

LP 43 – Évolution temporelle d'un système quantique à deux niveaux

11 juin 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : L3

Bibliographie

- ♣ *LP 43 2021*, **Julie Deleuze et Tristan Joc-teur** → Le sang
- ♣ *LP 43 2020*, **Cléments de la Salle et Col-léaux** → Les gars surs

Prérequis

- confinement d'une particule quantique
- Mécanique quantique vectorielle
- Moment dipolaire
-

Expériences



Table des matières

1	Inversion de la molécule d'ammoniac	2
1.1	Modélisation de la molécule d'ammoniac	2
1.2	Modes propres et système à deux niveaux	3
1.3	Évolution libre et oscillation	4
2	Évolution temporelle forcée	4
2.1	Sélection d'états avec un champ statique	4
2.2	Émission stimulée avec un champ oscillant	6
2.3	Le MASER et ses applications	7

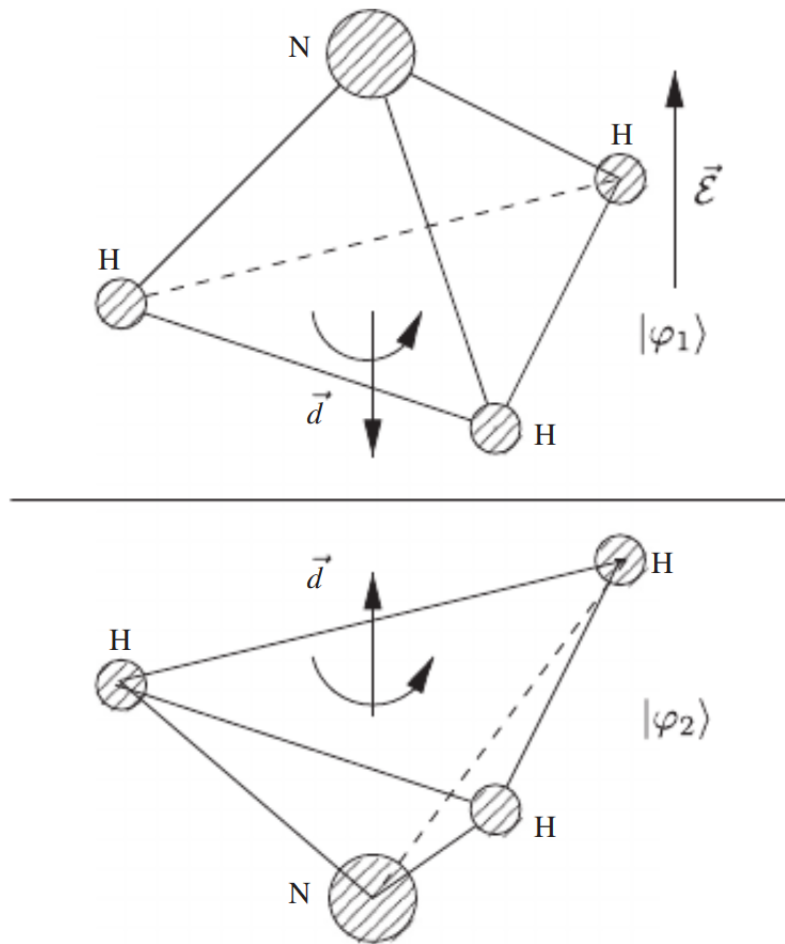


Fig. 1 : Représentation de la molécule d'ammoniac

Introduction

Pour restituer l'essentiel de la physique d'un système, il faut bien le représenter, c'est-à-dire trouver tous les états possibles. Souvent, on peut se limiter à deux niveaux seulement et ignorer les autres et la physique qui en découle est déjà très riche. Dans le formalisme de la mécanique quantique, on peut étudier le couplage entre ces deux niveaux et la possibilité pour le système de passer de l'un à l'autre. On va étudier durant toute cette leçon l'inversion de la molécule d'ammoniac et son application au MASER.

1 Inversion de la molécule d'ammoniac

1.1 Modélisation de la molécule d'ammoniac

La molécule d'ammoniac a une forme pyramidale où l'atome d'Azote occupe le sommet de la pyramide et les trois atomes d'hydrogène forment un triangle équilatéral qui constitue la base de la pyramide, elle est représentée en Figure 1

Les mouvements possibles de cette molécule sont très variés : elle peut se traduire et effectuer des rotations, les atomes peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. Une fois fixés les degrés de liberté de translation, rotation et vibration pour la molécule dans son état fondamental électronique, il reste encore deux configurations possibles pour la molécule en rotation autour de son axe de symétrie, qui sont symétriques l'une de l'autre par réflexion par rapport à un plan (elle ne sont pas équivalentes car à température ambiante, les niveaux de rotation de la molécule autour de son axe de symétrie sont excités, on peut donc considérer que la molécule d'ammoniac tourne autour de son axe de rotation, lire Le Bellac ou Feynman).

Dans cette leçon on ne s'intéresse qu'à ces deux configurations, visible en Figure 1.

On peut s'intéresser à ces deux niveaux d'énergie indépendamment des autres (rotation, vibration, excitations électroniques) car il existe une séparation d'échelle d'énergie :

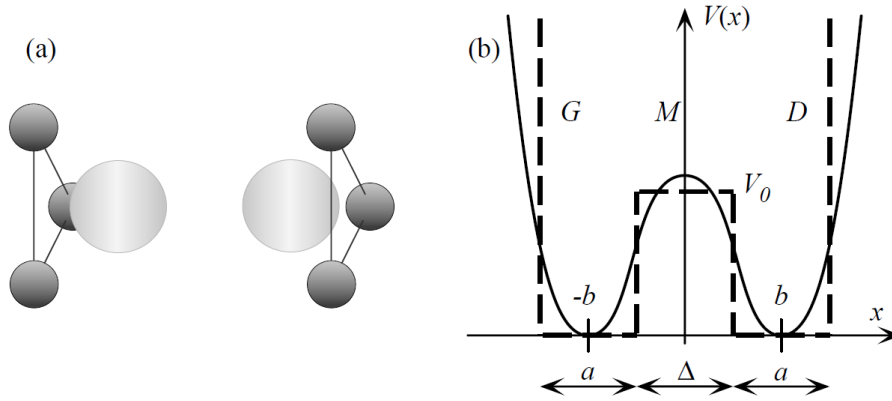


Fig. 2 : Potentiel subi par l'atome d'azote

$$A \simeq 10^{-4} \text{ eV}, E_{\text{vib}} \simeq 0,12 \text{ eV}, E_{\text{rot}} \simeq 10^{-3} \text{ eV}. \quad (1.1)$$

Le terme A est le terme qui traduit l'effet tunnel qui permet à l'atome d'Azote de passer d'un côté du plan à l'autre.

Pour passer d'un niveau de rotation à un autre, il faut fournir au moins $10A$. Le passage d'un état à l'autre est donc indépendant des autres niveaux énergétiques.

1.2 Modes propres et système à deux niveaux

Décrivons comment l'énergie potentielle V de la molécule varie en fonction de la coordonnée x , distance au plan des trois Hydrogènes sur l'axe de symétrie de la molécule. Pour la position d'équilibre, $x = b = 0,4 \text{ \AA}$, $V(x)$ est minimal. L'énergie croît à mesure que l'on se rapproche du plan des Hydrogène, est maximum dans ce plan $V(x = 0) = V_0 = 0,25 \text{ eV}$, c'est un état instable. Le potentiel est symétrique par rapport à l'origine $V(-x) = V(x)$. On représente ce potentiel en **Figure 2**

On remplace ce potentiel par un potentiel approché, carré représenté lui-aussi en **Figure 2**.

Dans ce potentiel indépendant du temps, on peut chercher des solutions stationnaires dont la partie spatiale vérifie

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x)) = 0. \quad (1.2)$$

Du fait des conditions aux limites vérifiées par la fonction d'onde, on aboutit à deux modes propres différents, un symétrique et un antisymétrique :

$$\psi(x) = \begin{cases} \pm \lambda \sin k(b + \frac{a}{2} + x) & \text{à gauche} \\ \begin{cases} \mu \cosh(Kx) & \text{solution symétrique} \\ \mu \sinh(Kx) & \text{solution antisymétrique} \end{cases} & \text{au milieu,} \\ \lambda \sin k(b + \frac{a}{2} - x) & \text{à droite} \end{cases} \quad (1.3)$$

où $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ et $K = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$. On remarque que la fonction d'onde est non nulle dans la région centrale, contrairement à la prédiction de la mécanique classique, la particule peut passer d'un puits à l'autre, c'est l'effet tunnel.

La résolution graphique des conditions aux limites permet d'obtenir la valeur des énergies associées à chaque mode propre que l'on note $E_0 \pm A$. On a donc trouvé une base $|\psi_S\rangle, |\psi_A\rangle$ dans laquelle le Hamiltonien de la molécule est diagonal :

$$H = \begin{pmatrix} E_0 - A & 0 \\ 0 & E_0 + A \end{pmatrix}. \quad (1.4)$$

La possibilité de passer d'un puits à l'autre par effet tunnel entraîne une baisse du niveau d'énergie moyen (ce qui se comprend par l'inégalité d'Heisenberg) et une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie par rapport au cas de deux puits infinis.

1.3 Évolution libre et oscillation

La diagonalisation permet l'étude de son évolution temporelle, donnée par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = H|\psi\rangle. \quad (1.5)$$

On note, dans la base $|\psi_S\rangle, |\psi_A\rangle$, $|\psi\rangle = \begin{pmatrix} s(t) \\ a(t) \end{pmatrix}$, alors l'équation de Schrödinger devient

$$i\hbar \frac{ds}{dt} = (E_0 - A)s \quad (1.6)$$

$$i\hbar \frac{da}{dt} = (E_0 + A)a. \quad (1.7)$$

$$\text{Donc } |\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} s_0 \exp\left\{-\frac{i(E_0-A)t}{\hbar}\right\} \\ a_0 \exp\left\{-\frac{i(E_0+A)t}{\hbar}\right\} \end{pmatrix} = \exp\left\{-i\frac{E_0}{\hbar}t\right\} \begin{pmatrix} s_0 \exp\left\{i\frac{\omega_0}{2}t\right\} \\ a_0 \exp\left\{-i\frac{\omega_0}{2}t\right\} \end{pmatrix} \quad \text{avec } \omega_0 = \frac{2A}{\hbar}. \quad (1.8)$$

On appelle ω_0 la fréquence de Bohr. Pour étudier l'évolution temporelle entre les configurations droites et gauches, on remarque que les vecteurs

$$|D\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_S\rangle + |\psi_A\rangle) \quad \text{et} \quad |G\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_S\rangle - |\psi_A\rangle) \quad (1.9)$$

correspondent respectivement à l'Azote côté droit et gauche du plan des Hydrogènes.

On peut inverser ces expressions

$$|\psi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|G\rangle + |D\rangle) \quad \text{et} \quad |\psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|D\rangle - |G\rangle) \quad (1.10)$$

Pour une molécule, initialement dans l'état $|D\rangle$, $s_0 = a_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ et

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left\{-i\frac{E_0}{\hbar}t\right\} \begin{pmatrix} \exp\left\{i\frac{\omega_0}{2}t\right\} \\ \exp\left\{-i\frac{\omega_0}{2}t\right\} \end{pmatrix}. \quad (1.11)$$

On peut réécrire cette égalité dans la base $|G\rangle, |D\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} g(t) \\ d(t) \end{pmatrix} = \exp\left\{-i\frac{E_0}{\hbar}t\right\} \begin{pmatrix} -i \sin\left(\frac{\omega_0}{2}t\right) \\ \cos\left(\frac{\omega_0}{2}t\right) \end{pmatrix}. \quad (1.12)$$

On a utilisé le fait que

$$g(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(s(t) - a(t)) \quad (1.13)$$

$$d(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(s(t) + a(t)) \quad (1.14)$$

La probabilité de mesurer la molécule dans la configuration droite vaut donc $\cos^2\left(\frac{\omega_0}{2}t\right)$ et celle de la trouver dans la configuration gauche est $\sin^2\left(\frac{\omega_0}{2}t\right)$. La molécule est dans la configuration gauche tous les $t_n = \frac{(2n+1)\pi}{\omega_0}$ et dans la droite tous les $t_n = \frac{2\pi n}{\omega_0}$. On a $\nu = \frac{2\pi}{\omega_0} = 24 \text{ GHz}$ soit 10 milliards d'inversions par seconde.

2 Évolution temporelle forcée

2.1 Sélection d'états avec un champ statique

L'atome d'Azote étant plus électronégatif que les atomes d'Hydrogène, la molécule d'ammoniac possède un moment dipolaire intrinsèque qui lui permet d'interagir avec un champ électrique extérieur, c'est toujours représenté en [Figure 1](#). On va voir comment cette interaction peut nous permettre de séparer les états antisymétriques des états symétriques.

Pour cela, il faut d'abord définir l'opérateur associé au moment dipolaire de la molécule. On introduit l'opérateur X qui donne la position de l'atome d'Azote dans la molécule. Si le résultat de la mesure est $+1$ alors l'atome d'azote est dans le puits droit, si le résultat de la mesure est -1 alors l'atome est dans le puits gauche. Dans la base des états $\{|G\rangle, |D\rangle\}$, l'opérateur position a donc la forme suivante

$$X = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.1)$$

On peut l'écrire dans la base $\{|\psi_S\rangle, |\psi_A\rangle\}$

$$X = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Si on note d la norme du moment dipolaire qui par symétrie se trouve selon son axe de révolution on peut alors définir l'opérateur moment dipolaire grâce à X , et l'exprimer dans la base $\{|\psi_S\rangle, |\psi_A\rangle\}$

$$D = -dX = \begin{pmatrix} 0 & -d \\ -d & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Le signe $-$ vient du fait que quand l'atome d'Azote est à gauche, le moment dipolaire est selon $+\mathbf{x}$. C'est une propriété de la molécule que l'on peut mesurer et on obtient typiquement $d \simeq 3 \times 10^{-11} \text{ eV}/(\text{V/m})$.

L'énergie d'interaction entre un dipôle et un champ extérieur $\mathcal{E}$ est alors de la forme

$$W = -\vec{D} \cdot \vec{\mathcal{E}}. \quad (2.4)$$

Si on considère un champ électrique $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}\mathbf{x}$ appliqué selon l'axe de révolution de la molécule, ce terme est alors simple et s'ajoute au Hamiltonien en régime libre

$$W = -\mathcal{E}D = \begin{pmatrix} 0 & \eta \\ \eta & 0 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \eta = \mathcal{E}d. \quad (2.5)$$

Le Hamiltonien total du système est alors

$$H = \begin{pmatrix} E_0 - A & \eta \\ \eta & E_0 + A \end{pmatrix} = E_0 \text{Id} - \sqrt{A^2 + \eta^2} \begin{pmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta \end{pmatrix}, \quad \text{où} \quad \tan 2\theta = -\frac{\eta}{A}. \quad (2.6)$$

On peut diagonaliser ce nouvel Hamiltonien et on trouve alors deux nouveaux états stationnaires $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$ associées aux valeurs propres E_+ et E_- tels que

$$\begin{aligned} E_- &= E_0 - \sqrt{A^2 + \eta^2} & |\psi_-\rangle &= \begin{pmatrix} \cos(\theta) \\ \sin(\theta) \end{pmatrix} \\ E_+ &= E_0 + \sqrt{A^2 + \eta^2} & |\psi_+\rangle &= \begin{pmatrix} -\sin(\theta) \\ \cos(\theta) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Si on représente le diagramme énergétique associé en fonction du champ appliqué on obtient la [Figure 3](#).

Plus le champ appliqué est intense, plus on favorise énergétiquement une configuration de la molécule qui correspond à un dipôle aligné avec le champ électrique. À fort champ, les états propres sont les états gauche et droite présentés précédemment.

Si on s'intéresse maintenant à ce qu'il se passe en champ peu intense, pour $\frac{\eta}{A} \ll 1$, les calculs donnent

$$\begin{aligned} E_{\pm} &\simeq E_0 \pm \left(A + \frac{d^2 \mathcal{E}^2}{2A} \right) \\ |\psi_-\rangle &\simeq |\psi_S\rangle \\ |\psi_+\rangle &\simeq |\psi_A\rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

J'ai l'impression y'a banane de signe dans cette partie et le Basdevant est faux et c'est $|\psi_D\rangle$ qui est déstabilisé par le champ. Ça a l'air d'être le cas d'après Tristan donc j'ai corrigé dans les calculs mais la [Figure 3](#) inverse $|D\rangle$ et $|G\rangle$.

Tout se passe comme si les états symétriques étaient soumis à un potentiel extérieur $U_- = -\frac{d^2 \mathcal{E}^2}{2A}$ et une force en dérivant $\vec{F}_- = \nabla \left(\frac{d^2 \mathcal{E}^2}{2A} \right)$ et les états antisymétriques à un potentiel extérieur $U_+ = \frac{d^2 \mathcal{E}^2}{2A}$ et une force $F_+ = -\nabla \left(\frac{d^2 \mathcal{E}^2}{2A} \right)$. Les états symétriques vont donc se concentrer dans les zones de champ intense alors que les états antisymétriques vont se concentrer dans les zones de champ peu intense. En faisant interagir un faisceau de molécules avec un champ électrique faible, il est donc possible de sélectionner un état précis. Dans la pratique, cette technique est utilisée pour sélectionner les états antisymétriques, on garde alors les états de plus haute énergie défavorisés à l'équilibre thermique. On parle alors d'inversion de population.

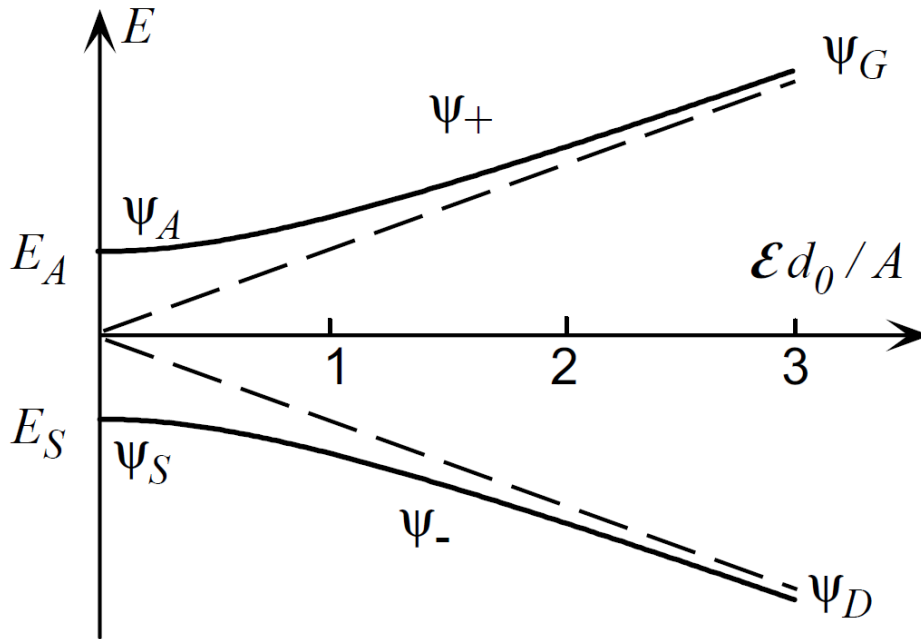


Fig. 3 : Diagramme énergétique en présence d'un champ statique.

2.2 Émission stimulée avec un champ oscillant

En passant d'un état antisymétrique à un état symétrique, la molécule d'ammoniac se désexcite en émettant un photon. La séparation grâce à un champ statique présentée précédemment semble alors intéressante. Si l'on prépare des molécules dans un état antisymétrique, alors elles vont toutes se désexciter en émettant des photons de même fréquence, ce qui en fait une source de rayonnement électromagnétique intéressante. Le problème est qu'en faisant simplement de la sorte, les états antisymétriques se désexcitent sur une durée de l'ordre du mois. C'est bien trop long !

On va voir comment on peut surmonter cet obstacle par l'interaction des molécules avec un champ électrique oscillant à une pulsation proche de la fréquence propre d'émission.

On considère un champ oscillant selon l'axe de révolution de la molécule de la forme $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t$ le Hamiltonien devient alors

$$H = \begin{pmatrix} E_0 - A & \eta \cos \omega t \\ \eta \cos \omega t & E_0 + A \end{pmatrix}, \quad \text{avec } \eta = \mathcal{E}_0 d. \quad (2.9)$$

Le problème est différent puisque le Hamiltonien dépend explicitement du temps et donc la résolution du problème doit passer par l'équation de Schrödinger dépendante du temps.

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = H|\psi\rangle. \quad (2.10)$$

On note alors $|\psi(t)\rangle$ dans la base $\{|\psi_S\rangle, \psi_A\}$

$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} s(t) \\ a(t) \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

On en déduit l'équation différentielle à laquelle obéissent les coefficients

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{s} &= (E_0 - A)s + \eta a \cos \omega t, \\ i\hbar \dot{a} &= (E_0 + A)a + \eta b \cos \omega t. \end{aligned} \quad (2.12)$$

On effectue le changement de variable suivant

$$\begin{aligned} s(t) &= \exp\left\{-i\frac{(E_0 - A)}{\hbar}t\right\}\sigma(t) \\ a(t) &= \exp\left\{-i\frac{(E_0 + A)}{\hbar}t\right\}\alpha(t). \end{aligned} \quad (2.13)$$

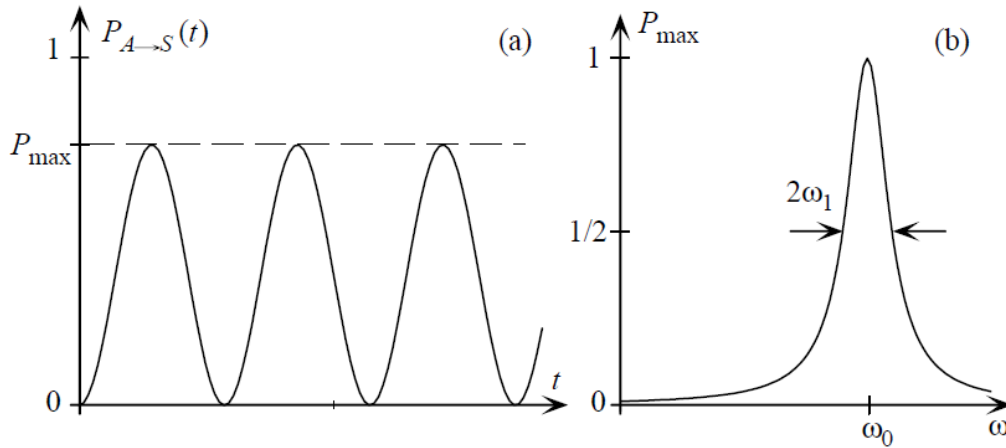


Fig. 4 : Probabilité de transition en temporelle et en fréquentiel.

On aboutit alors au système d'équation différentielle suivant

$$\begin{aligned} 2i\dot{\sigma} &= \omega_1 \alpha (\exp\{i(\omega - \omega_0)t\} + \exp\{-i(\omega + \omega_0)t\}) \\ 2i\dot{\alpha} &= \omega_1 \sigma (\exp\{-i(\omega - \omega_0)t\} + \exp\{i(\omega + \omega_0)t\}). \end{aligned} \quad \text{avec } \omega_1 = \frac{\eta}{\hbar}. \quad (2.14)$$

Ce système ne peut pas se résoudre analytiquement dans le cas général mais on peut, en très bonne approximation le résoudre pour une fréquence d'excitation proche de la résonance. On néglige alors les termes oscillants rapidement. Tout calcul fait, on peut alors remonter à la probabilité de mesure l'état dans l'état symétrique alors qu'il était préparé dans l'état antisymétrique à $t = 0$:

$$P_{A \rightarrow S}(t) \simeq \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \sin^2\left(\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \frac{t}{2}\right). \quad (2.15)$$

On représente cette transition en **Figure 4**.

On voit alors que la probabilité de trouver un état préparé dans l'état antisymétrique dans l'état symétrique à un instant t oscille au cours du temps avec une pulsation Ω et une amplitude $P_{\max}$ telles que

$$\Omega = \frac{1}{2} \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \quad (2.16)$$

$$P_{\max} = \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}. \quad (2.17)$$

Ces oscillations de la probabilité de transition pour un système à deux niveaux sont appelées oscillations de Rabi et leur pulsation est appelée pulsation de Rabi.

On voit alors qu'à la résonance, on a une probabilité de transition d'amplitude 1 et avec une période $T = \frac{\pi}{\omega_1}$. Ainsi, on a une désexcitation périodique des molécules à coup sûr. Par ailleurs, plus l'interaction dipolaire est importante, et donc plus le champ est élevé, plus le phénomène de résonance est piqué autour de la fréquence propre de la molécule d'ammoniac.

Pour un champ électrique de l'ordre de 1 kV m^{-1} on obtient une période de 70 ns ce qui est largement inférieur à la période de désexcitation naturelle de l'ordre du mois dans le cadre de l'émission spontanée. Cette émission bien plus rapide et forcée par le champ électrique est appelée émission stimulée.

2.3 Le MASER et ses applications

Le MASER est un système qui réutilise ces phénomènes de séparation et de transition entre les états A et S. On peut en décrire le fonctionnement avec le schéma simplifié **Figure 5**.

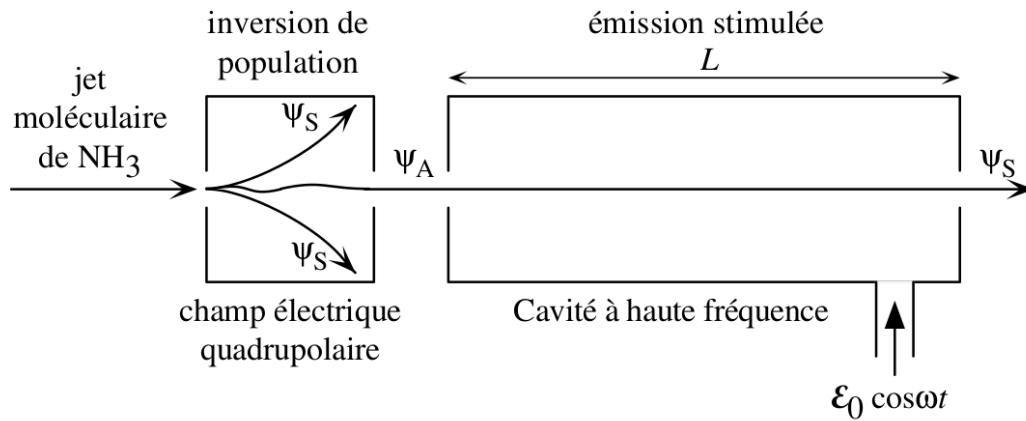


Fig. 5 : Principe de fonctionnement d'un MASER

Le principe est le suivant : on envoie un jet de molécules d'ammoniac contenant des molécules à la fois dans l'état A et l'état S. On effectue ensuite une inversion de population à l'aide de l'application d'un champ électrique inhomogène. Comme on l'a montré précédemment, les états A vont se concentrer dans les zones de champ faible tandis que les états S vont se concentrer dans les zones de champ fort. De cette manière on ne sélectionne que les états A que l'on fait entrer dans une cavité cohérente. Dans cette cavité règne un champ électrique oscillant qui va interagir avec les molécules d'ammoniac de la manière décrite dans la dernière sous partie. En se désexcitant les molécules vont émettre des photons à la fréquence $\nu = 24 \text{ GHz}$. La longueur de la cavité est ajustée à la vitesse des molécules ainsi qu'à la période d'émission stimulée de telle sorte à ce qu'en sortie on ne récupère un faisceau composé que d'états S. Ainsi le passage à travers la cavité aura permis la désexcitation de toutes les molécules entrantes et de récupérer un faisceau monochromatique de fréquence ν , c'est l'effet MASER.

Le MASER a d'abord trouvé des applications en astronomie où il permet d'amplifier des signaux très faibles sans amplifier le bruit de fond grâce à une sélectivité en fréquence de l'ordre de $\delta\omega \sim 1 \times 10^{-7}$. Des masers à molécules autres que NH_3 furent utilisés en 1965 par A. Penzias et R.W. Wilson lorsqu'ils firent la découverte du rayonnement fossile à 3 K qui constitue l'une des preuves observationnelles les plus nettes du Big Bang.

Conclusion

Aujourd'hui on a vu comment traiter un système quantique à deux niveaux en se concentrant sur le fonctionnement d'un MASER à ammoniac. Ceci nous a permis de voir des principes généraux applicables à tous les systèmes à deux niveaux.

Le principe de séparation de faisceau suivi d'une désexcitation stimulée par un champ électromagnétique se retrouve également dans le principe des horloges atomiques. Ce sont elles qui aujourd'hui fournissent la référence pour la seconde. On estime leur erreur à 1 seconde en 31 millions d'années. La transition se fait entre deux états de la structure hyperfine de l'atome de césium 133.