

LP43 - ÉVOLUTION TEMPORELLE D'UN SYSTÈME À DEUX NIVEAUX

10 juin 2021

Deleuze Julie & Jocteur Tristan

Niveau : L3

Bibliographie

♣ *Mécanique Quantique*, Basdevant & Dalibard

♣ *Physique Quantique, tome I*, Le Bellac

Prérequis

- Transformation quasi-statique
- Mécanique du point, Théorème de König
- Modèle cinétique du gaz parfait
- Grandeurs extensives et additives

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	2
1.3	Évolution libre et oscillations	3
2	Évolution temporelle forcée	4
2.1	Sélection d'états avec un champ statique	4
2.2	Émission stimulée avec un champ oscillant	5
2.3	Le MASER et ses applications	7
3	Animation	7

Remarques sur les leçons précédentes

- 2015 : Il est étonnant de voir cette leçon s'appuyer sur les états stationnaires sans aucun élément de justification. L'évolution d'un système quantique en régime forcé est trop souvent totalement négligée.
- Jusqu'en 2014, le titre était : Oscillateurs à deux degrés de liberté en mécanique classique et en mécanique quantique. Analogies et différences.
- 2009, 2010 : Le phénomène de battement (comme son analogue quantique) est au coeur de la leçon.
- 2005 : La notion de mode propre doit être parfaitement maîtrisée et définie avec précision.
- 2000 : Bien que couramment utilisé comme exemple de système quantique à deux niveaux, l'inversion de l'ammoniac est un exemple délicat, car le terme de couplage y est difficile à interpréter physiquement. On peut trouver d'autres systèmes à deux niveaux, plus simples à présenter.

Introduction

Pour restituer l'essentiel de la physique d'un système, il faut réussir à bien le représenter, c'est-à-dire à trouver tous ses états possibles. Souvent, on peut se limiter à 2 états et négliger les autres. Le formalisme de la mécanique quantique permet d'étudier le couplage entre ces deux états et la possibilité pour le système de passer de l'un à l'autre, et ainsi de rendre compte de certains phénomènes. Nous allons en voir un exemple avec 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

Basdevant p92, Le Bellac p156

La molécule d'ammoniac a une forme pyramidale, où l'atome d'azote occupe le sommet de la pyramide et où les trois atomes d'hydrogène forment un triangle équilatéral qui constitue la base de la pyramide (**dessin**). Les mouvements possibles de cette molécule sont très variés : elle peut effectuer des mouvements de translation et de rotation dans l'espace, 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 (elles ne sont pas équivalentes car à température ambiante, les niveaux de rotation de la molécule autour de son axe de symétrie sont excités). Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser uniquement à ces deux configurations.

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

- $A = 10^{-4}$ eV
- $E_{\text{vib}} = 0,12$ eV
- $E_{\text{rot}} = 10^{-3}$ eV

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

1.2 Modes propres et système à deux niveaux

Comment l'énergie potentielle V de la molécule varie-t-elle en fonction de la coordonnée x du plan des 3 H selon l'axe de symétrie de la molécule ? Pour la position d'équilibre $x = b = 0,4\text{Å}$, $V(x)$ passe par un minimum. Si nous obligeons x à diminuer, l'énergie croît, passe par un maximum $V_0 = 0,25\text{eV}$ pour $x = 0$, état instable pour lequel les quatre atomes sont dans le même plan. Si x devient négatif, nous avons « retourné » la molécule comme un parapluie. Manifestement il existe un autre minimum pour $x = -b$ et l'énergie $V(x)$ est symétrique par rapport à l'origine : $V(x) = V(-x)$. Dans la suite, nous allons remplacer le potentiel réel par un potentiel carré (**figure**).

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

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x)) = 0 \quad (1)$$

Compte tenu des conditions limites de la fonction d'onde, on aboutit à deux modes propres différents, un symétrique et un antisymétrique :

$$\text{région G : } \psi(x) = \pm\lambda \sin\left(b + \frac{a}{2} + x\right) \quad (2)$$

$$\text{région M : } \psi(x) = \begin{cases} \mu \cosh(Kx) & \text{solution symétrique} \\ \mu \sinh(Kx) & \text{solution antisymétrique} \end{cases} \quad (3)$$

$$\text{région D : } \psi(x) = \pm\lambda \sin\left(-b - \frac{a}{2} + x\right) \quad (4)$$

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

La résolution graphique des relations de dispersion de chacune des deux solutions permet d'obtenir la valeur des énergies associées à chaque mode propre, que l'on notera $E_0 \pm A$. Nous venons donc de trouver une base ψ_S, ψ_A dans laquelle le Hamiltonien H de la molécule est diagonal :

$$H = \begin{pmatrix} E_0 - A & 0 \\ 0 & E_0 + A \end{pmatrix}$$

La possibilité de passer d'un puits à l'autre par effet tunnel entraîne une baisse du niveau d'énergie moyen (ce qui peut se comprendre 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 oscillations

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

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = H|\psi\rangle \quad (5)$$

En notant $|\psi\rangle = \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix}$ dans la base $|\psi_S\rangle, |\psi_A\rangle$ on peut donc écrire :

$$\begin{cases} i\hbar \frac{da}{dt} = (E_0 - A)a \\ i\hbar \frac{db}{dt} = (E_0 + A)b \end{cases} \quad (6)$$

$$(7)$$

D'où

$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} a(0)e^{-\frac{i(E_0-A)t}{\hbar}} \\ b(0)e^{-\frac{i(E_0+A)t}{\hbar}} \end{pmatrix} = e^{-\frac{i(E_0)t}{\hbar}} \begin{pmatrix} a(0)e^{\frac{i\omega_0 t}{2}} \\ b(0)e^{-\frac{i\omega_0 t}{2}} \end{pmatrix}$$

Avec $\omega_0 = \frac{2A}{\hbar}$ la fréquence de Bohr. Pour étudier l'évolution temporelle entre les configurations droite et gauche, on peut remarquer que les vecteurs

$$|D\rangle = \frac{|\psi_S\rangle + |\psi_A\rangle}{\sqrt{2}} \quad |G\rangle = \frac{|\psi_S\rangle - |\psi_A\rangle}{\sqrt{2}} \quad (8)$$

Correspondent respectivement aux H du côté droit et gauche de l'azote. Donc pour une molécule initialement dans l'état $|D\rangle$, $a(0) = b(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}$ et

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i(E_0)t}{\hbar}} \begin{pmatrix} e^{\frac{i\omega_0 t}{2}} \\ e^{-\frac{i\omega_0 t}{2}} \end{pmatrix}$$

Ou dans la base $|D\rangle, |G\rangle$

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i(E_0)t}{\hbar}} \begin{pmatrix} i \sin\left(\frac{\omega_0 t}{2}\right) \\ \cos\left(\frac{\omega_0 t}{2}\right) \end{pmatrix}$$

la probabilité de trouver la molécule dans la configuration gauche vaut donc $\cos^2\left(\frac{\omega_0 t}{2}\right)$ et celle de la trouver dans la configuration droite $\sin^2\left(\frac{\omega_0 t}{2}\right)$. La molécule est dans la configuration gauche tous les $t = \frac{2n+1}{\omega_0}$ et dans la droite tous les $t = \frac{2n}{\omega_0}$. On a $\nu = \frac{2\pi}{\omega_0} = 24$ 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 (**refaire le dessin de la molécule avec \vec{d}**). Nous allons 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 pour cela l'opérateur X qui donne la position de l'atome d'azote dans la molécule selon la définition suivante : si le résultat de la mesure est $+1$ alors l'atome d'azote est dans le puits droit, et si le résultat de la mesure est -1 alors l'atome est dans le puits gauche. Dans la base des états $\{|D\rangle, |G\rangle\}$, l'opérateur position a donc la forme suivante :

$$X = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (9)$$

Et on a alors simplement dans la base $\{|\psi_S\rangle, |\psi_A\rangle\}$:

$$X = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

Si on note d le moment dipolaire intrinsèque de la molécule d'ammoniac selon son axe de révolution on peut alors définir l'opérateur moment dipolaire comme suit :

$$D = \begin{pmatrix} 0 & d \\ d & 0 \end{pmatrix} \quad (11)$$

L'énergie d'interaction entre un dipôle et un champ extérieur étant de la forme :

$$W = -D \cdot \mathcal{E}$$

Si l'on considère un champ électrique \mathcal{E} appliqué selon l'axe de révolution de la molécule on a alors simplement un terme additif au hamiltonien en régime libre qui prend la forme :

$$\hat{W} = -\mathcal{E} \hat{D} = \begin{pmatrix} 0 & -\eta \\ -\eta & 0 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \eta = \mathcal{E} d_0 \quad (12)$$

Le hamiltonien total du système est alors :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 - A & -\eta \\ -\eta & E_0 + A \end{pmatrix} \quad (13)$$

On peut alors diagonaliser ce nouvel hamiltonien et l'on trouve alors deux nouveaux états stationnaires $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$ associés aux énergies propres E_+ et E_- tels que :

$$\begin{aligned} E_- &= E_0 - \sqrt{A^2 + \eta^2} & |\psi_-\rangle &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\eta}{2A} \\ \sin \frac{\eta}{2A} \end{pmatrix} \\ E_+ &= E_0 + \sqrt{A^2 + \eta^2} & |\psi_+\rangle &= \begin{pmatrix} -\sin \frac{\eta}{2A} \\ \cos \frac{\eta}{2A} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (14)$$

Si l'on représente le diagramme énergétique associé en fonction du champ appliqué on obtient la chose suivante :

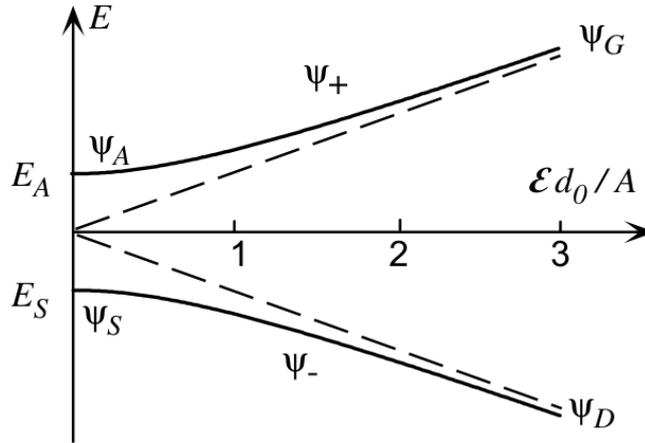


FIGURE 1 – Diagramme énergétique en présence d'un champ statique

La première observation est la suivante : plus le champ appliqué est intense, plus l'on va favoriser énergétiquement une configuration de la molécule qui correspond à un dipôle aligné avec le champ électrique. A fort champ, les états propres sont alors naturellement les états gauche et droite présentés précédemment.

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

$$\begin{aligned} E_{\mp} &\simeq E_0 \mp \left(A + \frac{d_0^2 \varepsilon^2}{2A} \right) \\ |\psi_{-}\rangle &\simeq |\psi_S\rangle \quad |\psi_{+}\rangle \simeq |\psi_A\rangle \end{aligned} \quad (15)$$

Ainsi, tout se passe comme si les états symétriques étaient soumis à un potentiel extérieur $U_{-} = -\frac{d^2 \varepsilon^2}{2A}$ et une force $F_{-} = \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{d^2 \varepsilon^2}{2A} \right)$, et les états antisymétriques à un potentiel extérieur $U_{+} = \frac{d^2 \varepsilon^2}{2A}$ et une force $F_{+} = -\overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{d^2 \varepsilon^2}{2A} \right)$. Les états antisymétriques vont donc se concentrer dans les zones de champ intense alors que les états symétriques vont se concentrer dans les zones de champ peu intense. En faisant interagir un faisceau de molécule 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.

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, ce qui est bien trop grand pour ce genre d'application ! On va alors montrer comment cet obstacle peut-être surmonté à nouveau par l'interaction des molécules avec un champ électrique mais cette fois oscillant à une pulsation proche de la fréquence propre d'émission.

Considérons un champ oscillant selon l'axe de révolution de la molécule de la forme $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t$, le Hamiltonien prend alors la forme suivante :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 - A & -\eta \cos \omega t \\ -\eta \cos \omega t & E_0 + A \end{pmatrix} \quad (16)$$

Cette fois le problème prend une toute autre dimension puisque le Hamiltonien dépend du temps et donc la résolution du problème doit nécessairement passer par la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = H|\psi\rangle \quad (17)$$

Pour ce faire, on note $|\psi\rangle$ l'état du système dans la base AS avec les coefficients :

$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} \quad (18)$$

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

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{a} &= (E_0 - A)a - \eta b \cos \omega t \\ i\hbar\dot{b} &= (E_0 + A)b - \eta a \cos \omega t \end{aligned} \quad (19)$$

On effectue alors le changement de variable suivant :

$$a(t) = e^{-i(E_0-A)t/\hbar}\alpha(t) \text{ et } b(t) = e^{-i(E_0+A)t/\hbar}\beta(t) \quad (20)$$

et on aboutit alors au système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{aligned} 2i\dot{\alpha} &= -\omega_1\beta \left(e^{i(\omega-\omega_0)t} + e^{-i(\omega+\omega_0)t} \right) \\ 2i\dot{\beta} &= -\omega_1\alpha \left(e^{-i(\omega-\omega_0)t} + e^{i(\omega+\omega_0)t} \right) \end{aligned} \quad (21)$$

avec

$$\omega, \quad \omega_0 = 2A/\hbar, \quad \text{et} \quad \omega_1 = \eta/\hbar = d\mathcal{E}_0/\hbar \quad (22)$$

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. Pour cela, on va négliger tous les termes oscillants rapidement. Tout calcul fait, on peut alors remonter à la probabilité de mesurer l'état dans l'état symétrique alors qu'il était préparé dans l'état antisymétrique à $t = 0$:

$$P_{A \rightarrow S}(t) \simeq \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \sin^2 \left(\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \frac{t}{2} \right) \quad (23)$$

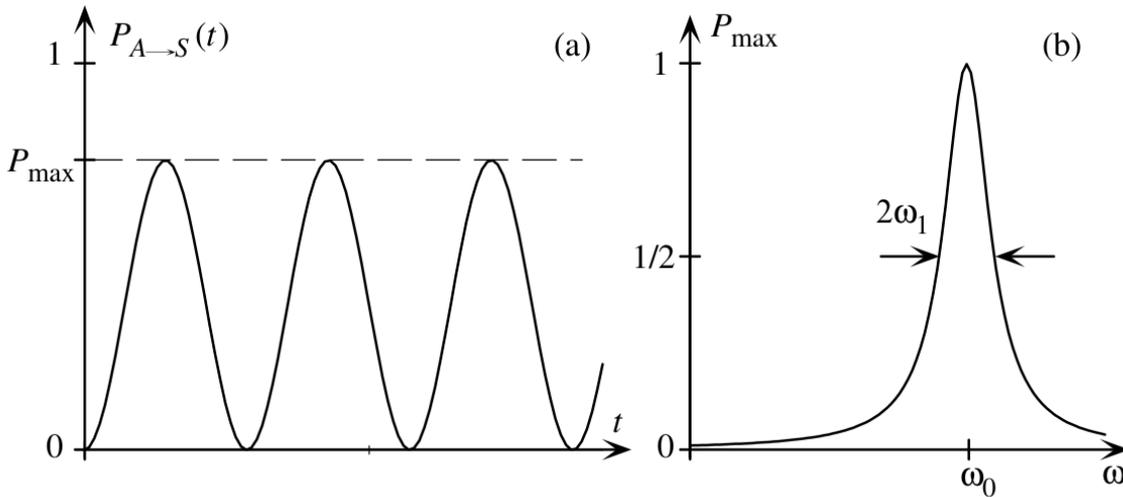


FIGURE 2 – Probabilité de transition

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 :

$$\Omega = \frac{1}{2} \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \quad (24)$$

$$P_{max} = \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \quad (25)$$

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 on obtient une période de 70 ns ce qui est largement inférieure à la période de désexcitation naturelle de l'ordre du mois dans le cas 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 suivant :

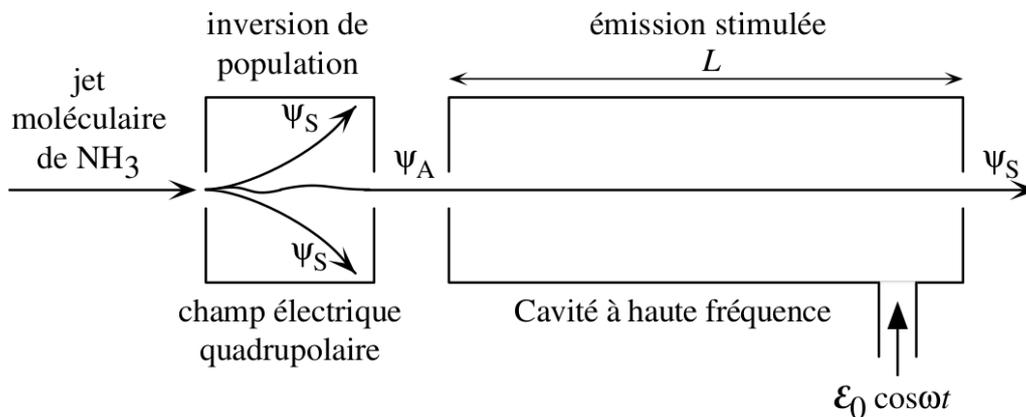


FIGURE 3 – Principe de fonctionnement d'un MASER

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 grâce à l'application d'un champ électrique inhomogène : comme on l'a montré précédemment, les états A vont se concentrer sur les zones de champ fort et les états S vont se concentrer vers les zones de champ faibles. De cette manière, on sépare les faisceaux A et S et on fait ensuite passer le faisceau A sélectionné dans une cavité cohérente. Dans cette cavité cohérente règne un champ électrique oscillant qui va interagir avec les molécules d'ammoniac de la manière décrite précédemment. En se désexcitant les molécules vont émettre des photons à la fréquence $\nu = \omega_0/2\pi = 24\text{GHz}$. La longueur de la cavité est ajustée à la vitesse des molécules et à la période d'émission stimulée de sorte qu'on ne récupère en sortie qu'un faisceau d'états S. Ainsi, globalement le passage à travers la cavité permet de désexciter 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 $\delta\omega/\omega \sim 10^{-7}$. De tels masers mais avec d'autres molécules que NH3 furent utilisés en 1965 par A. Penzias et R. W. Wilson lorsqu'il firent la découverte du rayonnement fossile à 3 Kelvin, qui constitue l'une des preuves observationnelles les plus nettes du Big Bang.

Ouverture ? Ce principe de séparation de faisceau suivie d'une désexcitation stimulée par la présence d'un champ électromagnétique se retrouve aussi dans le principe des horloge atomique. Aujourd'hui la référence de temps, qui est la seconde, est donnée par une horloge atomique au césium avec une erreur de 1 seconde pour 31 millions d'années. La transition se fait entre deux états de la structure hyperfine de l'atome césium 133.

3 Animation

<https://phet.colorado.edu/en/simulation/bound-states>

Questions et Remarques