\psi_+\rangle$$

Valeur propre de
l'état propres $|\psi_+\rangle$

On notera:

$$\begin{aligned} E_+ &= (E_0 - A) \\ E_- &= (E_0 + A) \end{aligned}$$

De même:

$$\begin{aligned} H|\psi_-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(H|h\rangle - H|b\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(E_0|h\rangle - A|b\rangle + A|h\rangle - E_0|b\rangle) \end{aligned}$$

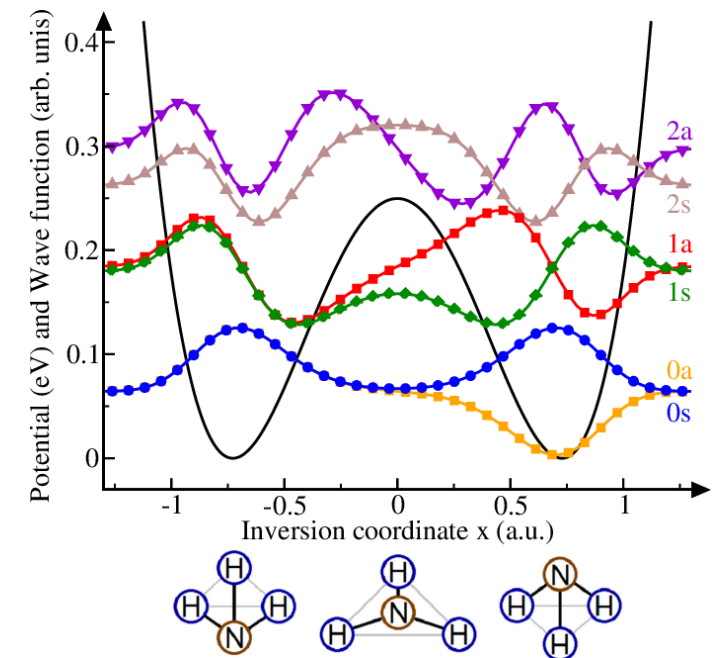
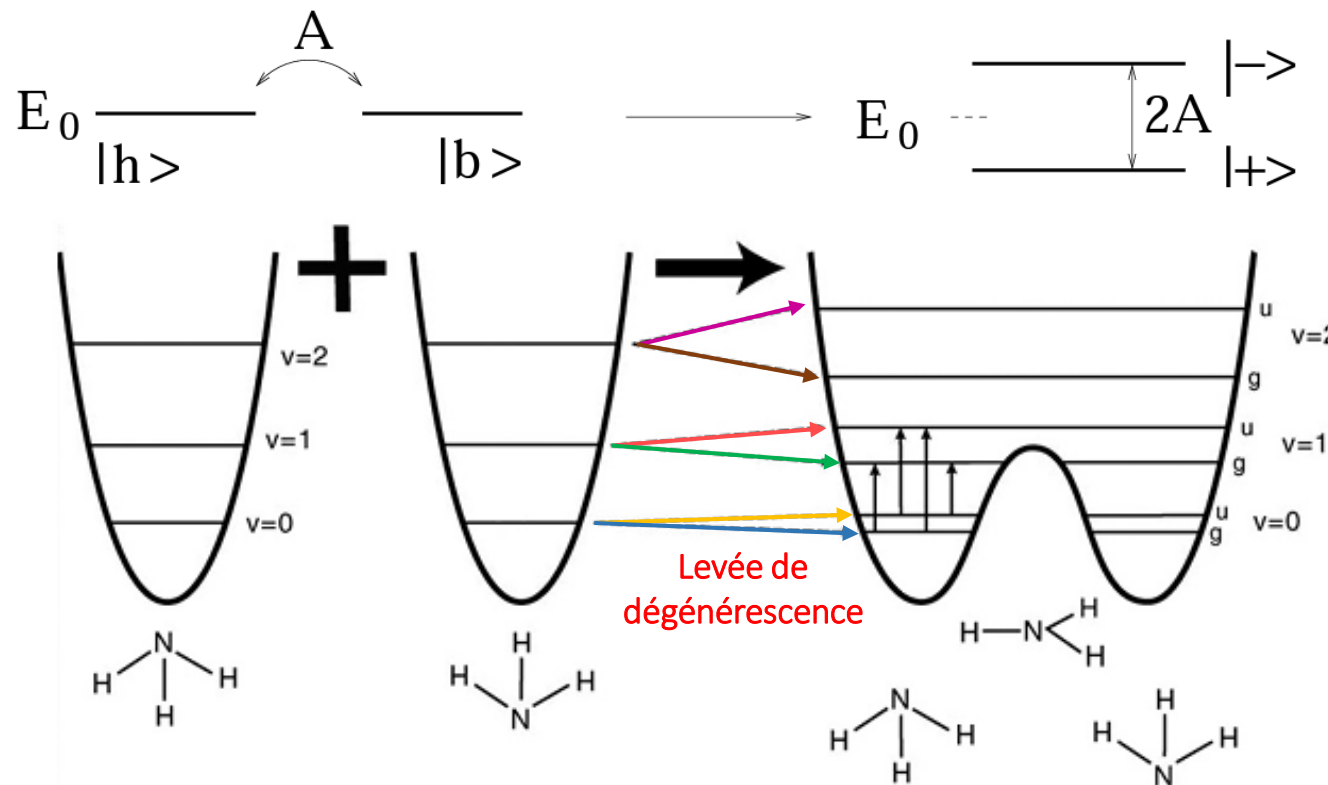
$$H|\psi_-\rangle = (E_0 + A)|\psi_-\rangle$$

Valeur propre de
l'état propres $|\psi_-\rangle$

IX.3 Etats stationnaires: levée de dégénérescence

B – Levée de dégénérescence

Nous sommes partis de l'idée que nous avons deux états dégénérés (de même énergie E_0) $|h\rangle$ et $|b\rangle$, mais nous avons finalement montré que le couplage tunnel **lève cette dégénérescence** car nous obtenons **deux états $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$ séparés en énergie de $2A$**



IX.3 Etats stationnaires: levée de dégénérescence

C – Oscillations entre états non stationnaires

A $t = 0$, on force la molécule à se mettre dans l'état $|h\rangle$.

Pour ça, on applique un fort champ électrique sur la molécule (qui « tire » sur l'atome d'azote chargé plus négativement que les hydrogènes)

$$|\psi(t = 0)\rangle = |h\rangle$$

En le décomposant dans la base de ces états stationnaires

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_+\rangle + |\psi_-\rangle)$$

En se rappelant que pour trouver l'évolution temporelle d'une fonction d'onde il suffit de multiplier son état stationnaire par le terme de phase temporelle, on peut trouver l'expression du vecteur d'état après un temps t

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{-i\frac{E_+}{\hbar}t} |\psi_+\rangle + e^{-i\frac{E_-}{\hbar}t} |\psi_-\rangle \right)$$

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} |\phi_n\rangle$$

Voir IV-D

Voir VIII.6-B

TD3

IX.3 Etats stationnaires: levée de dégénérescence

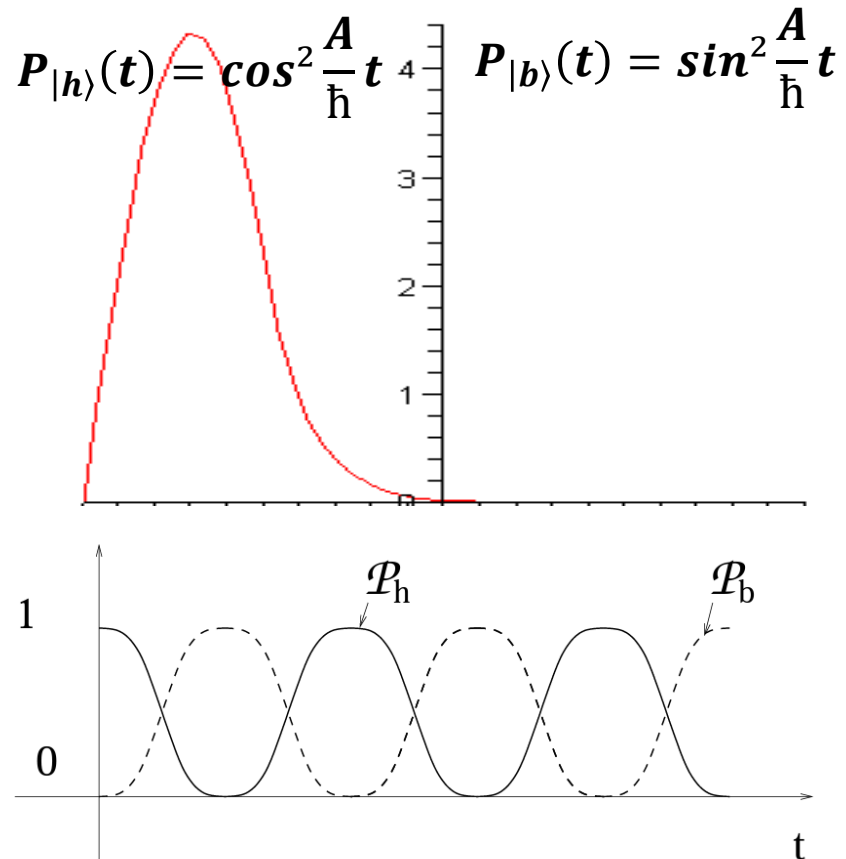
C – Oscillations entre états non stationnaires

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{-i\frac{E_+}{\hbar}t} |\psi_+\rangle + e^{-i\frac{E_-}{\hbar}t} |\psi_-\rangle \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{-i\frac{E_0-A}{\hbar}t} |\psi_+\rangle + e^{-i\frac{E_0+A}{\hbar}t} |\psi_-\rangle \right) \\ &= \frac{e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t}}{\sqrt{2}} \left(e^{i\frac{A}{\hbar}t} |\psi_+\rangle + e^{-i\frac{A}{\hbar}t} |\psi_-\rangle \right) \\ &= \frac{e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t}}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{i\frac{A}{\hbar}t} (|h\rangle + |b\rangle) + e^{-i\frac{A}{\hbar}t} (|h\rangle - |b\rangle) \right) \\ &= \frac{e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t}}{2} \left(\underbrace{e^{i\frac{A}{\hbar}t} |h\rangle + e^{-i\frac{A}{\hbar}t} |h\rangle}_{2 \cos(A/\hbar) |h\rangle} + \underbrace{e^{i\frac{A}{\hbar}t} |b\rangle - e^{-i\frac{A}{\hbar}t} |b\rangle}_{2i \sin(A/\hbar) |b\rangle} \right) \longrightarrow |\psi(t)\rangle = e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t} \left(\cos\left(\frac{A}{\hbar}\right) |h\rangle + i \sin\left(\frac{A}{\hbar}\right) |b\rangle \right) \end{aligned}$$

IX.3 Etats stationnaires: levée de dégénérescence

C – Oscillations entre états non stationnaires

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t} \left(\cos\left(\frac{A}{\hbar}t\right) |h\rangle + i \sin\left(\frac{A}{\hbar}t\right) |b\rangle \right)$$



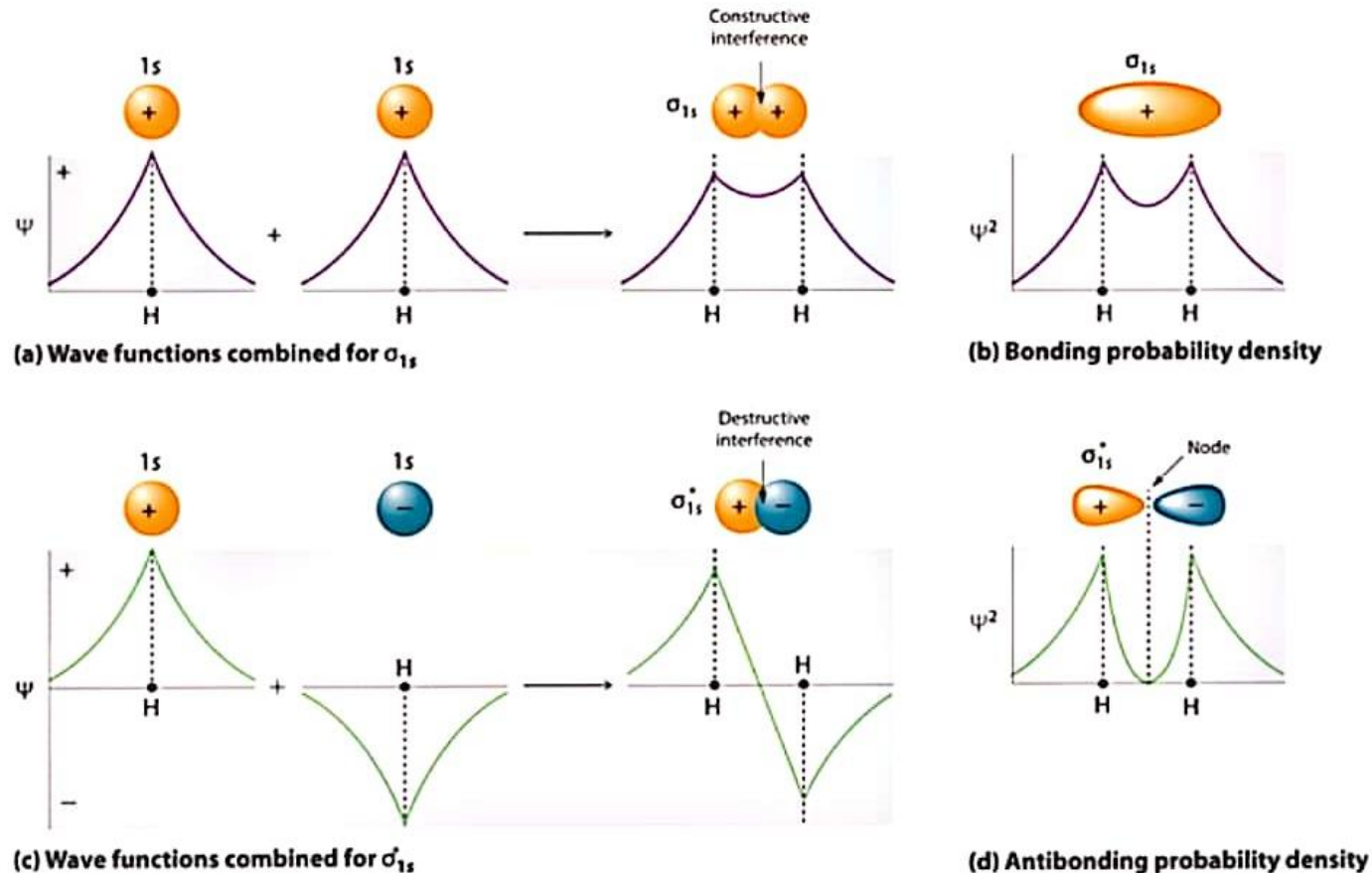
La probabilité de trouver l'atome d'azote dans l'état $|h\rangle$, c'est-à-dire du même côté qu'au début, oscille donc sinusoidalement entre 0 et 1

Cette fréquence d'oscillation donnée par $\frac{A}{2\pi\hbar}$ est appelé « fréquence d'inversion » et vaut expérimentalement 23,87GHz.

Elle a longtemps été utilisée comme cœur d'horloges à ammoniac.

Un mot sur la levée de dégénérescence

Le double puit peut aussi représenter deux électrons autour d'un atome que l'on rapprocherait pour créer une liaison moléculaire. Au lycée on disait que les atomes « mettaient en commun » leur électrons. Mais qu'est ce que cela signifie?



Nous verrons ça la semaine prochaine