

Épreuve partielle

Durée : 3 heures

Les notes de cours, les travaux dirigés et les notes personnelles sont autorisés. Les livres et les documents qui n'ont pas été créés dans le cadre de ce cours ne sont pas autorisés. L'utilisation de téléphones portables et l'accès à internet sont interdits.

L'examen est composé de trois parties indépendantes.

Exercice 1 – Quantum dense coding

Alice et Bob sont reliés par un canal de communication classique, par exemple une fibre optique. Alice souhaite envoyer à Bob un message classique composé de n bits classiques. On rappelle qu'un bit classique prend la valeur 0 ou 1. Le nombre total de messages que Alice peut ainsi envoyer est $N = 2^n$. On suppose maintenant que Alice envoie à Bob un photon unique codé en polarisation dans la base $\{|H\rangle, |V\rangle\}$, ce qui correspond à l'envoi d'un bit quantique, ou "qubit", qui peut prendre les valeurs 0 (correspondant par exemple à la polarisation horizontale H) ou 1 (soit la polarisation verticale V) mais aussi toutes les combinaisons linéaires des états $|H\rangle$ et $|V\rangle$.

- (a) Alice envoie n photons à Bob, qu'elle choisit de polariser arbitrairement. Bob effectue une mesure de chaque photon dans la base $\{|H\rangle, |V\rangle\}$. Quel est le nombre de résultats possibles pour chaque photon ? En déduire le nombre total de messages que Alice peut ainsi envoyer et comparer au cas de la communication classique décrite ci-dessus.

On considère l'état de Bell $|\Psi^-\rangle$ formé par deux photons intriqués 1 et 2 défini par :

$$|\Psi^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|HV\rangle - |VH\rangle) \quad \text{avec} \quad |H\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |V\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

On applique au photon 1 une transformation locale correspondant à un des trois opérateurs de Pauli dont on rappelle les expressions matricielles :

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

- (b) Calculer $(\hat{\sigma}_z)_1 |\Psi^-\rangle$.
 (c) Même question pour $(\hat{\sigma}_x)_1 |\Psi^-\rangle$.
 (d) Même question pour $(\hat{\sigma}_y)_1 |\Psi^-\rangle$.

On exprimera les résultats en fonction des trois autres états de Bell :

$$|\Psi^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|HV\rangle + |VH\rangle), \quad |\Phi^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|HH\rangle + |VV\rangle), \quad |\Phi^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|HH\rangle - |VV\rangle). \quad (3)$$

On rappelle que les quatre états de Bell $\{|\Psi^-\rangle, |\Psi^+\rangle, |\Phi^+\rangle, |\Phi^-\rangle\}$ forment une base orthonormée de l'espace des états des deux photons.

Alice et Bob ont préalablement convenu d'associer les paires de bits classiques 00, 10, 01 et 11 aux quatre états de Bell d'une paire de photons intriqués :

$$00 \leftrightarrow |\Psi^-\rangle, \quad 10 \leftrightarrow |\Psi^+\rangle, \quad 01 \leftrightarrow |\Phi^+\rangle, \quad 11 \leftrightarrow |\Phi^-\rangle.$$

Une source S génère une paire de photons intriqués dans l'état $|\Psi^-\rangle$ dont le photon 1 est envoyé à Alice et le photon 2 à Bob.

- (e) Expliquer comment Alice peut coder les quatre paires de bits classiques à partir d'une transformation locale sur son photon.
- (f) Après cette opération, Alice envoie son photon à Bob via une fibre optique qui les relie. Bob possède alors les deux photons sur lesquels il peut effectuer une mesure double de polarisation. Quelle base de mesure Bob peut-il utiliser pour retrouver les valeurs des deux bits classiques que Alice a codés ?

Cette méthode, appelée “quantum dense coding” ou “superdense coding”, permet à Alice de transférer à Bob deux bits classiques par l'envoi d'un seul qubit.

Exercice 2 – Niveaux d'énergie d'une molécule diatomique

La structure des niveaux d'énergie des molécules diatomiques est compliquée. Cependant, au moins en première approximation, une classification est possible en termes de niveaux d'énergie électroniques, de niveaux vibrationnels et de niveaux rotationnels. Les premiers sont les niveaux d'énergie des électrons dans le champ coulombien des noyaux de la molécule supposés en positions fixes ; les seconds sont dus aux petites oscillations de la distance entre les noyaux et les derniers sont dus à la rotation de la molécule considérée comme un corps rigide. Afin de trouver les énergies des niveaux vibrationnels et rotationnels, nous considérons les deux atomes comme deux points matériels qui interagissent à travers un potentiel $V(x)$ qui, pour un état électronique donné, ne dépend que de la distance x entre les deux noyaux. On suppose que la variation de $V(x)$ suit les deux tracés représentés sur la figure 1.

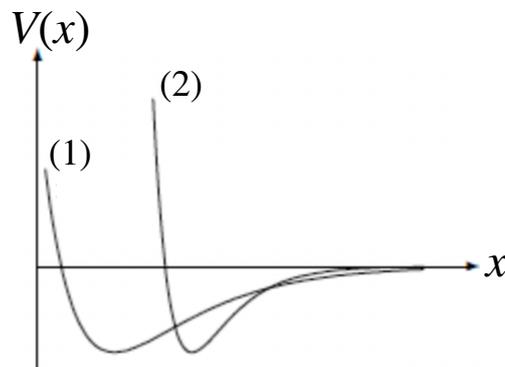


FIGURE 1 – Exemples de potentiel $V(x)$ d'interaction entre les deux noyaux d'une molécule diatomique, en fonction de leur distance x .

Notons μ la masse réduite des deux noyaux. En utilisant les coordonnées sphériques (x, θ, ϕ) où $(\theta; \phi)$ sont les angles selon lesquels l'axe de la molécule diatomique est orientée, la fonction d'onde s'écrit ainsi :

$$\psi_{E,J,M}(x, \theta, \phi) = R_{E,J}(x) Y_{J,M}(\theta, \phi) \quad (4)$$

où J et M sont les nombres quantiques associés à la quantification du moment angulaire, en prenant comme axe de quantification l'axe de la molécule. Le paramètre E désigne la partie de la fonction d'onde correspondant à la configuration électronique dont on ne se souciera pas dans la suite de l'exercice. Comme pour l'équation radiale de l'atome de Schrödinger, on pose

$$u_{E,J}(x) = xR_{E,J}(x). \quad (5)$$

La fonction $u_{E,J}(x)$ vérifie alors une équation de Schrödinger à une dimension :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_{E,J}(x)}{dx^2} + \left[V(x) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu x^2} \right] u_{E,J}(x) = E u_{E,J}(x) \quad (6)$$

dont la solution doit vérifier la condition en $r = 0$:

$$u_{E,J}(x=0) = 0. \quad (7)$$

Les niveaux d'énergie vibrationnels et rotationnels sont déterminés en approximant $V(x)$ par un potentiel harmonique autour de la position d'équilibre en $x = x_0$, soit

$$V(x) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu x^2} \rightarrow V(x_0) + \frac{1}{2} V''(x_0) (x - x_0)^2 + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu x_0^2}. \quad (8)$$

- (a) Indiquer pour lequel des potentiels représentés dans la figure 1 l'approximation consistant à remplacer le terme de potentiel centrifuge par une constante vous paraît la mieux justifiée.
- (b) On étend le domaine de la variable x de $-\infty$ à $+\infty$. Montrer que l'énergie de la molécule prend alors la forme

$$E_{v,J} = E_0 + A v + B J(J+1) \quad (9)$$

où E_0 est une constante, v un entier positif ou nul, et A et B deux paramètres qu'on déterminera.

- (c) Justifier que l'approximation faite sur le domaine de variation de x est légitime pour des valeurs du nombre quantique de vibration v non excessivement grandes et en fonction d'une inégalité entre les paramètres

$$\sqrt{\frac{\hbar^2}{\mu V''(x_0)}} \quad \text{et} \quad x_0^2$$

qua l'on indiquera. Exprimer cette inégalité en terme des constantes A et B de l'Éq. (9).

- (d) Quelle est la dégénérescence du niveau $E_{v,J}$?
- (e) En prenant en compte l'inégalité entre les paramètres A et B obtenue à la question (c), représenter schématiquement la position en énergie des niveaux rotationnels et vibrationnels de la molécule pour $v = 0$; $J = 0, 1, 2, 3, 4$ et $v = 1$; $J = 0, 1, 2, 3, 4$.

Une expérimentatrice mesure le spectre d'absorption de molécules de HCl à l'état gazeux et trouve le résultat de la figure 2. Elle cherche à l'interpréter à partir des calculs ci-dessus.

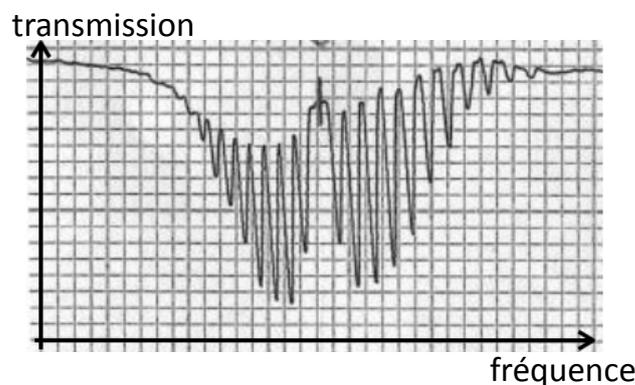


FIGURE 2 – Transmission d'une cellule contenant du gaz HCl, mesurée en éclairant la cellule avec un faisceau de lumière blanche.

Du fait de l'électronégativité de l'atome de chlore, la molécule HCl possède un moment dipolaire électrique permanent μ le long de son axe. Sous l'action du champ électrique d'une onde électromagnétique, la différence de charges entre les deux noyaux se met à osciller par rapport à l'équilibre. Ce qui conduit à une modulation du moment dipolaire électrique :

$$\mu = \mu_0 + \mu'(x_0)(x - x_0) + \dots \quad (10)$$

où μ_0 est le moment dipolaire électrique à l'équilibre. Cette modulation donne lieu à des transitions entre les niveaux vibrationnels de la molécule. L'élément de matrice dipolaire électrique de la transition $v \rightarrow v'$ est donné par

$$\mu_{v \rightarrow v'} = \langle v' | \hat{\mu} | v \rangle = \mu'(x_0) \langle v' | \hat{x} | v \rangle. \quad (11)$$

- (f) Calculer $\mu_{v \rightarrow v}$, $\mu_{v \rightarrow v+1}$ et $\mu_{v \rightarrow v-1}$. Les transitions $v \rightarrow v \pm 2$ sont-elles possibles ?
- (g) On suppose que seuls les niveaux vibrationnels sont en jeu. Quel serait alors le spectre de transition de la molécule en fonction des paramètres A et B ?
- (h) Les transitions vibrationnelles de la molécules sont en réalité accompagnées par des transitions rotationnelles. Justifier en une ligne pourquoi les transitions entre niveaux *rotationnels* obéissent aux règles de sélection $\Delta J = \pm 1$.
- (i) On suppose que la molécule est initialement dans l'état $v = 0$. Les transitions avec $\Delta v = +1$ et $\Delta J = +1$ donnent lieu à la branche P du spectre, tandis que les transitions avec $\Delta v = +1$ et $\Delta J = -1$ donnent lieu à la branche R . Exprimer les fréquences de transition $\nu^P(J)$ et $\nu^R(J)$ en fonction des paramètres A et B .
- (j) Interpréter qualitativement le spectre de la figure 2.

Des mesures précises du spectre donnent $A = 2907 \text{ cm}^{-1}$ et $B = 20.8 \text{ cm}^{-1}$. La masse atomique de Cl est de 35 a.m.u. On rappelle que $E[\text{eV}] = 1.24 \times 10^{-4} E[\text{cm}^{-1}]$ et $M[\text{a.m.u.}] = 1.66 \times 10^{-27} M[\text{kg}]$.

- (k) Exprimer la distance x_0 de la molécule à l'équilibre à partir des valeurs des paramètres A et B . Faire l'application numérique.
- (l) Dans son niveau fondamental, un oscillateur harmonique quantique de masse μ et de fréquence ω possède des fluctuations de point-zéro dont l'écart-type pour la position est donné par

$$(\Delta x)_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}.$$

Exprimer en fonction des paramètres x_0 , A et B cet écart-type pour l'état fondamental de la vibration de la molécule. Faire l'application numérique.

Exercice 3 – Absorption à deux photons

Nous avons abordé en cours le cas d'un atome décrit par une fonction d'onde $|\psi(t)\rangle$ et un hamiltonien composé de deux termes :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (12)$$

où \hat{H}_0 est le hamiltonien de l'atome, d'énergies propres E_n et d'états propres $|\phi_n\rangle$ avec

$$\hat{H}_0|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad (13)$$

et où $\hat{V}(t)$ est un terme de couplage entre niveaux qui dépend du temps. Le couplage que nous considérons ici correspond à l'interaction entre l'atome et une onde électromagnétique dont le champ électrique est écrit :

$$\vec{E}(t) = \mathcal{E}\vec{e}_x \cos \omega t \quad (14)$$

où \mathcal{E} est l'amplitude du champ électrique, supposée réelle. À l'approximation dipolaire électrique, le couplage s'écrit

$$\hat{V}(t) = -\hat{d} \cdot \vec{E}(t) \text{ avec } \hat{d} = -e\hat{r} \quad (15)$$

soit :

$$\hat{V}(t) = e\hat{x}\mathcal{E} \cos \omega t. \quad (16)$$

Rappelons les premières étapes du traitement perturbatif. Nous commençons par écrire la fonction d'onde en représentation d'interaction dans la base des états $\{|\phi_n\rangle\}$:

$$|\psi(\vec{r}, t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |\phi_n\rangle \quad (17)$$

que nous reportons dans l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d|\psi(\vec{r}, t)\rangle}{dt} = [\hat{H}_0 + \hat{V}(t)] |\psi(\vec{r}, t)\rangle. \quad (18)$$

Ce qui conduit à l'équation d'évolution des coefficients $c_n(t)$:

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} e^{-iE_n t/\hbar} |\phi_n\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} \hat{V}(t) |\phi_n\rangle. \quad (19)$$

La projection de cette équation sur l'état $|\phi_k\rangle$ conduit à un système d'équations différentielles couplées du premier ordre qui relie les coefficients c_k entre eux :

$$\frac{dc_k(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n c_n(t) e^{i\omega_{kn}t} V_{kn}(t) \quad (20)$$

avec

$$V_{kn}(t) = \langle \phi_k | \hat{V}(t) | \phi_n \rangle, \quad \omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar}. \quad (21)$$

Le traitement perturbatif consiste à remplacer $\hat{V}(t)$ par $\lambda \hat{V}(t)$ où le paramètre sans dimension λ est un nombre réel qui pourra ensuite être pris égal à 1. Ce paramètre conduit à rechercher les coefficients $c_k(t)$ sous la forme d'un développement en puissances de λ :

$$c_k(t) = c_k^{(0)}(t) + \lambda c_k^{(1)}(t) + \lambda^2 c_k^{(2)}(t) + \dots \quad (22)$$

En reportant l'expression (22) dans l'Éq. (20) puis en identifiant les termes en puissances de λ , on obtient une relation de récurrence entre les ordres successifs du développement :

$$\frac{dc_k^{(p+1)}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n c_n^{(p)}(t) V_{kn}(t) e^{i\omega_{kn}t}. \quad (23)$$

On suppose que l'atome est à l'instant $t = 0$ dans son niveau fondamental (g) de sorte que à l'ordre zéro, $c_g^{(0)}(t) = c_g^{(0)}(0) = 1$ et $c_m^{(0)}(t) = c_m^{(0)}(0) = 0$ pour tous les niveaux excités $m \neq g$.

- (a) On considère un niveau $m \neq g$. Écrire l'équation donnant

$$\frac{dc_m^{(1)}}{dt} \quad (24)$$

en fonction de l'élément de matrice $d_{mg} = \langle \phi_m | e\hat{x} | \phi_g \rangle$ pour la polarisation selon x du champ électrique et de la fréquence de Bohr ω_{mg} .

- (b) Comment pourrait-on calculer l'élément de matrice d_{mg} à partir des fonctions d'onde en représentation position $\phi_g(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \phi_g \rangle$ et $\phi_m(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \phi_m \rangle$?
 (c) On suppose que $|\omega_{mg} + \omega| \gg |\omega_{mg} - \omega|$. Justifier que la dépendance temporelle de l'Éq. (24) se réduit à

$$\frac{dc_m^{(1)}}{dt} \propto e^{i(\omega_{mg}-\omega)t} \quad (25)$$

et en déduire $c_m^{(1)}(t)$.

On s'intéresse maintenant à l'ordre deux des perturbations, en considérant le couplage des niveaux intermédiaires m vers un niveau n d'énergie supérieure, soit :

$$\frac{dc_n^{(2)}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_m c_m^{(1)}(t) V_{nm}(t) e^{-i\omega_{mn}t}. \quad (26)$$

- (d) Écrire l'équation donnant

$$\frac{dc_n^{(2)}}{dt} \quad (27)$$

en fonction des éléments de matrice $d_{mg} = \langle \phi_m | e\hat{x} | \phi_g \rangle$ et $d_{nm} = \langle \phi_n | e\hat{x} | \phi_m \rangle$ et des fréquences de Bohr ω_{mg} , ω_{nm} et ω_{ng} pour respectivement les transitions $g \rightarrow m$, $m \rightarrow n$ et $g \rightarrow n$.

- (e) On suppose que $|\omega_{nm} - \omega| \gg |\omega_{ng} - \omega|$ qui correspond à la condition de résonance à deux photons $\omega \approx \omega_{ng}$ pour la transition $g \rightarrow n$. Justifier que la dépendance temporelle de l'Éq. (27) se réduit

$$\frac{dc_n^{(2)}}{dt} \propto e^{i(\omega_{ng}-2\omega)t} \quad (28)$$

- (f) Par intégration de cette équation, calculer $c_n^{(2)}(t)$.
 (g) En déduire la probabilité $\mathcal{P}_n^{(2)}(t)$ que l'atome se trouve dans l'état ϕ_n à l'instant t .

Questions bonus

- (h) On suppose que les niveaux n forment un continuum d'énergie de densité d'états $\rho(\omega_{nm})$. En supposant que les éléments de matrice de couplage d_{nm} sont constants pour tous ces états n , montrer que

$$\mathcal{P}_n^{(2)}(t) \propto \left| \sum_m \frac{d_{mg}d_{nm}\mathcal{E}^2}{\hbar^2(\omega_{mg}-\omega)} \right|^2 \times t \times \rho(\omega_{ng}=2\omega) \times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx \quad (29)$$

où on explicitera le changement de variable qui fait passer ω_{ng} à x .

Puisque $\int_{-\infty}^{+\infty} (\sin x)^2 / (x^2) dx = \pi$, on admettra pour la suite de l'exercice que

$$\mathcal{P}_n^{(2)}(t) = \left| \sum_m \frac{d_{mg}d_{nm}\mathcal{E}^2}{\hbar^2(\omega_{mg}-\omega)} \right|^2 \times t \times \rho(\omega_{ng}=2\omega) \quad (30)$$

- (i) En déduire qu'il existe un *taux de transition* à deux photons R_2 que l'on exprimera à partir de l'Éq. (30). Préciser l'unité de R_2 .
- (j) On introduit le flux de photons Π_{phot} de l'onde électromagnétique, c'est-à-dire le nombre de photons traversant une surface unité par unité de temps. Ce paramètre est relié à l'amplitude \mathcal{E} du champ électrique par la relation :

$$\Pi_{\text{phot}} = \frac{\varepsilon_0 c}{2\hbar\omega} \mathcal{E}^2 \quad (31)$$

Montrer que le taux de transition peut s'écrire sous la forme

$$R = \sigma_2 \times \Pi_{\text{phot}}^2 \quad (32)$$

et donner l'expression du paramètre σ_2 .

- (k) Ce phénomène d'absorption à deux photons existe pour des molécules de colorant en solution. Évaluer l'ordre de grandeur de σ_2 en fonction des paramètres suivants :
- dipôles de transition atomiques $d_{mg} \approx d_{mm} \approx 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$;
 - une seule transition impliquée pour le niveau relais m avec $|\omega_{mg} - \omega| \approx \omega$;
 - permittivité du vide $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 9 \times 10^9 \text{ J} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}^2$;
 - constante de Planck $\hbar = 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$;
 - vitesse de la lumière $c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

On suppose que la densité d'états à la résonance $\omega_{ng} = 2\omega$ est déterminée par la largeur Γ du niveau n , soit $\rho(\omega_{ng}) = 1/(2\pi\Gamma)$ avec $\Gamma \approx 2\pi \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

Donner la valeur numérique de σ_2 exprimée en $\text{cm}^4 \cdot \text{s}$.

- (l) Certains types de molécules peuvent avoir des absorptions à deux photons "géantes", comme la molécule représentée sur la figure 3 pour laquelle $\sigma_2 \approx 10^{-46} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$. Proposer une explication physique pour cette exaltation.

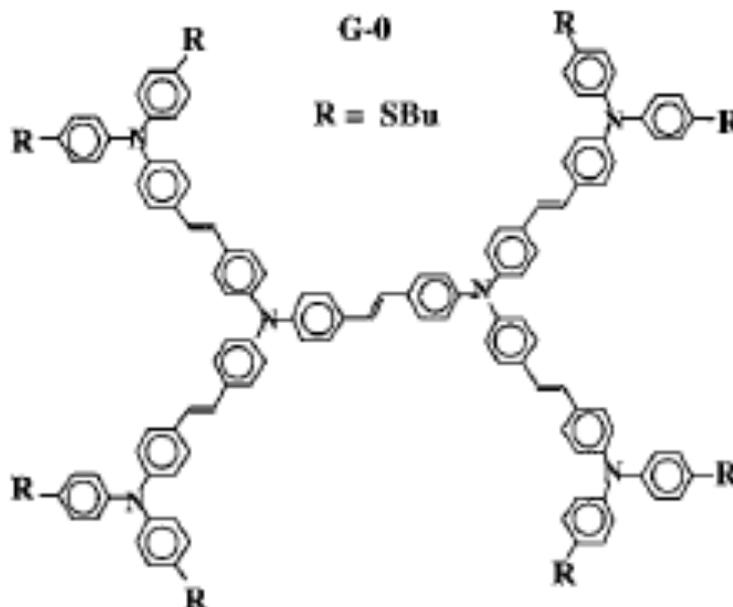


FIGURE 3 – Molécule de dendrimère ayant une absorption à deux photons géante. Extrait de M. Drobizhev, A.. Karotki, A. Rebane, and C. W. Spangler, "Dendrimer molecules with record large two-photon absorption cross section", *Opt. Lett.* **26**, 1081 (2001).

- (m) La figure 4 montre l'absorption dans une cuve contenant une solution de molécules de colorant (fluorescéine) pour des impulsions laser focalisées à l'intérieur de la cuve. Lorsque les molécules sont portées dans le niveau excité par absorption à un photon (figure (a) à gauche) ou à deux photons (figure (b) à gauche), elles reviennent au niveau fondamental en émettant de la lumière de fluorescence qui est détectée par collection sur le côté de la cuve. On voit que l'absorption à deux photons se produit uniquement sur un petit volume autour du point de focalisation du faisceau. Proposer une explication de ces observations.

L'absorption à deux photons est aujourd'hui une technique essentielle en biophotonique car elle permet d'imager en profondeur les tissus et même les animaux vivants.

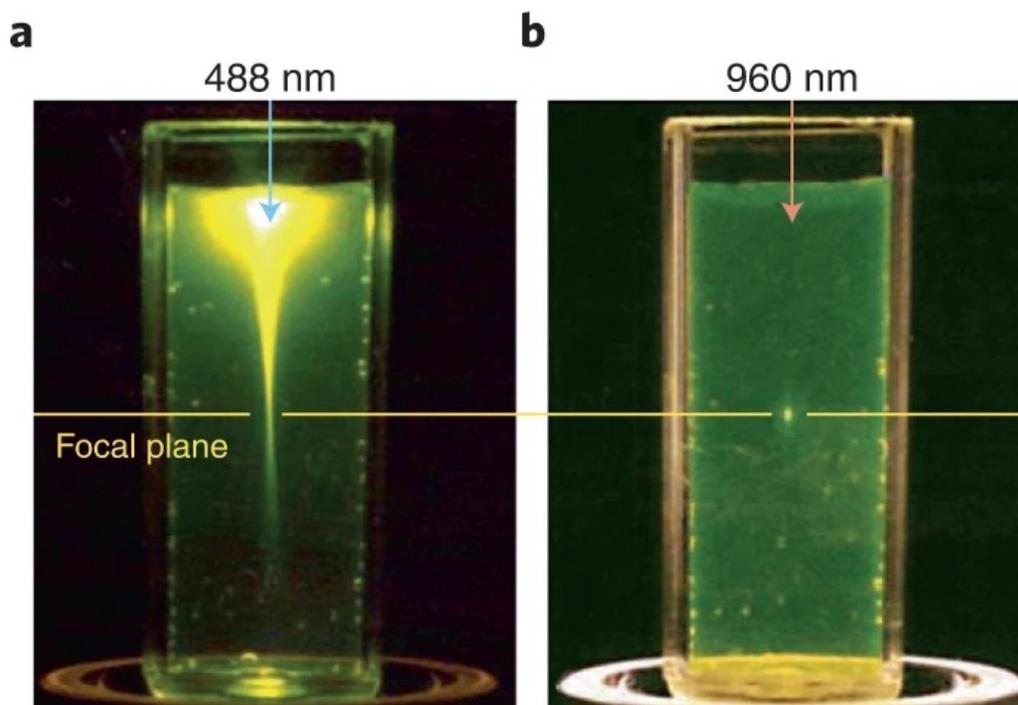


FIGURE 4 – Localisation de l'excitation par absorption à deux photons. (a) Excitation à un photon de molécules de fluorescéine en solution par des impulsions focalisées à la longueur d'onde de 488 nm. (b) Excitation à deux photons à l'aide d'impulsions femtosecondes focalisées à la longueur d'onde de 960 nm.. Extrait de W. R. Zipfel, R. M. Williams, and W. W. Webb, “Nonlinear magic : multiphoton microscopy in the biosciences”, *Nature biotechnology* **21**, 1369 (2003).

— Fin de l'épreuve —