

CONTRÔLE DU COURS DE PHYSIQUE QUANTIQUE AVANCÉE (PHY430)

Mardi 21 octobre 2014, durée : 3 heures

Documents autorisés : livre de mécanique quantique de Jean-Louis Basdevant et Jean Dalibard, copies des diapositives, notes personnelles de cours et de PC.

L'exercice sera rédigé sur une copie jaune, le problème sur une copie blanche.

Exercice (sur 4 points) : Etat fondamental de l'atome d'Hélium

L'objectif de cet exercice est de déterminer une valeur approchée de l'énergie du niveau fondamental de l'atome d'hélium ($Z = 2$) à l'aide de la méthode variationnelle. On utilisera pour cela la fonction

$$\psi_\lambda(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\lambda^3}{\pi a_1^3}} \exp\left(-\lambda \frac{r}{a_1}\right)$$

où λ est un paramètre réel positif et $a_1 = \hbar^2/(m_e e^2)$ est le rayon de Bohr. On rappelle que la fonction obtenue dans le cas où $\lambda = 1$ correspond à l'état 1s de l'atome d'hydrogène et on admettra que la fonction $\psi_\lambda(\vec{r})$ est normée pour toute valeur de λ . On donne les intégrales

$$\begin{aligned} \int \psi_\lambda^*(\vec{r}) \frac{-\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m_e} \psi_\lambda(\vec{r}) d^3r &= \lambda^2 E_I \\ \int \frac{e^2}{r} |\psi_\lambda(\vec{r})|^2 d^3r &= 2\lambda E_I \\ \iint \frac{e^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} |\psi_\lambda(\vec{r}_1)|^2 |\psi_\lambda(\vec{r}_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2 &= \frac{5}{4} \lambda E_I \end{aligned}$$

où

$$E_I = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = \frac{\hbar^2}{2m_e a_1^2} = \frac{e^2}{2a_1} = 13.6 \text{ eV}$$

est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène. On numérote 1 et 2 les deux électrons et on décrit l'atome d'hélium à l'aide de l'hamiltonien $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{W} = \hat{H}_0 + \hat{W}$, avec

$$\hat{H}_1 = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_e} - \frac{2e^2}{\hat{r}_1} \quad \hat{H}_2 = \frac{\hat{p}_2^2}{2m_e} - \frac{2e^2}{\hat{r}_2} \quad \hat{W} = \frac{e^2}{\|\hat{r}_1 - \hat{r}_2\|}$$

On utilise comme fonction d'essai l'état $|\Psi_\lambda\rangle = |1: \psi_\lambda\rangle \otimes |2: \psi_\lambda\rangle \otimes |\chi\rangle$ où λ est un paramètre variable et $|\chi\rangle$ décrit l'état de spin des deux électrons.

1. Expliquer pour quelle raison il n'existe qu'un seul choix admissible, que l'on précisera, pour l'état $|\chi\rangle$. On pourra donc omettre cet état dans la suite des calculs et utiliser simplement la partie orbitale de la fonction d'onde, que l'on pourra écrire $\Psi_\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_\lambda(\vec{r}_1)\psi_\lambda(\vec{r}_2)$.

2. Dans un premier temps, on néglige le terme d'interaction \hat{W} entre les deux électrons.

2.1 Montrer que $E(\lambda)$, valeur moyenne de $\hat{H}_0 = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ dans l'état $|\Psi_\lambda\rangle$, est égal à $2(\lambda^2 - 4\lambda)E_I$.

2.2 En déduire la valeur optimale du paramètre λ .

2.3 Exprimer l'énergie optimale à l'aide de E_I .

2.4 Donner une interprétation physique des valeurs obtenues pour λ et pour l'énergie.

3. On prend maintenant en compte l'hamiltonien complet $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$.

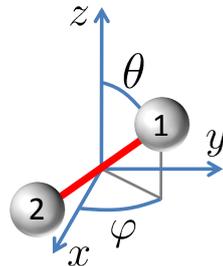
3.1 Calculer l'expression de $E(\lambda)$, valeur moyenne de \hat{H} dans l'état $|\Psi_\lambda\rangle$.

- 3.2** En déduire la valeur optimale du paramètre λ .
- 3.3** Donner une interprétation physique de la valeur numérique obtenue pour λ .
- 3.4** Exprimer l'énergie optimale, d'abord en fonction de E_I puis en eV.
- 3.5** La méthode des perturbations au premier ordre appliquée au même problème (le terme perturbatif étant \hat{W}) donne un niveau fondamental d'énergie égale à -74.8 eV. Sans comparer avec la valeur expérimentale, établir un argument permettant d'affirmer lequel des deux résultats précédents - obtenus par la méthode variationnelle ou par la méthode des perturbations - est le plus proche du résultat exact.

Problème (sur 16 points) : Alignement moléculaire

Un domaine scientifique actuellement très actif est le contrôle de réactions chimiques par laser. Cette approche vise à privilégier certains chemins réactionnels en ajustant les caractéristiques d'une impulsion laser ultra-brève de forme temporelle optimisée pour réaliser des réactions chimiques inaccessibles par les méthodes conventionnelles. L'efficacité d'une réaction chimique dépendant de manière cruciale de l'orientation relative des molécules impliquées, une étape préalable est le contrôle par laser de l'orientation spatiale d'une molécule. Dans ce contexte, on s'intéresse dans ce problème à l'alignement moléculaire par laser d'une molécule de dioxygène.

A l'exception de la toute dernière partie du problème, on ne se préoccupera pas du principe de Pauli, ce qui signifie que les deux noyaux d'oxygène, numérotés 1 et 2, seront supposés discernables. On ne s'intéressera ni à l'état électronique, ni au mouvement du centre de masse de la molécule, qui sera supposé placé à l'origine du repère cartésien utilisé. On s'intéresse donc uniquement au mouvement rotationnel, la molécule étant traitée comme un rotateur rigide de longueur a dont l'état sera entièrement décrit par une fonction d'onde angulaire $Y(\theta, \varphi)$. Comme représenté ci-dessous, les angles θ et φ repèrent en coordonnées sphériques la position du noyau d'oxygène numéroté 1, de coordonnées cartésiennes $x = (a/2) \sin \theta \cos \varphi$, $y = (a/2) \sin \theta \sin \varphi$ et $z = (a/2) \cos \theta$.



1. Modèle du rotateur rigide

- 1.1** Dans le cadre du modèle évoqué dans l'introduction, quelle est la dimension de l'espace de Hilbert associé aux seuls degrés de liberté rotationnels de la molécule ?
- 1.2** Que représente la grandeur $|Y(\theta, \varphi)|^2$?
- 1.3** On développe la fonction d'onde $Y(\theta, \varphi)$ dans la base des harmoniques sphériques $\{Y_{\ell, m}(\theta, \varphi)\}$, que l'on notera également sous la forme $\{|\ell, m\rangle\}$. Rappeler les valeurs possibles pour ℓ et m .
- 1.4** On rappelle que l'hamiltonien du rotateur rigide s'écrit

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{L}^2}{2I} \quad (1)$$

où \hat{L}^2 est le carré de l'observable moment cinétique et I est le moment d'inertie de la molécule (défini pour un mouvement de rotation autour d'un axe perpendiculaire à celui de la molécule). Montrer que $\hat{H}_0|\ell, m\rangle = \hbar\omega_\ell|\ell, m\rangle$, où l'on déterminera l'expression de ω_ℓ .

- 1.5** On considère un état initial $|\psi(0)\rangle$ arbitraire. Exprimer $|\psi(t)\rangle$ dans la base $\{|\ell, m\rangle\}$ à l'aide des ω_ℓ et des coefficients $C_{\ell, m} = \langle \ell, m | \psi(0) \rangle$. *N.B. : dans tous le problème, afin d'alléger*

les notations, on n'explicitera pas les bornes des sommes sur ℓ ou m , étant entendu que les coefficients $C_{\ell,m}$ seront automatiquement nuls dès lors que m sort de l'intervalle autorisé.

1.6 On considère une grandeur physique A associée à l'observable \hat{A} . Donner l'expression de la valeur moyenne de A en fonction du temps, notée $\langle A \rangle(t)$, sachant que le système est placé dans l'état $|\psi(t)\rangle$ considéré ci-dessus. On exprimera le résultat à l'aide des grandeurs $\omega_{\ell'\ell} = \omega_{\ell'} - \omega_{\ell}$.

1.7 En examinant l'expression de $\omega_{\ell'\ell}$, montrer que $\langle A \rangle(t)$ peut se mettre sous la forme d'une série de Fourier

$$\langle A \rangle(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} A_k \exp\left(-ik \frac{2\pi}{T_R} t\right) \quad (2)$$

On ne cherchera pas à expliciter les coefficients de Fourier A_k mais on montrera que $T_R = 2\pi I/\hbar$. Que peut-on dire de $\langle A \rangle(t + T_R)$?

1.8 Montrer que $I = m_O a^2/2$, où m_O est la masse du noyau d'oxygène et a est la distance entre les deux noyaux, puis calculer en picosecondes (ps) la valeur numérique de T_R . On donne $a = 121$ pm, $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34}$ Js, la masse d'un nucléon, $m_n = 1.67 \cdot 10^{-27}$ kg et on suppose que l'isotope utilisé pour l'oxygène est le plus abondant dans la nature, à savoir ^{16}O .

2. Alignement moléculaire

Etant données les coordonnées cartésiennes (x, y, z) du noyau d'oxygène numéroté 1, on introduit la grandeur $Z = z/(a/2) = \cos\theta$. La molécule sera dite parfaitement alignée selon l'axe z si $Z = \pm 1$, soit $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$, et elle sera dite parfaitement anti-alignée si $Z = 0$, soit $\theta = \pi/2$. Ces deux situations extrêmes correspondent respectivement à $Z^2 = 1$ et $Z^2 = 0$. La quantité $Z^2 = \cos^2\theta$ est donc la grandeur physique qui sera utilisée par la suite pour caractériser l'alignement de la molécule.

2.1 On raisonne, uniquement dans cette question, de manière classique et on considère un ensemble de molécules orientées de manière équiprobable dans toutes les directions de l'espace. On effectue une moyenne sur toutes les molécules, notée $\overline{Z^2}$, de la valeur de Z^2 . A l'aide d'un argument de symétrie, montrer que $\overline{Z^2} = 1/3$, ce qui correspondra à une situation où les molécules sont dites non alignées.

Pour toute la suite du problème, on rappelle que les harmoniques sphériques s'écrivent $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = F_{\ell,m}(\theta) \exp(im\varphi)$, où $F_{\ell,m}(\theta)$ est une fonction réelle. On donne en outre l'identité

$$F_{\ell,m}(\theta) \cos\theta = \alpha_{\ell,m} F_{\ell+1,m}(\theta) + \beta_{\ell,m} F_{\ell-1,m}(\theta) \quad (3)$$

où $\alpha_{\ell,m}$ et $\beta_{\ell,m}$ sont des coefficients réels connus dont l'expression explicite en fonction de ℓ et m ne sera pas nécessaire, sauf dans le cas particulier de la question 2.5. On aura naturellement $\beta_{\ell,\ell} = 0$.

2.2 On se propose dans cette question de vérifier l'éq. 3 dans le cas particulier où $m = \ell$. On donne pour cela l'expression de l'opérateur \hat{L}_- en coordonnées sphériques

$$\hat{L}_- = \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \quad (4)$$

et on rappelle que $F_{\ell,\ell}(\theta) \propto \sin^\ell\theta$. En écrivant de deux manières différentes l'action de l'opérateur \hat{L}_- sur l'état $|\ell+1, \ell+1\rangle$, montrer que $Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi) \cos\theta$ est effectivement proportionnel à $Y_{\ell+1,\ell}(\theta, \varphi)$, en accord avec l'éq. 3. On ne cherchera pas à déterminer le coefficient de proportionnalité $\alpha_{\ell,\ell}$.

2.3 On considère l'observable \hat{Z} associée à la grandeur physique $Z = \cos\theta$. A l'aide de l'éq. 3, exprimer dans la base $\{|\ell, m\rangle\}$ l'action de \hat{Z} sur un état $|\ell, m\rangle$ donné.

2.4 Calculer le carré de la norme de $\hat{Z}|\ell, m\rangle$ et en déduire l'expression de $\langle \ell, m | \hat{Z}^2 | \ell, m \rangle$.

2.5 Sachant que $\alpha_{\ell,\ell} = 1/\sqrt{2\ell + 3}$, déterminer la valeur de $\langle Z^2 \rangle$ pour une molécule placée dans l'état associé à $m = \ell$. Interpréter le résultat obtenu dans le cas $m = \ell = 0$ puis dans le cas $m = \ell \gg 1$.

3. Evolution temporelle de l'alignement moléculaire

On suppose dorénavant que le système est placé dans l'état $|\psi(t)\rangle$ introduit en 1.5 et on s'intéresse à l'évolution temporelle de l'alignement de la molécule.

3.1 Exprimer $\hat{Z}|\psi(t)\rangle$ dans la base $\{|\ell, m\rangle\}$.

3.2 En procédant comme en 2.4, déterminer la valeur moyenne de Z^2 , notée $\langle Z^2 \rangle(t)$, que l'on écrira sous la forme

$$\langle Z^2 \rangle(t) = A + \text{Re}B(t) \quad \text{où} \quad B(t) = \sum_{k=1}^{+\infty} B_k \exp\left(-ik \frac{2\pi}{T_R} t\right) \quad (5)$$

On montrera que B_k est nul lorsque k est pair et on exprimera A et B_k à l'aide des coefficients $C_{\ell,m}$, $\alpha_{\ell,m}$ et $\beta_{\ell,m}$.

3.3 Que peut-on dire de $\langle Z^2 \rangle(t + T_R)$?

3.4 Que peut-on dire de $B(t + T_R/2)$?

3.5 ℓ_0 étant un nombre entier fixé, on suppose dans cette question que seules deux valeurs du moment angulaire, associées aux nombres $\ell_0 - 1$ et $\ell_0 + 1$, contribuent à l'état initial $|\psi(0)\rangle$ ($C_{\ell,m} = 0$ si $\ell \neq \ell_0 - 1$ ou $\ell \neq \ell_0 + 1$). Pour quelle valeur k_0 de k le coefficient B_k sera-t-il non nul ? Que peut-on en conclure sur l'évolution temporelle de la fonction $\langle Z^2 \rangle(t)$?

3.6 La Fig. 1 représente un exemple pour lequel les coefficients de Fourier suivent une distribution gaussienne (a) définie par

$$B_k = e^{i\theta} \exp\left(-\frac{(k - k_0)^2}{2\Delta k^2}\right) \quad (6)$$

pour k impair, et $B_k = 0$ pour k pair. On obtient alors un signal transitoire (b) décrit par une porteuse (oscillation rapide) modulée par une enveloppe.

- Quelle est la fréquence de la porteuse ?
- Quel paramètre gouverne la largeur de l'enveloppe ?
- Dans le cas représenté, quelle est d'après vous la valeur de la phase θ ?
- Représenter schématiquement la courbe que l'on obtiendrait pour $\text{Re} B(t)$ en remplaçant cette dernière valeur de θ par $\theta - \pi/2$.

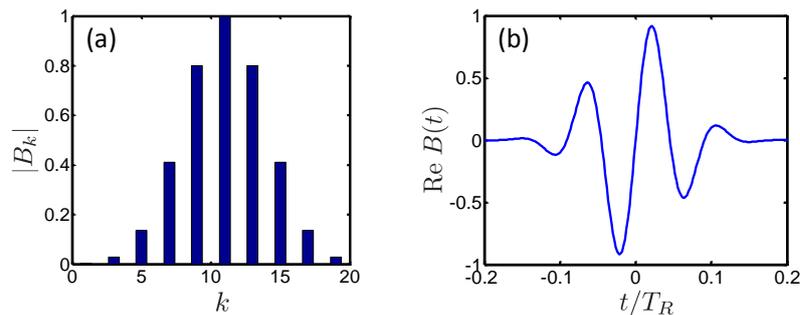


FIGURE 1 – (a) Distribution gaussienne de valeurs de B_k centrée autour de $k_0 = 11$ pour $\Delta k = 3$. (b) Signal transitoire associé $\text{Re}B(t)$ représenté en unités arbitraires au voisinage de $t = 0$.

4. Analyse des données expérimentales

A l'aide d'un laser femtoseconde, on effectue au voisinage de l'instant $t_0 = 0$ un alignement partiel d'un ensemble de molécules. Après cet alignement transitoire, le système évolue librement sous l'action de l'hamiltonien \hat{H}_0 . On mesure ensuite à l'instant t la grandeur $s(t) = \langle Z^2 \rangle - 1/3$ représentée Fig. 2.

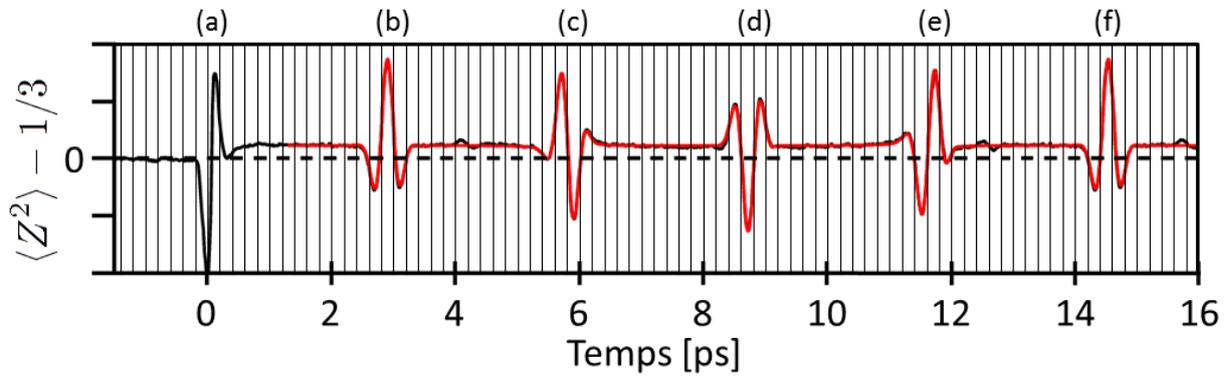


FIGURE 2 – Mesure expérimentale de la grandeur $\langle Z^2 \rangle - 1/3$, reportée en unités arbitraires, pour une assemblée de molécules de dioxygène en phase gazeuse. On n'attachera pas d'importance à la forme particulière du signal autour de $t = 0$, résultant de la présence de l'impulsion laser d'alignement. Adapté à partir de la thèse de Vincent Lorient, préparée à l'Université de Bourgogne sous la direction d'Olivier Faucher et Edouard Hertz (tel.archives-ouvertes.fr/tel-00660050).

- 4.1 La période du signal observé est-elle en accord avec la valeur de T_R calculée plus haut ?
- 4.2 La relation entre les signaux transitoires observés en (c) et (e) est-elle conforme à la théorie ?
- 4.3 En vous inspirant de la question 3.6, discuter qualitativement la forme temporelle du signal transitoire observé en (e). Donner un ordre de grandeur de la valeur de ℓ_0 correspondant au centre de la distribution de moment angulaire et de la phase θ telle que défini en 3.6.
- 4.4 Parmi les six signaux transitoires observés dans les données expérimentales (a-f), lesquels étaient *a priori* attendus dans le cadre de la théorie développée plus haut ?

5. Prise en compte du principe de Pauli

Afin d'interpréter les résultats expérimentaux non élucidés lors de la partie précédente, on prend maintenant en compte la nature indiscernable des deux noyaux d'oxygène. On appliquera donc le principe de Pauli en s'intéressant à l'opérateur d'échange \hat{P}_{12} entre les deux noyaux. A l'exception de la dernière question, on ne prendra pas en compte l'état de spin des noyaux car l'isotope $^{16}_8\text{O}$ a un spin nul. En outre, l'action de l'opérateur \hat{P}_{12} laisse l'état électronique (partie orbitale et de spin) inchangé puisque le potentiel Coulombien produit par les noyaux n'est pas affecté lors de l'échange. On admettra donc que l'échange entre les deux noyaux revient simplement à changer \vec{r} en $-\vec{r}$ dans l'état rotationnel de la molécule, ce qui est donc équivalent à l'action de l'opérateur parité $\hat{\Pi}$. On rappelle que $\hat{\Pi}|\ell, m\rangle = (-1)^\ell|\ell, m\rangle$.

- 5.1 Donner deux arguments permettant d'affirmer que l'isotope utilisé pour le noyau d'oxygène, $^{16}_8\text{O}$, est un boson.
- 5.2 Que peut-on en conclure sur l'effet d'un échange des deux noyaux d'oxygène sur l'état quantique du système ?
- 5.3 Quelles sont les valeurs de ℓ pour lesquelles le coefficient $C_{\ell, m} = \langle \ell, m | \psi \rangle$ peut être non nul ?
- 5.4 La théorie prenant en compte ce nouvel élément est-elle maintenant conforme à l'expérience ?
- 5.5 Pouvez-vous expliquer la forme temporelle des différents signaux transitoires ?
- 5.6 Que donnerait l'expérience si on remplaçait l'un des deux noyaux d'oxygène de la molécule par l'isotope $^{15}_8\text{O}$?
- 5.7 Que donnerait l'expérience si on remplaçait les **deux** noyaux d'oxygène $^{16}_8\text{O}$ par l'isotope $^{15}_8\text{O}$, sachant que le spin de ce dernier isotope est égal à $1/2$. On veillera à prendre en compte l'état de spin nucléaire des deux noyaux dans la description de l'état de la molécule et on admettra que les différents états de spin nucléaire sont équiprobables, ce qui signifie que l'on aura trois fois plus de chance de trouver une molécule dans un état triplet que dans un état singulet.

Corrigé

Exercice

1. D'après le principe de Pauli, l'état quantique des deux électrons – qui sont deux fermions indiscernables – doit être antisymétrique par échange des deux particules. Comme la partie orbitale est symétrique, il est nécessaire que l'état de spin soit antisymétrique. Or dans l'espace de dimension 4 associé à l'état des deux spins $1/2$, seul l'état singulet $|s=0, m=0\rangle = (|+-\rangle - |-+\rangle)/\sqrt{2}$ est antisymétrique. On a donc $|\chi\rangle = |s=0, m=0\rangle = (|+-\rangle - |-+\rangle)/\sqrt{2}$.

2. Cas sans interaction entre les deux électrons

2.1 Comme $\langle\Psi_\lambda|\Psi_\lambda\rangle=1$, on a

$$\begin{aligned} E(\lambda) &= \langle\Psi_\lambda|\hat{H}_1|\Psi_\lambda\rangle + \langle\Psi_\lambda|\hat{H}_2|\Psi_\lambda\rangle \\ &= \langle 1: \psi_\lambda|\hat{H}_1|1: \psi_\lambda\rangle\langle 2: \psi_\lambda|2: \psi_\lambda\rangle + \langle 1: \psi_\lambda|1: \psi_\lambda\rangle\langle 2: \psi_\lambda|\hat{H}_2|2: \psi_\lambda\rangle \\ &= 2\langle\psi_\lambda|\hat{H}_1|\psi_\lambda\rangle = 2(\lambda^2 - 4\lambda)E_I \end{aligned}$$

2.2 En dérivant par rapport à λ , on obtient l'équation $2\lambda - 4 = 0$, soit $\lambda_{\min} = 2$.

2.3 On en déduit $E = -8E_I$.

2.4 Les deux électrons étant indépendant, le problème se ramène à celui d'un électron dans le potentiel Coulombien d'un ion de charge $Z = 2$, ce qui revient à changer e^2 en $2e^2$ dans l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène. On retrouve donc la même fonction d'onde que pour l'hydrogène mais en remplaçant le rayon de Bohr a_1 (proportionnel à $1/e^2$) par $a_1/2$. C'est précisément la fonction d'essai pour $\lambda = 2$. L'énergie d'un électron, proportionnelle à e^4 , est multipliée par 4. L'énergie des deux électrons est donc égale à $-8E_I$. On note que le résultat obtenu par la méthode variationnelle est exact car la fonction propre fait partie de l'espace des fonctions d'essai.

3. Cas de l'hamiltonien complet

3.1 Il faut ajouter $\langle\Psi_\lambda|\hat{W}|\Psi_\lambda\rangle$, soit

$$\langle 1: \psi_\lambda|\langle 2: \psi_\lambda|\hat{W}|1: \psi_\lambda\rangle|2: \psi_\lambda\rangle = \iint \frac{e^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} |\psi_\lambda(\vec{r}_1)|^2 |\psi_\lambda(\vec{r}_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2 = \frac{5}{4}\lambda E_I$$

On en déduit

$$E(\lambda) = \left(2\lambda^2 - 8\lambda + \frac{5}{4}\lambda\right) E_I = \left(2\lambda^2 - \frac{27}{4}\lambda\right) E_I$$

3.2 En dérivant on obtient $4\lambda - 27/4 = 0$ soit $\lambda_{\min} = 27/16 \approx 1.69$.

3.3 La fonction d'onde associée serait celle correspondant à un électron unique évoluant dans le potentiel d'un noyau de charge 1.69. Cette valeur est inférieure à celle du noyau d'hélium car le potentiel est partiellement écranté par le champ moyen (répulsif) créé par l'autre électron.

3.4 On obtient $E = -729E_I/128 = -5.7E_I = -77.5 \text{ eV}$.

3.5 On sait que la méthode variationnelle donne une borne supérieure du résultat exact, qui est donc inférieur à -77.5 eV . Le résultat supérieur obtenu par la méthode perturbative, -74.8 eV , est donc nécessairement moins bon que celui obtenu ici par la méthode variationnelle. *Cette affirmation est confirmée par le résultat expérimental, qui vaut -78.9 eV .*

Problème

1. Modèle du rotateur rigide

1.1 Il y a deux degrés de liberté mais l'espace de Hilbert est de dimension infinie. Les harmoniques sphériques constituent une base hilbertienne de cet espace.

1.2 $|Y(\theta, \varphi)|^2$ est la densité de probabilité d'orientation de l'atome 1 de la molécule selon les angles sphériques θ et φ . Plus précisément, $|Y(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi$ est la probabilité que les deux angles sphériques soient compris dans les intervalles $[\theta, \theta + d\theta]$ et $[\varphi, \varphi + d\varphi]$.

1.3 ℓ peut prendre n'importe quelle valeur dans \mathbb{N} tandis que m est un nombre entier compris entre $-\ell$ et $+\ell$.

1.4 Par définition des harmoniques sphériques, états propres communs de \hat{L}^2 et \hat{L}_z , on a immédiatement $\hat{H}_0|\ell, m\rangle = \hbar\omega_\ell|\ell, m\rangle$ avec $\omega_\ell = \ell(\ell + 1)\hbar/(2I)$.

1.5 On peut décomposer $|\psi(0)\rangle$ dans la base $\{|\ell, m\rangle\}$:

$$|\psi(0)\rangle = \sum_{\ell, m} C_{\ell, m} |\ell, m\rangle$$

On a alors immédiatement

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\ell, m} C_{\ell, m} e^{-i\omega_\ell t} |\ell, m\rangle$$

1.6 On a

$$\langle A \rangle(t) = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \sum_{\ell, m, \ell', m'} C_{\ell, m}^* C_{\ell', m'} \exp(-i\omega_{\ell'} t) \langle \ell, m | \hat{A} | \ell', m' \rangle$$

1.7 Les différences entre fréquences intervenant dans l'expression ci-dessus s'écrivent

$$\omega_{\ell'\ell} = \omega_{\ell'} - \omega_\ell = \frac{\hbar}{2I} (\ell'(\ell' + 1) - \ell(\ell + 1)) = \frac{\hbar}{I} \left(\frac{\ell'(\ell' + 1)}{2} - \frac{\ell(\ell + 1)}{2} \right)$$

Sachant que l'un des deux nombres ℓ ou $\ell + 1$ est nécessairement pair, on en déduit que le produit $\ell(\ell + 1)$ est obligatoirement pair, donc $\ell(\ell + 1)/2$ est entier, de même que $\ell'(\ell' + 1)/2$. $\omega_{\ell'\ell}$ est donc un multiple de \hbar/I qui peut s'écrire $k\hbar/I$ où k est entier. En regroupant les termes associés aux même valeurs de la fréquence, on peut donc écrire

$$\langle A \rangle(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} A_k \exp\left(-i\frac{\hbar}{I}kt\right)$$

Il s'agit de la décomposition en série de Fourier d'une fonction périodique de période $T_R = 2\pi I/\hbar$. On vérifie immédiatement qu'en remplaçant t par $t + T_R$, il apparaît un facteur $\exp(-ik(\hbar/I)T_R) = \exp(-i2\pi k) = 1$.

1.8 On peut négliger les électrons, dont la masse est trois ordres de grandeur inférieure à celle des nucléons. Par ailleurs, la taille des noyaux est très inférieure à a , donc on peut calculer le moment d'inertie en considérant deux masses ponctuelles situées à une distance $a/2$ du centre de gravité, soit $I = 2m_O(a/2)^2 = m_O a^2/2$. L'isotope ^{16}O est constitué de 16 nucléons donc $m_O = 16m_n$ et $T_R = 16\pi m_n a^2/\hbar = 11.7$ ps.

2. Alignement moléculaire

2.1 On peut définir de la même manière les grandeurs $X = x/(a/2)$ et $Y = y/(a/2)$. Le vecteur (X, Y, Z) est un vecteur unitaire car la liaison O_2 a pour longueur a . Donc $X^2 + Y^2 + Z^2 = 1$ et $\overline{X^2} + \overline{Y^2} + \overline{Z^2} = 1$. Pour une assemblée de molécules orientées de manière aléatoire dans toutes les directions de l'espace, les trois axes jouent le même rôle et on a donc $3\overline{Z^2} = 1$ et $\overline{Z^2} = 1/3$.

2.2 On a d'une part $\hat{L}_-|\ell + 1, \ell + 1\rangle \propto |\ell + 1, \ell\rangle$ et d'autre part

$$\begin{aligned} \hat{L}_- Y_{\ell+1, \ell+1}(\theta, \varphi) &\propto \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) e^{i(\ell+1)\varphi} \sin^{\ell+1} \theta \\ &\propto e^{-i\varphi} \left(-(\ell + 1) \cos \theta \sin^\ell \theta + i \frac{\cos \theta}{\sin \theta} i(\ell + 1) \sin^{\ell+1} \theta \right) e^{i(\ell+1)\varphi} \\ &\propto e^{i\ell\varphi} \cos \theta \sin^\ell \theta \\ &\propto \cos \theta Y_{\ell, \ell}(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

En comparant les deux relations, il vient $\cos \theta Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi) \propto Y_{\ell+1,\ell}(\theta, \varphi)$, ce qui redonne bien l'éq. 3 dans le cas $m = \ell$ (après division par $\exp(i\ell\varphi)$).

2.3 En multipliant l'éq. 3 par $\exp(im\varphi)$, on obtient

$$(\cos \theta)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = \alpha_{\ell,m}Y_{\ell+1,m}(\theta, \varphi) + \beta_{\ell,m}Y_{\ell-1,m}(\theta, \varphi)$$

que l'on peut encore écrire

$$\hat{Z}|\ell, m\rangle = \alpha_{\ell,m}|\ell + 1, m\rangle + \beta_{\ell,m}|\ell - 1, m\rangle$$

2.4 On remarque que $\langle Z^2 \rangle = \langle \ell, m | \hat{Z} \hat{Z} | \ell, m \rangle = ||\hat{Z}|\ell, m\rangle||^2$ car \hat{Z} est une observable. En prenant le carré de la norme du vecteur obtenu à la question précédente, on obtient $\langle \ell, m | \hat{Z}^2 | \ell, m \rangle = \alpha_{\ell,m}^2 + \beta_{\ell,m}^2$.

2.5 On a $\langle \ell, \ell | \hat{Z}^2 | \ell, \ell \rangle = \alpha_{\ell,\ell}^2 = 1/(2\ell + 3)$. Dans le cas $m = \ell = 0$, on trouve $\langle Z^2 \rangle = 1/3$, ce qui correspond à une molécule non alignée. Ce n'est pas surprenant car la fonction $Y_{0,0}(\theta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$ est totalement isotrope, ce qui signifie que la molécule est orientée de manière équiprobable dans n'importe quelle direction. A l'inverse, lorsque $m = \ell \gg 1$, on trouve que $\langle Z^2 \rangle$ tend vers zéro, ce qui correspond à une molécule anti-alignée, c'est à dire orientée dans le plan perpendiculaire à z . Ceci est dû à la forme de l'harmonique sphérique en $\sin^\ell \theta$, qui est très fortement concentrée sur l'équateur lorsque $\ell \gg 1$.

3. Evolution temporelle de l'alignement moléculaire

3.1 Appliquons l'opérateur \hat{Z} à l'état

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\ell,m} C_{\ell,m} e^{-i\omega_{\ell}t} |\ell, m\rangle$$

On obtient

$$\begin{aligned} \hat{Z}|\psi(t)\rangle &= \sum_{\ell,m} C_{\ell,m} e^{-i\omega_{\ell}t} (\alpha_{\ell,m}|\ell + 1, m\rangle + \beta_{\ell,m}|\ell - 1, m\rangle) \\ &= \sum_{\ell,m} (C_{\ell-1,m}\alpha_{\ell-1,m}e^{-i\omega_{\ell-1}t} + C_{\ell+1,m}\beta_{\ell+1,m}e^{-i\omega_{\ell+1}t}) |\ell, m\rangle \end{aligned}$$

3.2 On procède comme dans la partie précédente en prenant le carré de la norme du vecteur calculé ci-dessus, ce qui donne

$$\langle Z^2 \rangle = \sum_{\ell,m} \left(|C_{\ell-1,m}|^2 \alpha_{\ell-1,m}^2 + |C_{\ell+1,m}|^2 \beta_{\ell+1,m}^2 + 2\text{Re} C_{\ell-1,m}^* C_{\ell+1,m} \alpha_{\ell-1,m} \beta_{\ell+1,m} e^{-i(\omega_{\ell+1} - \omega_{\ell-1})t} \right)$$

On obtient donc l'expression demandée avec

$$A = \sum_{\ell,m} (|C_{\ell-1,m}|^2 \alpha_{\ell-1,m}^2 + |C_{\ell+1,m}|^2 \beta_{\ell+1,m}^2)$$

et

$$B(t) = \sum_{\ell,m} 2C_{\ell-1,m}^* C_{\ell+1,m} \alpha_{\ell-1,m} \beta_{\ell+1,m} e^{-i(\omega_{\ell+1} - \omega_{\ell-1})t}$$

On a

$$\omega_{\ell+1} - \omega_{\ell-1} = \frac{\hbar}{2I} ((\ell + 1)(\ell + 2) - (\ell - 1)\ell) = \frac{\hbar}{2I} (4\ell + 2) = \frac{2\pi}{T_R} (2\ell + 1)$$

On en conclut que seuls les termes impairs contribuent à la série de Fourier ($B_k = 0$ pour k pair). Pour $k = 2\ell + 1$ impair, on a

$$B_{2\ell+1} = 2 \sum_m C_{\ell-1,m}^* C_{\ell+1,m} \alpha_{\ell-1,m} \beta_{\ell+1,m}$$

3.3 La fonction est périodique de période T_R , comme n'importe quelle autre grandeur physique. Donc si la molécule est alignée (ou anti-alignée) à l'instant t_0 , elle le sera également à l'instant $t_0 + T_R$.

3.4 Au bout d'un intervalle $T_R/2$, $B(t)$ est multiplié par

$$\exp(-i(2\pi/T_R)(2\ell + 1)T_R/2) = \exp(-i\pi) = -1.$$

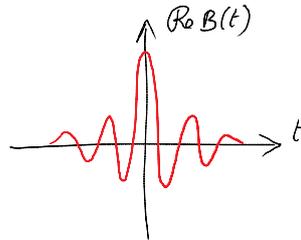
Donc $B(t + T_R/2) = -B(t)$.

3.5 Dans l'expression de B_k il faut que $C_{\ell-1,m}$ et $C_{\ell+1,m}$ soient simultanément non nuls, ce qui impose ici $\ell = \ell_0$ et $k_0 = 2\ell_0 + 1$. On aura alors

$$B(t) = B_{k_0} \exp\left(-ik_0 \frac{2\pi}{T_R} t\right)$$

ce qui signifie que la fonction $\langle Z^2 \rangle$ suivra une évolution sinusoïdale de période $T_R/(2\ell_0 + 1)$.

3.6 La fréquence de la porteuse est k_0/T_R , soit $11/T_R$, ce qui correspond à une période de $T_R/11$, en bon accord avec (b). Le paramètre qui gouverne la durée de l'enveloppe est Δk . Plus Δk est grand, plus l'enveloppe est brève (comme pour tout couple de variables conjuguées par transformée de Fourier, comme par exemple x et p_x). Le signal représenté en (b) est le produit d'une enveloppe par une porteuse en $\sin 2\pi k_0 t/T_R = \text{Re}(i \exp(-i2\pi k_0 t/T_R))$, donc $\theta = \pi/2$. Si on retranche $\pi/2$ à θ , on aura un signal en cosinus, dont le maximum coïncidera avec le sommet de l'enveloppe, comme représenté ci-dessous.



4. Analyse des données expérimentales

4.1 On observe effectivement un signal périodique, la période pouvant par exemple être déterminée par l'intervalle de temps entre les transitoires (b) et (f). On mesure des pics centrés respectivement à 2.9 ps et 14.55 ps, ce qui fait 11.65 ps, en excellent accord avec la valeur théorique de 11.7 ps.

4.2 Les signaux en (c) et (e) sont exactement opposés, en parfait accord avec la relation $B(t + T_R/2) = -B(t)$ établie plus haut.

4.3 Le signal transitoire observé en (e), exactement une période après l'excitation en $t = 0$, a l'allure d'une sinusoïde alternant anti-alignement et alignement, à l'intérieur d'une enveloppe très brève. On en déduit que les composantes de Fourier sont imaginaires pures, et plus précisément que $\theta = \pi/2$ comme dans l'exemple de la question 3.6. La demi-période d'oscillation est de l'ordre de 200 fs, ce qui donne une période de $T = 400$ fs. Celle-ci est égale à $T_R/(2\ell_0 + 1)$, d'où l'on déduit $\ell_0 = (T_R/T - 1)/2 \approx 14$. La brièveté du transitoire indique une distribution de moments angulaires très large autour de cette valeur.

4.4 On s'attendait *a priori* à un signal transitoire en $t = 0$ au moment de l'excitation par le laser, puis à une réplique changée de signe une demi-période plus tard, puis à nouveau à une réplique une période après l'excitation, conformément aux signaux observés respectivement en (a), (c) et (e). Mais rien dans la théorie ne laissait présager les transitoires observés en (b), (d) et (f).

5. Prise en compte du principe de Pauli

5.1 Le spin nucléaire nul et le nombre de nucléons pairs sont deux arguments indiquant qu'il s'agit d'un boson.

5.2 L'état du système doit donc rester inchangé lorsqu'on échange les deux noyaux d'oxygène.

5.3 Les deux noyaux d'oxygène étant diamétralement opposés, leur échange revient à changer \vec{r} en $-\vec{r}$. On doit donc avoir la relation $\hat{\Pi}|\psi\rangle = |\psi\rangle$. Dans la base $|\ell, m\rangle$, cela se traduit par la condition $(-1)^\ell C_{\ell, m} = C_{\ell, m}$, ce qui implique que $C_{\ell, m}$ est nul dès lors que ℓ est impair. On en conclut que seules les valeurs paires de ℓ sont autorisées.

5.4 Si on pose $\ell = 2p$, avec p entier, les fréquences intervenant dans l'expression de $\langle Z^2 \rangle(t)$ s'écrivent maintenant

$$\omega_{\ell+1} - \omega_{\ell-1} = \frac{2\pi}{T_R}(2\ell + 1) = \frac{2\pi}{T_R}(4p + 1)$$

Les seuls coefficients B_k dans la décomposition de Fourier de $B(t)$ doivent donc vérifier $k = 4p+1$. On peut en déduire

$$B(t + T_R/4) = \sum_{p=0}^{+\infty} B_{4p+1} \exp\left(-i(4p+1)\frac{2\pi}{T_R}(t + T_R/4)\right) = -iB(t)$$

On s'attend donc à ce qu'il y ait une remise en phase des différentes composantes de Fourier quatre fois par période, ce qui explique les transitoires supplémentaires observés à $T_R/4$ (b), $3T_R/4$ (d), et $5T_R/4$ (f).

5.5 A chaque quart de période le signal est multiplié par $-i$, ce qui, conformément à ce qui a été vu en 3.6, explique parfaitement le déphasage de $\pi/2$ observé dans les transitoires successifs : sinus, cosinus, - sinus, -cosinus, sinus, etc.

5.6 Si on remplaçait l'un des deux noyaux d'oxygène par un isotope, les deux noyaux deviendraient discernable et la théorie développée à la partie précédente s'appliquerait. On aurait donc disparition des pics (b), (d) et (f), avec en outre une valeur de T_R très légèrement diminuée en raison de la diminution du moment d'inertie liée à la masse plus légère de l'isotope choisi.

5.7 Dans le cas d'une molécule avec deux noyaux de $^{15}_8\text{O}$, il faut à nouveau appliquer le principe de Pauli mais pour des fermions. On doit donc avoir $\hat{\Pi}|\Psi\rangle = -|\Psi\rangle$, en tenant compte à la fois de l'état rotationnel et de l'état de spin. Pour des molécules dans l'état singulet (antisymétrique), il faudra donc que ℓ soit pair, comme plus haut. Pour des molécules dans l'état triplet (symétrique), ℓ devra être impair. On a alors $k = 2\ell + 1 = 4p + 3$ et

$$B(t + T_R/4) = \sum_{p=0}^{+\infty} B_{4p+3} \exp\left(-i(4p+3)\frac{2\pi}{T_R}(t + T_R/4)\right) = iB(t)$$

Les transitoires à $T/4$ et $3T/4$ des molécules dans l'état triplet seront donc en opposition de phase par rapport à ceux des molécules (moins nombreuses) dans l'état singulet. On aura donc une interférence partiellement destructive et les transitoires à $T/4$ et $3T/4$ seront moins intenses que ceux à $T/2$ et T . C'est effectivement ce que l'on observe expérimentalement, comme illustré par la figure ci-dessous (également extraite de la thèse de Vincent Lorient) dans le cas de la molécule d'azote. Il s'agit dans ce cas de bosons de spin 1 - ce qui est un peu différent du cas traité dans cette question même si l'on retrouve encore l'alternance entre des interférences constructives et destructives pour les transitoires successifs en raison du nombre différent d'états de spin symétriques ou antisymétriques.

