

Evol^o temporel d'un (S) q^o à 2 niveaux

Inbo: (S) q^o à 2 niveaux = à 2 bidl

↳ 2 types: à 2 niveaux réels (spin 1/2), polarisat^o de photons
à 2 niveaux effectifs (NH₃)

Objectif: formalisme, et applicat^o
gél

I) Résonance mg^o:

- 1) présentation du problème
- 2) Résolution.

II) Molécule d'ammoniac:

- 1) Modélisation par un puits double.
- 2) Absence de couplage puits infinis. (très rapide)
- 3) Couplage par effet tunnel et phénomène d'inversion.

III) Evolution forcée: exemple du Maser

- 1) principe de fonctionnement.
- 2) Applications du maser: horloge atomique

Com^r: * préciser la base d'écriture des matrices

* Insister sur la similitude des calculs pe gagner du temps.

* A 2 niveaux effectifs: justif. pertinence par comparaison aux autres niveaux d'énergie (vibrat^o, rotat^o, ...)

Prérequis: Mécanique quantique

Mécanique (J, L, S)

Biblio: • RTN: Dalibard (Chap 12)

• NH₃: Puits double: Dalibard (Chap 4)

modèle, évolut^o, ppe Maser: Le Bellac (Chap 5)

Application (Horloge atomique, ...): Bouchaud, 12 leçons (chap 6)

I) Résonance mg

2) Présentation du pb.

(3) particule de spin 1/2 (un proton)

moment mag
 $= \mu_0 \hat{r}$

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S}$$

moment cinétique de spin

facteur gyromagnétique : dpt de part.

Important car renseigne sur environnement et liaison X de molécule.

• Objectif : mesurer γ

• Comment ?

proton isolé : 2 états de spin dégénérés

Chp $\vec{B}_0$ fixe $\Rightarrow$ base de détermination $\vec{B}_0 \hat{e}_z$

Chp $\vec{B}_1$ faible tournant de 90° à vitesse ang. ω ajustable
 $\Rightarrow$ balayage (battant et résonance)

$$\vec{B}_1 \cos(\omega t) \hat{e}_x + \vec{B}_1 \sin(\omega t) \hat{e}_y$$

2) Résol.

Expr^o de $\hat{H}$:

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_0 \hat{r} \cdot \vec{B}$$

$$= -\mu_0 B_0 \hat{r}_z - \mu_0 B_1 \cos(\omega t) \hat{r}_x - \mu_0 B_1 \sin(\omega t) \hat{r}_y$$

On pose:

$$-\mu_0 B_0 \frac{\hbar \omega_0}{2} \text{ et } -\mu_0 B_1 \frac{\hbar \omega_1}{2}$$

On écrit $\hat{r}_x, \hat{r}_y$ et $\hat{r}_z$ de B base $|1+\rangle, |1-\rangle$ avec $|1+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $|1-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, on écrit $\hat{H}$ de cette base.

$$\hat{H} = \hbar \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{i\omega t} & \omega_0 \end{pmatrix}$$

$\mu_0 = \frac{e \hbar}{2 m_e}$

On cherche $| \psi(t) \rangle = \begin{pmatrix} a_+(t) \\ a_-(t) \end{pmatrix}$ sachant que $| \psi(0) \rangle$ est cte

de $\boxed{H | \psi(t) \rangle = \hbar \frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle}$ (eq de Schrödinger)

• Augmentation de l'amplitude
 • Augmentation de la fréquence
 • Augmentation de la phase

• Augmentation de la phase

• Augmentation de la phase

on obtient le (5) d'éq. (4):

$$\begin{cases} i \dot{a}_+(t) = \frac{\omega_0}{2} a_+(t) + \frac{\omega_1}{2} e^{-i\omega_1 t} a_-(t) \\ i \dot{a}_-(t) = \frac{\omega_1}{2} e^{i\omega_1 t} a_+(t) - \frac{\omega_0}{2} a_-(t) \end{cases}$$

Pq. eq. non linéaires complexes $\Rightarrow$ Changement de variable: ref. de phase
 tournant

$$b_{\pm}(t) = a_{\pm}(t) e^{\pm i\omega_1 t}$$

$$\begin{cases} i \dot{b}_+ = -\frac{\omega - \omega_0}{2} b_+ + \frac{\omega_1}{2} b_- \\ i \dot{b}_- = \frac{\omega_1}{2} b_+ + \frac{\omega - \omega_0}{2} b_- \end{cases}$$

En dérivant (6) à t:

$$b_{\pm}''(t) + \left(\frac{\Omega}{2}\right)^2 b_{\pm}(t) = 0$$

$$\text{avec } \Omega = \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}$$

la pulsation de Rabi

En prenant la condition de l'état 1 $\Rightarrow$ à l'instant initial $(b_-, 0) = 0$:

$$\begin{cases} b_-(t) = -\frac{\omega_1}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \\ b_+(t) = \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) + i \frac{\omega - \omega_0}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \end{cases}$$

$$P_{+ \rightarrow -}(t) = |\langle - | \psi(t) \rangle|^2 = |a_-(t)|^2 = |b_-(t)|^2$$

$$\text{on a } P_{+ \rightarrow -}(t) = \left(\frac{\omega_1}{\Omega}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \quad \text{Formule de Rabi}$$

Remarque ① • Si $\omega \neq \omega_0$ tq $|\omega - \omega_0| \gg \omega_1$, $P_{+ \rightarrow -}$ faible et

② • Si $\omega = \omega_0$, $\Omega = \omega_1 \Rightarrow P_{+ \rightarrow -}(t) = \sin^2\left(\frac{\omega_1 t}{2}\right)$

|| Pour $t_n = (2n+1)\frac{\pi}{\omega_1}$, $n \in \mathbb{N}$, le spin bascule de façon certaine

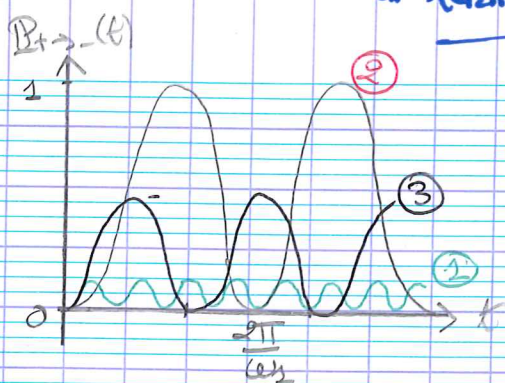
③ • Si $|\omega - \omega_0| \ll \omega_1$, $P_{+ \rightarrow -}(t) = \frac{1}{4} \sin^2\left(\frac{\omega_1 t}{2}\right) \Rightarrow$ Amplitude non négligeable mais < 1

$\alpha(N\gamma/a)$
 * Démystifier le A.

* Forme du puits.

* forme de couplage $\otimes$ à taille bande.

- Chemins (10)
 Bonds
 suivi extensibles
 par ex. eq.



Rq. la période d'oscillation
 décroît quand ω_2
 augmente

Conclusion:

Le forçage harmonique ($\omega = \omega_2$) a permis la bascule
 entre les 2 états possibles $| \pm \rangle$

Ordre : $\omega_2 = 2\pi$, pour $\omega_2 = 43 \text{ MHz}$
 (onde de radio)

(Surtout : Expérience de Rabi 1935)

Applicat° : IRM, Spectroscopie RMN en chimie pour déterminer
 structure des molécules.

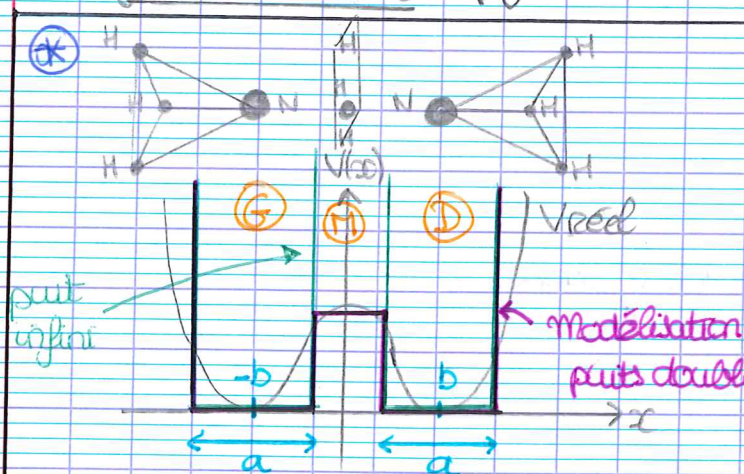
18

Transition : On s'intéresse à un système à 2 niveaux réels,
 on va maintenant étudier un système à 2 niveaux effectifs

II) molécule d'ammoniac:

1) modélisation par un puits double.

Géométrie de NH_3 : pyramide avec N au sommet et H à la base
 (triangle équilatéral)

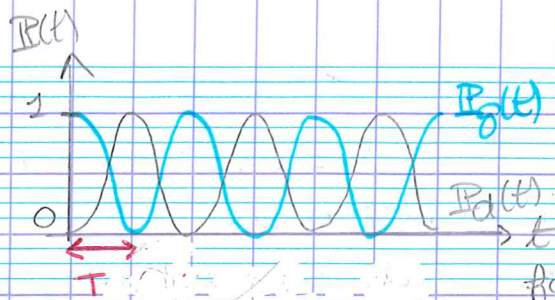


Interprétation qualitative

- $x = -b$ position d'équilibre
- On force x à augmenter, en $x = 0$, l'énergie est maximale car la configuration est instable (répulsion électrostatique)

x correspond à 2 positions du plan des H qu'on considère collectif ($m = 3m_H$)

- $x > 0$: Retournement de pyramide
- $x = 0$: position d'équilibre



$$\hbar\omega = \Delta E = E_1 - E_0$$

avec ω fréquence de Bohr

- Au bout d'un temps $t_1 = \frac{\pi}{\omega}$, le molécule de NH_3 s'est inversée phénomène d'inversion.

- $\oplus A$ est élevée (ie $\oplus B$ est basse et vice versa), $\oplus B$ fréquence d'inversion est élevée

On peut vérifier nos hypothèses:

Ordg: $\hbar\omega = \Delta E = \hbar\nu$ (1,25 eV)

$$\nu = 24 \text{ GHz} \Rightarrow \Delta E \approx 10^{-4} \text{ eV}$$

On peut à présent vérifier l'hypothèse de restriction de ΔE au ΔE d'inversion:

$$10^{-4} \text{ eV} \approx \Delta E \ll \text{énergie d'excitation (quelques eV)}$$

$$< \text{énergie de vibration (} \sim 0,1 \text{ eV)}$$

$$< \text{rotation (} \sim 10^{-3} \text{ eV)}$$

$\neq$ entre 2 niveaux successifs ΔE

Δ niveaux de rotation thermiquement activés car $k_B T \approx 0,025 \text{ eV}$

$\Rightarrow$ l'hyp est valide

même argument

(On pourrait aussi évoquer la dist^o de Boltzmann:

$$\frac{n(E_1)}{n(E_0)} \sim 6 \cdot 10^{-7} \approx \frac{n(E_2)}{n(E_0)} \sim 0, \text{ mais } \ll \text{ à partir de } T = 1300 \text{ K}$$

Transit^o: Formulation microscopique $\Rightarrow$ diagramme de ΔE simple.

Ici ΔE libre, on est-il en présence d'un forçage.

III) Exclut^o forcé: effet MASER

1) type de fonctionnement:

MASER = Microwave Amplified by Stimulated Emission of Radiation

MASER à ammoniaque Townes (1951)

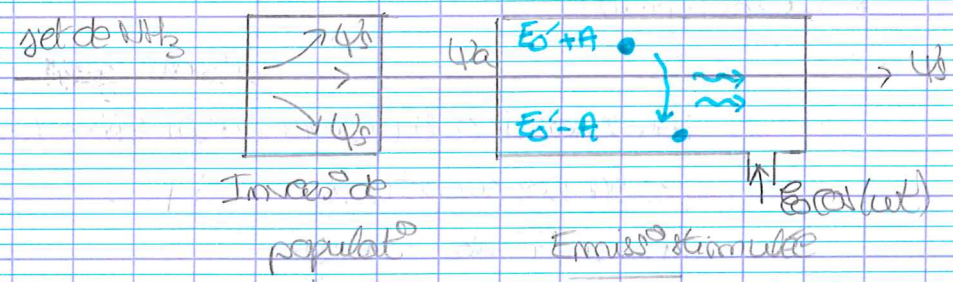
Emis^o d'un jet moléculaire d'acétylène à 100 K, séparation des molécules

• Invers° de population

• Emiss° stimulée

de l'état $|1\rangle$ par un gradient de dip. élec. (ce NH_3 possède un moment dipole)
puis passage au niveau d'excitation de l'état $|1\rangle$ de cette cavité à
rigor un dip. élec. oscillant $E_0 \cos(\omega t)$

A la sortie les molécules sont relâchées de l'état $|1\rangle$ en restituant une
énergie EA sous forme de rayonnement de pulsat° ω_0



Rg: valable pe d'autres molécules que NH_3

Déexcitat° spontanée ~ 2 min

2) Analogie avec la RMN, dip. $\vec{\mu}$ oscillent.

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} + \mathcal{H}_0$$

$$= \begin{pmatrix} E_0 - A & dE(t) \\ dE(t) & E_0 + A \end{pmatrix} \text{ dans la base } \{|1\rangle, |0\rangle\}$$

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} a_s(t) \\ a_a(t) \end{pmatrix}$$

$$i\hbar \frac{d|1\rangle}{dt} = \mathcal{H}|1\rangle$$

$$\begin{cases} i\hbar \dot{a}_s = (E_0 - A)a_s + dE(t)a_a \\ i\hbar \dot{a}_a = dE(t)a_s + (E_0 + A)a_a \end{cases}$$

Chgmt de variable: $a_s/a(t) = \gamma_s e^{-i \frac{E_0 - A}{\hbar} t}$

$$i\dot{\gamma}_s = \frac{\omega_1}{2} (e^{i(\omega - \omega_0)t} + e^{-i(\omega + \omega_0)t}) \gamma_a$$

$$i\dot{\gamma}_a = \frac{\omega_1}{2} (e^{i(\omega + \omega_0)t} + e^{-i(\omega - \omega_0)t}) \gamma_s$$

pulsat° de Rabi

$\omega_0 = \frac{EA}{\hbar}$, $\omega_1 = \frac{dE_0}{\hbar}$ par oscillat° analytique

ω pulsat° du dip. élec.

(*) Dal de la molécule:

* translat°

* rotat° $\sim 10^{-3}$ eV

* vibration autour de leur posit° d'équilibre $\sim 0,2$ eV

* e du état excité : qq. eV

Nb infini d'états.

Appro°: Dal de translat°, rotat°, vibrat° gelés

$\Rightarrow$ 2 états d'orientation d'intérêt: l'état d'orientation à gauche du plan des H ($|\psi_g\rangle$) ou à droite ($|\psi_d\rangle$) (3) à 2 niveaux d'énergie.

$|\psi_g\rangle, |\psi_d\rangle$ base des états de NH_3

(*)

Dans le

2) Absence de couplage: puits infinis.

Le hamiltonien dont on est du tps, on cherche les états stationnaires.

Avec les conditions $\psi_g(x = -b + \frac{a}{2}) = 0$, on obtient

$\psi_d(x = b + \frac{a}{2}) = 0$

$$\psi_{g/d} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}\left(b + \frac{a}{2} \pm x\right)\right) \quad \text{et} \quad E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, n \in \mathbb{N}^*$$

Le fondamental. $E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$, l'écart de la base $|\psi_g\rangle, |\psi_d\rangle$

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & E_0 \end{pmatrix}$$

$\nearrow$ ϕ couplage $\nearrow$ m valeurs propres symétriques

$$|\psi(t)\rangle = a(t) |\psi_g\rangle + b(t) |\psi_d\rangle$$

en fait, ϕ couplage $\Rightarrow |\psi(t)\rangle = a(t) |\psi_g\rangle$

ou $|\psi(t)\rangle = b(t) |\psi_d\rangle$.

Donc si la particule est initialement à gauche ($a(0) = 1, b(0) = 0$),

$$\text{elle reste} \quad P_{g \rightarrow g} = |\langle \psi_g | \psi(t) \rangle|^2 = 1$$

$$P_{g \rightarrow d} = |\langle \psi_d | \psi(t) \rangle|^2 = 0$$

La particule ne peut traverser $\Rightarrow$ ϕ ordinairement

Passer très

vite