

④ Quelques problèmes pouvant être posés à propos des isomères optiques

a- Description du système étudié

- Une molécule est dite chirale si elle n'est pas superposable à son image dans une miroir.
- Exemple : molécule pyramidale formée de 3 atomes différents A B C dans un plan et d'un atome D au dessus de A B C.
- 2 molécules chirales, images l'une de l'autre dans 1 miroir, sont appelées isomères optiques (ou encore énantiomères). Une cellule ne contenant qu'un isomère et pas l'autre fait tourner dans un certain sens la polarisation d'un faisceau lumineux polarisé linéairement qui traverse cette cellule. Si la cellule est remplie de l'autre isomère, le plan de polarisation tourne dans l'autre sens. Ce phénomène physique est appelé activité optique.

b- Description quantique

Reprendons l'exemple de la molécule pyramidale ABCD donné plus haut. Soit  $x$  la côte de D par rapport au plan ABC. L'énergie potentielle en fonction de  $x$  a l'allure représentée sur la figure 1 a

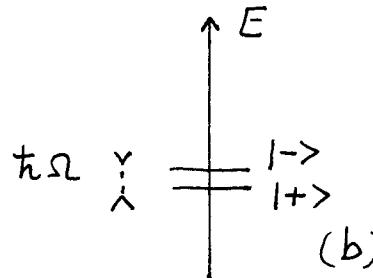
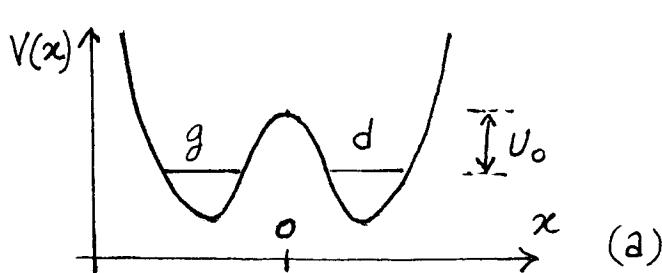


Fig. 1

La courbe est symétrique par rapport à  $x=0$  et présente 2 minima. Les états liés dans chaque puits correspondent aux configurations des 2 isomères. Nous appellerons ces 2 états  $g$  et  $d$ .

La barrière de potentiel séparant les 2 états a pour hauteur  $U_0$  (énergie d'activation). Par effet tunnel, l'atome D peut passer de l'état  $g$  à l'état  $d$ . Il s'ensuit que les 2 états propres de l'hamiltonien de la molécule ne sont pas les états  $d$  et  $g$  mais les états  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$ .

$$| \pm \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [ | g \rangle \pm | d \rangle ] \quad (9.1)$$

séparés par une énergie  $\hbar\omega$ .  $\omega$  est la fréquence angulaire de l'oscillation de Rabi d'une molécule partant à l'instant  $t=0$  de l'état  $d$  ou  $g$  et oscillant entre cet état et l'autre.

Notons enfin que la dégénérescence parfaite des états  $d$  et  $g$  est une conséquence de l'invariance de l'hamiltonien  $H$  par reflexion (conservation de la parité). C'est pour la même raison que les états propres (9.1) de  $H$  sont des états propres de l'opérateur parité.

## b- Origine de la stabilité des isomères optiques. Réponse de Hund

- Les états  $g$  et  $d$  n'étant pas des états propres de  $H$  ne sont pas des états stationnaires. Pourquoi observe-t-on alors des isomères optiques, c'est à dire des molécules dans l'état  $g$  ou  $d$ ? La réponse donnée par Hund à ce problème, qui il appelait le "paradoxe des isomères optiques" (référence (1)), est basée sur la longueur des temps d'effet tunnel. Pour une grosse molécule, ces temps  $2\pi/\gamma$  sont astronomiquement longs et  $g$  et  $d$  peuvent être considérés comme pratiquement stationnaires.
- Pour expliquer pourquoi le monde vivant ne contient que des molécules d'une certaine chiralité, on peut invoquer des fluctuations favorisant un type de molécule au moment de l'apparition de la vie. Comme les réactions biologiques sont stéréospécifiques (sensibles à la forme des molécules), seul ce type de molécule est ensuite synthétisé par les organismes vivants, leur transformation spontanée (par effet tunnel) en l'autre isomère demandant un temps astronomiquement long, et pourtant par suite être négligé.

## c- Insuffisances de la réponse précédente. Quelques autres questions

- (i) L'effet tunnel varie très vite avec la taille de la molécule. La référence (2) mentionne des calculs prévoyant la possibilité d'obtenir, avec des molécules intermédiaires, des temps  $2\pi/\gamma$  d'effet tunnel variant entre  $10^{-6}$  sec. et quelques jours. La même référence propose des expériences où l'on essaierait d'observer des "battements quantiques" sur l'activité optique. A  $t=0$ , on prépare un échantillon d'un isomère donné. L'oscillation de Rabi entre cet isomère et l'autre produirait une modulation à la fréquence  $\Omega$  de la rotation du plan de polarisation.
- (ii) Nous avons mentionné plus haut que la dégénérescence entre les états  $g$  et  $d$  n'est pas parfaite que si la parité est conservée. Que se passe-t-il si l'on tient compte des interactions électrofaibles qui violent la parité? La référence (2) contient une estimation de la levée de dégénérescence  $\hbar\delta$  entre les états  $g$  et  $d$  due à de telles interactions violentant la parité. En présence de  $\hbar\delta$ , l'oscillation de Rabi due à l'effet tunnel n'est plus complète : le spin fictif associé au système à 2 états  $\{g, d\}$  partant de la direction positive de  $Oz$ , précesser autour d'un champ magnétique qui n'est plus orienté suivant  $Ox$  mais qui fait avec  $Oz$  un angle  $\theta$  tel que  $\tan \theta = 12/81$ . La fréquence de précession est également plus rapide (à la fréquence  $\sqrt{\omega^2 + \Omega^2}$  au lieu de  $\Omega$ ). Si  $|\delta| \gg \Omega$ , les états propres de  $H$  deviennent très proches des états  $g$  et  $d$ . La référence (2) pose plusieurs questions intéressantes. Pourrait-on détecter des effets de violation de la parité sur des battlements quantiques de l'activité optique? les interactions électrofaibles jouent-elles un rôle dans la stabilité des isomères optiques?

### (iii) Effet des collisions.

- A haute température, les chocs avec les molécules du milieu environnant peuvent faire franchir à l'isomère la barrière de potentiel de la figure 1 et le transformer en l'autre isomère. Un tel phénomène est appelé racémisation thermique, car il

1X-3

transforme un milieu optiquement actif en un milieu racémique contenant en proportions égales les 2 isomères. L'efficacité d'un tel processus varie en  $\exp(-U_0/k_B T)$ . Il suffit d'abaisser la température pour le bloquer. Ainsi, avec  $U_0 = 1 \text{ eV}$  et  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\exp(-U_0/k_B T) \approx 10^{-17}$ .

- A basse température, les collisions ne peuvent plus transférer de molécule de l'état g à l'état d. Dans la base  $\{|g\rangle, |d\rangle\}$ , ces collisions ne sont plus de type T, mais de type T<sub>2</sub>. Comment l'oscillation de Rabi due à l'effet tunnel est-elle modifiée par de telles collisions ? C'est ce point que nous allons aborder maintenant.

## ⑤ Modification par les collisions à basse température de l'oscillation de Rabi entre les états droit et gauche.

### a. Équation pilote

#### Effet des collisions

- Chaque collision est supposée durer un temps suffisamment court pour qu'on puisse négliger tout effet tunnel pendant ce temps de collision.

- Dans l'état initial  $|\Psi_i\rangle$  (avant la collision), la molécule chirale (cible) est supposée dans une superposition linéaire des états g et d, la molécule projectile dans un état  $|\vec{k}\rangle$ , d'impulsion  $\hbar \vec{k}$

$$|\Psi_i\rangle = (c_g|g\rangle + c_d|d\rangle) \otimes |\vec{k}\rangle \quad (9.2)$$

Suivant que la molécule cible est dans l'état  $|g\rangle$  ou  $|d\rangle$ , l'état du projectile est transformé en  $S_g|\vec{k}\rangle$  ou  $S_d|\vec{k}\rangle$ , où  $S_g$  (resp.  $S_d$ ) sont les matrices S de collision pour une molécule dans l'état g (resp. d). La molécule cible, quant à elle, ne change pas d'état, puisque la collision ne lui fournit pas l'énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel de la figure 1. L'état final (après la collision) des 2 molécules est donc

$$|\Psi_f\rangle = c_g|g\rangle \otimes |\chi_g\rangle + c_d|d\rangle \otimes |\chi_d\rangle \quad (9.3)$$

où

$$|\chi_g\rangle = S_g|\vec{k}\rangle \quad |\chi_d\rangle = S_d|\vec{k}\rangle \quad (9.4)$$

- Si l'on suppose que la molécule projectile, qui vient de subir une collision avec la particule cible, ne subira plus d'autre collision avec la particule cible (cette particule cible subira bien sûr d'autres collisions par la suite, mais avec d'autres particules projectiles), on peut renoncer aux corrélations apparemment entre la molécule cible et la molécule projectile après la collision, et décrire l'état de la molécule cible après la collision par la trace sur la molécule projectile de  $|\Psi_f\rangle\langle\Psi_f|$ . On trouve ainsi que la cohérence quantique entre  $|g\rangle$  et  $|d\rangle$ , qui vaut  $c_g c_d^*$  avant la collision, devient après la collision  $c_g c_d^* \text{Tr } |\chi_g\rangle\langle\chi_d| = c_g c_d^* \langle\chi_d|\chi_g\rangle$

$$c_g c_d^* \rightarrow c_g c_d^* \langle\chi_d|\chi_g\rangle \quad (9.5)$$

- A cause de l'unitarité des matrices  $S$  et de l'inégalité de Schwarz,  $| \langle X_d | X_g \rangle | \leq 1$ . La cohérence quantique entre  $g$  et  $d$  est donc réduite au cours d'une collision. En particulier, si la longueur d'onde de de Broglie des particules projectiles est petite devant la distance entre les 2 minima de potentiel de la figure 1, les états  $X_d$  et  $X_g$  qui sont localisés autour de ces 2 minima ont un recouvrement nul, et une seule collision suffit à détruire la cohérence entre  $g$  et  $d$ . Autrement, la cohérence est réduite par un facteur  $\langle X_d | X_g \rangle$ . Il suffit alors de sommer sur toutes les collisions pouvant se produire pendant le temps  $t$  pour montrer que  $P_{gd}$  évolue suivant l'équation

$$\left( \frac{d}{dt} P_{gd} \right)_{\text{coll}} = - \gamma_c P_{gd} \quad (9.6)$$

où  $\gamma_c$  est un paramètre exprimable en fonction des matrices  $S$  de collision, de la densité et de la vitesse des particules projectiles (calcul analogue à celui du cours IV du cours 88-89). Comme les collisions ne font pas passer de  $g$  à  $d$ , on a

$$\left( \frac{d}{dt} P_{gg} \right)_{\text{coll}} = 0 \quad \left( \frac{d}{dt} P_{dd} \right)_{\text{coll}} = 0 \quad (9.7)$$

### Effet tunnel

L'évolution de l'opérateur densité de la molécule chirale sous l'effet du seul effet tunnel est décrite par l'équation

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i\hbar}{2} [H_T, \rho] \quad (9.8)$$

où l'hamiltonien tunnel  $H_T$  s'écrit dans la base  $\{|g\rangle, |d\rangle\}$

$$H_T = \frac{\hbar\omega}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (9.9)$$

Les états propres de  $H_T$  sont bien les états (9.1), séparés par  $\hbar\omega$ .

### Approximation des vitesses de variations indépendantes

- L'évolution globale de  $\rho$  s'obtient en ajoutant indépendamment l'effet des collisions et celui de  $H_T$ , ce qui donne

$$\frac{d}{dt} \rho = \frac{i}{\hbar} [H_T, \rho] + \left( \frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{coll}} \quad (9.10)$$

- En explicitant ces équations dans la base  $\{|g\rangle, |d\rangle\}$ , on obtient

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} P_{gg} = -i \frac{\omega}{2} (P_{dg} - P_{gd}) \\ \frac{d}{dt} P_{dd} = -i \frac{\omega}{2} (P_{gd} - P_{dg}) \end{array} \right. \quad (9.11.a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} P_{gd} = -i \frac{\omega}{2} (P_{dd} - P_{gg}) - \gamma_c P_{gd} \\ \frac{d}{dt} P_{dg} = i \frac{\omega}{2} (P_{dd} - P_{gg}) - \gamma_c P_{dg} \end{array} \right. \quad (9.11.b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} P_{gd} = -i \frac{\omega}{2} (P_{dd} - P_{gg}) - \gamma_c P_{gd} \\ \frac{d}{dt} P_{dg} = i \frac{\omega}{2} (P_{dd} - P_{gg}) - \gamma_c P_{dg} \end{array} \right. \quad (9.11.c)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} P_{gd} = -i \frac{\omega}{2} (P_{dd} - P_{gg}) - \gamma_c P_{gd} \\ \frac{d}{dt} P_{dg} = i \frac{\omega}{2} (P_{dd} - P_{gg}) - \gamma_c P_{dg} \end{array} \right. \quad (9.11.d)$$

Notons qu'on s'intéresse uniquement aux degrés de liberté internes de la molécule.

- On vérifie aisement sur (9.11.a) et (9.11.b) que

$$\frac{d}{dt} (P_{gg} + P_{dd}) = 0 \quad (9.12)$$

Si l'on utilise les nouvelles variables

$$\begin{cases} u = P_{gd} + P_{dg} \\ v = i(P_{gd} - P_{dg}) \\ w = P_{gg} - P_{dd} \end{cases} \quad \begin{array}{l} (9.13.a) \\ (9.13.b) \\ (9.13.c) \end{array}$$

le système (9.11) devient

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} u = -\gamma_c u \\ \frac{d}{dt} v = -\gamma_c v - \Omega w \\ \frac{d}{dt} w = +\Omega v \end{cases} \quad \begin{array}{l} (9.14.a) \\ (9.14.b) \\ (9.14.c) \end{array}$$

### b- Etude des divers régimes

- Le problème que nous étudions est le suivant. A  $t=0$ , la molécule est dans l'état  $|g\rangle$ :  $P_{gg}=1$ ,  $P_{dd}=0$ ,  $P_{gd}=0$ ,  $P_{dg}=0$ . Quelle est la probabilité de trouver à l'instant  $t$  la molécule dans l'état  $d$ .

Comme seul  $w \neq 0$  à  $t=0$  et que  $w$  et  $u$  ne sont pas couplés (voir les équations (9.14)), il suffit, pour étudier l'évolution du système, de considérer les seules équations (9.14.b) et (9.14.c). Les constantes de temps apparaissant dans l'évolution du système sont donc les inverses des valeurs propres de la matrice  $2 \times 2$

$$\begin{pmatrix} -\gamma_c & -\Omega \\ +\Omega & 0 \end{pmatrix} \quad (9.15)$$

valeurs propres qui sont égales à

$$\frac{-\gamma_c \pm \sqrt{\gamma_c^2 - 4\Omega^2}}{2} \quad (9.16)$$

Limite  $\gamma_c \ll \Omega$  (effet des collisions faible devant celui de l'effet tunnel)

Les 2 racines (9.16) sont alors à peu près égales à

$$\pm i\Omega - \frac{\gamma_c}{2} \quad (9.17)$$

L'évolution de la molécule est une oscillation de Rabi amortie avec un temps  $\gamma_c/2$ .

Limite  $\gamma_c \gg \Omega$  (effet des collisions grand devant celui de l'effet tunnel)

Les 2 racines (9.16) sont alors réelles et valent

$$\begin{cases} -\gamma_c \\ -\Omega^2/\gamma_c \end{cases} \quad \begin{array}{l} (9.18.a) \\ (9.18.b) \end{array}$$

L'une ( $-\Omega^2/2\gamma_c$ ) a un module beaucoup plus petit que l'autre ( $-\gamma_c/2$ ).

### c- Interprétation en termes de temps de transition à la limite $\Omega \ll \gamma_c$

- Après un régime transitoire durant un temps de l'ordre de  $\gamma_c^{-1}$ , les éléments de matrice de  $P$  évoluent avec une constante de temps longue (inverse de  $\Omega^2/2\gamma_c$ ).

- Dans l'équation (9.11.c), on peut alors négliger  $dP_{gd}/dt$ , qui

est de l'ordre de  $P_{gd} \Omega^2 / 2\gamma_c$ , devant  $\gamma_c P_{gd}$ , ce qui donne alors une équation permettant de reexprimer  $P_{gd}$  en fonction de  $P_{gg}$  et  $P_{dd}$  (élimination adiabatique des cohérences). On peut ainsi écrire

$$P_{gd} = -\frac{i\Omega}{2\gamma_c} (P_{dd} - P_{gg}) \quad (9.19.a)$$

et par suite

$$P_{dg} = \frac{i\Omega}{2\gamma_c} (P_{dd} - P_{gg}) \quad (9.19.b)$$

— En reportant les équations (9.19) dans les équations d'évolution des populations (9.11.a) et (9.11.b), on obtient

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} P_{gg} = K (P_{dd} - P_{gg}) \\ \frac{d}{dt} P_{dd} = K (P_{gg} - P_{dd}) \end{array} \right. \quad (9.20.a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} P_{gg} = K (P_{dd} - P_{gg}) \\ \frac{d}{dt} P_{dd} = K (P_{gg} - P_{dd}) \end{array} \right. \quad (9.20.b)$$

où

$$K = \frac{\Omega^2}{2\gamma_c} \quad (9.21)$$

apparaît comme un taux de transfert entre  $g$  et  $d$ .

— Ainsi, à la limite des taux de collisions élevés ( $\gamma_c \gg \Omega$ ), l'oscillation de Rabi entre  $g$  et  $d$  est remplacée par des transitions incohérentes s'effectuant avec une probabilité de transition constante par unité de temps donnée par (9.21) qu'on peut recréer

$$K = \frac{\Omega^2}{2\gamma_c} = \Omega \frac{\Omega}{2\gamma_c} \ll \Omega \quad (9.22)$$

On voit que  $K$  est de l'ordre de  $\Omega$  que multiplie un facteur de réduction  $\Omega/2\gamma_c \ll 1$ .

#### d. Conclusions

— L'effet des collisions de faible énergie n'est donc pas, comme un raisonnement naïf pourrait le suggérer, d'accélérer le passage de  $g$  à  $d$ . Au contraire, il le ralentit ! Augmenter la pression du fluide environnant augmente donc la stabilité des isomères optiques. Nous reviendrons dans le paragraphe suivant sur ce comportement et l'interpréterons en termes de "mesures" répétées par l'environnement (effet Zeiger quantique).

— Le résultat précédent montre bien la difficulté des expériences suggérées dans la référence (2). Pour observer des battements quantiques d'activité optique avec des périodes longues, disons supérieures à  $10^{-3}$  sec, il faudrait réaliser un isolement exceptionnel de l'environnement. Rappelons qu'à pression ordinaire ( $n \approx 10^{19}$  particules/cm<sup>3</sup>), avec une section efficace de  $(10 \text{ \AA})^2 \approx 10^{-14}$  cm<sup>2</sup> et une vitesse des projectiles de l'ordre de 10<sup>4</sup> cm/s, la fréquence des collisions ( $n \nu v$ ) est de l'ordre de 10<sup>9</sup> sec<sup>-1</sup>. Par ailleurs, utiliser des jets moléculaires dans un ultravide poserait le problème de la finitude des temps d'observation qui sont limités par le temps de vol. Notons enfin que, plus la molécule est grosse, plus les sections efficaces sont élevées ( $\gamma_c$  croît) et plus l'effet tunnel devient difficile ( $\Omega$  décroît). Les 2 effets se conjuguent dans le facteur de réduction  $\Omega/2\gamma_c$  apparaissant dans (9.22).

— L'analyse précédente montre finalement que la stabilité des

isomères optiques est due en fait au couplage avec l'environnement. C'est ce couplage qui localise spatialement les atomes dans la molécule et permet de la considérer comme un objet classique avec une forme géométrique bien définie dans l'espace, et non comme une superposition linéaire d'états où l'atome D occupe 2 positions différentes, au dessus et au dessous du plan ABC. C'est enfin le couplage avec l'environnement qui fait que le passage de g à d et de d à g peut être décrit en termes de taux de transitions (équations (9.20)) et non en termes d'oscillations cohérentes.

## ⑥ Autre analyse des phénomènes basé sur la théorie quantique de la mesure

### a - Rinterprétation de l'évolution de la molécule en termes de mesures répétées par l'environnement

- L'analyse que nous avons donnée plus haut de l'effet d'une collision (passage de (9.2) à (9.3)) montre qu'une collision peut être considérée comme une opération de mesure de la molécule chirale par l'environnement.

- Nous supposons dans ce paragraphe que la longueur d'onde de de Broglie des particules projectiles est petite devant la distance entre les 2 minima de potentiel de la figure 1, de sorte que  $|Xg\rangle$  et  $|Xd\rangle$  sont orthogonaux dans (9.3). Les corrélations apparaissent entre la molécule chirale et la molécule projectile à l'issue de la collision. Sont alors parfaites. Les 2 états g et d de la molécule se sont corrélatés avec 2 états orthogonaux de la molécule projectile. En mesurant cette dernière, on pourrait savoir si la molécule chirale est dans l'état g ou l'état d.

- La molécule chirale subit au cours du temps une successions de collisions avec des molécules projectiles différentes. On peut donc considérer que, au cours du temps, à des intervalles  $t_1, t_2 \dots$  (où  $t_1, t_2 \dots$  sont de l'ordre du temps entre collisions), des mesures sont effectuées sur la molécule chirale avec des "appareils de mesure différents", puisque ce sont des molécules projectiles différentes qui interviennent à chaque collision. De plus, ces mesures ne sont pas "lues" puisqu'on n'observe pas les molécules projectiles. Nous avons alors montré dans le cours II que l'évolution de la molécule peut être décrite simplement dans les termes suivants. Entre 2 mesures, la molécule évolue librement. Après une mesure non lue, son opérateur densité subit une réduction consistant à annuler tous les blocs non diagonaux entre états propres différents de l'observable mesuré (ici, ce sont les états  $|g\rangle$  et  $|d\rangle$ ). Cette démarche va nous permettre de calculer simplement l'état de la molécule partant à  $t=0$  de l'état g, et subissant n mesures séparées par des intervalles  $t_1, t_2, \dots, t_n$  (Fig. 2)

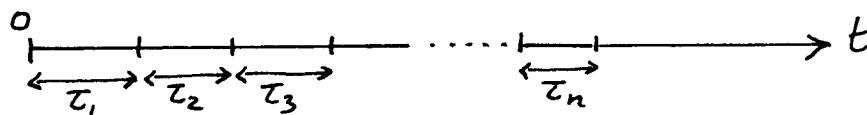


Fig. 2

### b - Calcul de l'opérateur densité de la molécule après n mesures.

- Dans la base  $\{|g\rangle, |d\rangle\}$ , l'opérateur densité de la molécule

s'écrit avec les notations (9.13)

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+w & -iv \\ iv & 1-w \end{pmatrix} \quad (9.23)$$

(Dans le problème étudié ici,  $w$  est toujours nul).

- A  $t=0$ ,  $w=1$ ,  $v=0$ . Entre  $t=0$  et  $t=\tau_1$ ,  $v$  et  $w$  évoluent librement conformément aux équations (9.14.b) et (9.14.c) où l'on fait  $\gamma_c=0$

$$\frac{dv}{dt} = -\Omega w \quad \frac{dw}{dt} = \Omega v \quad (9.24)$$

A  $t=\tau_1-\varepsilon$ , juste avant la 1<sup>re</sup> collision, on a donc

$$w(\tau_1-\varepsilon) = \cos \Omega \tau_1, \quad v(\tau_1-\varepsilon) = -\sin \Omega \tau_1, \quad (9.25)$$

Après la collision, les éléments non diagonaux sont réduits à 0 et les éléments diagonaux sont inchangés.

$$w(\tau_1+\varepsilon) = \cos \Omega \tau_1, \quad v(\tau_1+\varepsilon) = 0 \quad (9.26)$$

Entre  $\tau_1+\varepsilon$  et  $\tau_1+\tau_2-\varepsilon$ , juste avant la 2<sup>me</sup> collision,  $v$  et  $w$  évoluent conformément à (9.24), en partant de (9.26). On en déduit

$$w(\tau_1+\tau_2-\varepsilon) = \cos \Omega \tau_1, \cos \Omega \tau_2 \quad v(\tau_1+\tau_2-\varepsilon) = -\cos \Omega \tau_1, \sin \Omega \tau_1 \quad (9.27)$$

La 2<sup>me</sup> collision détruit les cohérences, de sorte que

$$w(\tau_1+\tau_2+\varepsilon) = \cos \Omega \tau_1, \cos \Omega \tau_2 \quad v(\tau_1+\tau_2+\varepsilon) = 0 \quad (9.28)$$

et ainsi de suite ... Après la  $n$ <sup>me</sup> collision, on a finalement

$$w(\tau_1+\tau_2+\dots+\tau_n+\varepsilon) = \prod_{i=1}^n \cos \Omega \tau_i \quad v(\tau_1+\tau_2+\dots+\tau_n+\varepsilon) = 0 \quad (9.29)$$

La probabilité de trouver la molécule dans l'état  $g$  après  $n$  collisions s'écrit donc, compte tenu de (9.23)

$$P_{gg}(\tau_1+\tau_2+\dots+\tau_n+\varepsilon) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \prod_{i=1}^n \cos \Omega \tau_i \right] \quad (9.30)$$

### C - Limite des taux de collisions élevés ( $\Omega \tau_i \ll 1$ )

- Si les temps entre collisions  $\tau_i$  sont très courts devant  $1/\Omega$ , on peut développer les cosinus de (9.30) et obtenir

$$P_{gg}\left(\sum_{i=1}^n \tau_i + \varepsilon\right) = 1 - \frac{\Omega^2}{4} \sum_{i=1}^n \tau_i^2 \quad (9.31)$$

- Supposons que les instants où se produisent les collisions forment un processus ponctuel de Poisson, de sorte que la distribution des  $\tau_i$  est donnée par

$$P(\tau_i) = \frac{1}{\tau_0} e^{-\tau_i/\tau_0} \quad (9.32)$$

où  $\tau_0$  est le temps moyen entre 2 collisions successives. On a alors

$$\bar{\tau}_i \approx \frac{1}{n} (\tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_n) \approx \frac{1}{\tau_0} \int_0^\infty \tau e^{-\tau/\tau_0} d\tau = \tau_0 \quad (9.33)$$

$$\bar{\tau}_i^2 \approx \frac{1}{n} (\tau_1^2 + \tau_2^2 + \dots + \tau_n^2) \approx \frac{1}{\tau_0} \int_0^\infty \tau^2 e^{-\tau/\tau_0} d\tau = 2\tau_0^2 \quad (9.34)$$

En reportant (9.33) et (9.34) dans (9.31), et en posant  $t=n\tau_0$ , on obtient

$$P_{gg}(t) = 1 - \frac{\Omega^2}{4} 2n\tau_0^2 = 1 - \frac{\Omega^2 \tau_0}{2} t \quad (9.35)$$

On trouve que  $P_{gg}(t)$  commence par décroître linéairement avec  $t$ . En notant que  $\tau_0 = 1/\gamma_c$  où  $\gamma_c$  est le temps de destruction des cohérences introduit dans le § 5 (rappelons que chaque collision

est supposée ici détruire la cohérence), on obtient

$$P_{gg}(t) \approx 1 - kt \quad (9.36)$$

qui coïncide avec la solution des équations (9.20) au voisinage de  $t=0$ .

#### d- Effet Zénor quantique - Gel de l'évolution propre.

- Il est clair sur (9.35) que si  $\tau_0 \rightarrow 0$ ,  $P_{gg}(t)$  n'évolue plus. Des mesures de plus en plus rapprochées empêchent le système d'évoluer. Un tel effet est appelé effet Zénor quantique.

- L'interprétation de cet effet est la suivante. La réduction du paquet d'ondes associé à la mesure reprojette en permanence l'état du système sur l'état initial et l'empêche d'évoluer. Le point important dans cet argument est la dépendance en  $t^2$  de l'évolution propre entre 2 mesures rapprochées (voir les  $\cos 2\tau_i$  de (9.30)). Pour bien comprendre ce point, il n'est pas inutile de rappeler la présentation habituelle de l'effet Zénor.

- Soit un système d'hamiltonien  $H$ , partant à  $t=0$  d'un état  $|q\rangle$  (qui n'est pas état propre de  $H$ ). La probabilité pour que le système soit resté dans l'état  $|q\rangle$  à l'instant  $\tau$  est

$$P(\tau) = |\langle q | e^{-iH\tau/\hbar} | q \rangle|^2 \quad (9.37)$$

En développant l'exponentielle, on obtient

$$P(\tau) \approx \left| 1 - \frac{i\tau}{\hbar} \langle q | H | q \rangle - \frac{\tau^2}{2\hbar^2} \langle q | H^2 | q \rangle \right|^2 \sim 1 - \frac{\tau^2}{\hbar^2} (\Delta H)^2 \quad (9.38)$$

où

$$(\Delta H)^2 = \langle q | H^2 | q \rangle - (\langle q | H | q \rangle)^2 \quad (9.39)$$

est la variance de  $H$  dans l'état  $|q\rangle$ . On voit bien que  $P(\tau)$  varie quadratiquement avec  $\tau$  au voisinage de  $\tau=0$ .

- Si l'on envisage  $n$  mesures successives (séparées toutes par le même intervalle  $\tau$  pour simplifier) et qu'on applique la réduction du paquet d'ondes après chaque mesure, on trouve que la probabilité pour que le système soit toujours resté dans l'état  $|q\rangle$  après  $n$  mesures durant un temps  $n\tau$  est

$$P(t) = P(n\tau) = [P(\tau)]^n \approx \left[ 1 - \frac{\tau^2}{\hbar^2} (\Delta H)^2 \right]^n \approx 1 - \frac{n\tau^2}{\hbar^2} (\Delta H)^2 = 1 - \frac{\tau t}{\hbar^2} (\Delta H)^2 \quad (9.40)$$

Il est clair sur (9.40) que c'est parce que  $P(\tau)$  varie en  $1-\alpha\tau^2$  (et non en  $1-\alpha\tau$ ) au voisinage de  $\tau=0$  que  $P(t)$  tend vers 1 quand le temps  $t$  entre 2 mesures tend vers 0.

#### Références

- (1) F. Hund, Z. Phys. 43, 805 (1927)
- (2) R.A. Harris, L. Stodolsky, Phys. Lett. 78B, 313 (1978)
- (3) R.A. Harris, L. Stodolsky, J. Chem. Phys. 74, 2145 (1981)
- (4) M. Simonius, Phys. Rev. Lett. 40, 980 (1978)