

LP43 - Evolution temporelle d'un système quantique à 2 niveaux

Rapports du jury : Il est intéressant que les candidats s'appuient sur un exemple de système quantique à deux niveaux d'énergie pour construire cette leçon. 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. Le phénomène de battement (comme son analogue classique) est au coeur de la leçon. La notion de mode propre doit être parfaitement maîtrisée. 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. Le choix du système quantique à traiter doit être bien réfléchi. Les candidats doivent être conscients que le couplage par effet tunnel est délicat à traiter.

Niveau : Licence

Pré-requis:

- Formalisme ondulatoire de la mécanique quantique,
- LP40 et LP39 (puits de potentiel, confinement, effet tunnel),
- Algèbre et formalisme de Dirac,
- Base de fonctionnement du laser (lycée).

Bibliographie:

- 15 leçons de mécanique quantique, JL Basdevant. deBoeck.
- <http://romain.bel.free.fr/agregation/Lecons/LP60.pdf>
- Cohen-Tannoudji (1er tome il me semble)

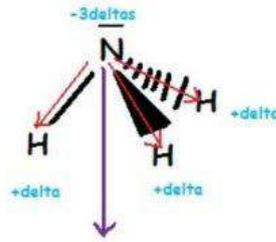
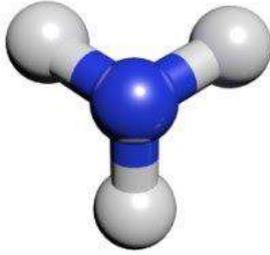
Introduction:

Nous savons qu'en mécanique classique, les grandeurs cinématiques r et p sont continues. Nous pouvons, grâce à un bilan des forces/énergies exercées sur le système, prédire l'état exact du corps. Dans le cas de la mécanique quantique, qui est une théorie probabiliste, les grandeurs du système sont discrètes (niveaux d'énergie quantifiés) et sont régies par des lois de distribution de probabilité. Jusqu'à présent, nous ne nous sommes intéressés qu'à des systèmes quantiques stationnaires, n'évoluant donc pas au cours du temps (ex : cas d'une particule piégée dans un puit de potentiel). Ils étaient définis comme isolés de toute interaction avec l'extérieur. Nous allons voir l'évolution temporelle d'un système à 2 niveaux à travers l'exemple de la molécule d'ammoniac.

I - Un système à 2 niveaux d'énergie : la molécule d'ammoniac

1) Double puits

Molécule d'ammoniac : NH_3 : on va s'intéresser à la position des 3 H par rapport au N



Les mouvements possible de cette molécule dans l'espace 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, les électrons peuvent se trouver dans des états excités. Une fois fixés les degrés de liberté de translation, rotation et vibration, pour la molécule dans son état fondamental électronique, il reste encore 2 configurations possible et on supposera malgré que le système soit complexe qu'on puisse se ramener à 2 états. (au niveau des énergies mises en jeu c'est justifié car c'est 2 configurations sont les mouvements correspondant aux états d'énergies les plus bas.)

Vidéo de l'inversion de la molécule :

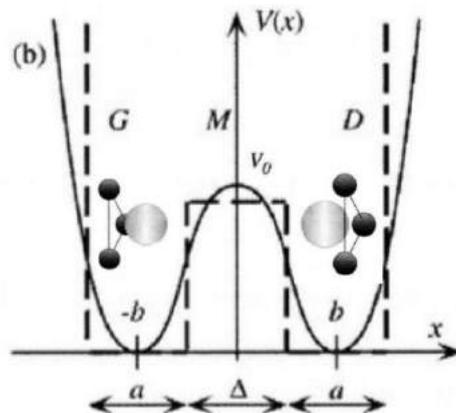
https://www.youtube.com/watch?time_continue=12&v=6tL_cWvycTk&feature=emb_title

Pour passer d'une configuration à l'autre, l'atome d'azote doit traverser le plan des atomes d'hydrogène, et ceci est possible grâce à l'effet tunnel que nous avons déjà vu précédemment (LP41).

→ 2 positions d'équilibre stables (en $x > 0$ et en $x < 0$) et 1 position instable (les 4 atomes H sont dans le même plan que N).

On peut alors représenter ces différentes positions par un potentiel à 2 puits :

Double puits de potentiel



→ On utilise l'approximation puits carrés.

Si l'énergie de la molécule est $E > V_0$ alors il se produit des oscillations périodiques de la gauche vers la droite (oscillation stationnaire \rightarrow puits rectangulaire infini, c'est la densité de proba qui est en sinus). Mais lorsque $E < V_0$, il y a toujours 2 configurations classiques possibles de même énergie mais que se passe-t-il quantiquement?

On définit en fonction de ces 2 configurations possibles: la molécule dans l'état G ψ_G et dans l'état D ψ_D .

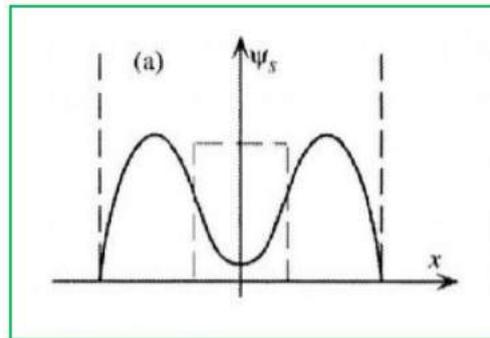
2) Etats stationnaires

Comment on a vu précédemment, le puit est symétrique, or la symétrie du potentiel se retrouve dans le densité de probabilité, donc la fonction est paire (symétrique) ou impaire (antisymétrique).

Etats stationnaires

- $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ $K = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$
- Région G : $\psi(x) = \pm \lambda \sin(k(b + \frac{a}{2} + x))$
- Région D : $\psi(x) = \lambda \sin(k(b + \frac{a}{2} - x))$
- Région M : $\psi(x) = \mu \cosh(Kx)$
 $\psi(x) = \mu \sinh(Kx)$

Etats stationnaires : solution symétrique ψ_S

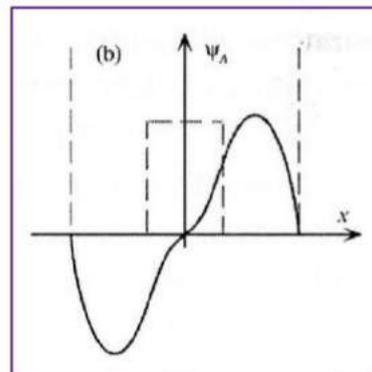


État d'énergie E_S .

Etats stationnaires

- $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ $K = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$
- Région G : $\psi(x) = \pm \lambda \sin(k(b + \frac{a}{2} + x))$
- Région D : $\psi(x) = \lambda \sin(k(b + \frac{a}{2} - x))$
- Région M : $\psi(x) = \mu \cosh(Kx)$
 $\psi(x) = \mu \sinh(Kx)$

Etats stationnaires : solution antisymétrique ψ_A



État d'énergie E_A .

$\rightarrow E_S$ différent de E_A (E_S est plus faible car la fonction antisymétrique passe par 0 ce qui correspond à un état instable, donc énergie E_A plus élevée).

On constate que la fonction d'onde existe dans la région classiquement illégale. Si on travaille en probabilité de présence $P(x)=|\psi(x)|^2$, on remarque que la particule a la même probabilité d'être à droite ou à gauche. C'est un problème de 2 puits couplés par effet tunnel.

II - Evolution temporelle

1) Inversion spontanée de la molécule

On a défini les fonctions d'ondes mais comment mettre quantiquement la particule à droite ou à gauche? Nous savons le faire grâce au principe de superposition, et il vient :

$$\psi_D = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_S + \psi_A) \text{ et } \psi_G = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_S - \psi_A)$$

Ces fonctions d'ondes décrivent les états où la particule est concentrée à gauche ou à droite.

On suppose qu'à $t=0$, la molécule est dans la configuration droite. Si on regarde l'évolution temporelle de la fonction d'onde on a :

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_S(x) \cdot \exp(-iE_S t/\hbar) + \psi_A(x) \cdot \exp(-iE_A t/\hbar))$$

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \exp(-iE_S t/\hbar) (\psi_S(x) + \psi_A(x) \cdot \exp(-i(E_A - E_S)t/\hbar))$$

On introduit la fréquence de Bohr $\hbar\omega = E_A - E_S$

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \exp(-iE_S t/\hbar) (\psi_S(x) + \psi_A(x) \cdot \exp(-i\omega t))$$

Et là on se rend compte qu'au temps $T = \pi/\omega$, la particule est à gauche :

$$\psi(x,T) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \exp(-iE_S T/\hbar) (\psi_S(x) - \psi_A(x)) = \exp(-iE_S T/\hbar) \cdot \psi_G$$

Ce phénomène est vraiment contraire à la mécanique classique. Quantiquement, il y a une oscillation permanente entre les deux puits à la pulsation $\omega = (E_A - E_S)/\hbar \rightarrow$ Inversion spontanée de la molécule.

La probabilité de présence s'écoulera périodiquement d'un puits à l'autre par effet tunnel (comme des vases communicants).

Cette fréquence d'inversion se mesure avec précision, dans l'état le plus bas $E_A - E_S = 10^{-4}$ eV soit une fréquence $\nu = 24\,000$ MHz et donc $\lambda = 1,25$ cm \rightarrow période $\tau = 4,2 \cdot 10^{-11}$ s. On peut donc mesurer cette fréquence, car le moment dipolaire de la molécule d'ammoniac s'inverse dans la molécule se retourne, et il en résulte l'émission ou l'absorption d'une onde hertzienne à cette fréquence.

D'un point de vue historique :

1945 : découverte de l'inversion

1950 : Maser

2) Formalisme de Dirac

Dans la base $\{|\psi_S\rangle; |\psi_A\rangle\}$, l'Hamiltonien correspondant aux sous-espace de dimension 2:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 - A & 0 \\ 0 & E_0 + A \end{pmatrix} \text{ avec } E_0 = (E_A + E_S)/2 \text{ et } 2A = E_A - E_S$$

On va utiliser l'observable position pour pouvoir déterminer la position de la molécule position de l'atome central N) à chaque instant:

$$\hat{X} = x_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Il est intéressant de passer dans la base $\{|\psi_D\rangle; |\psi_G\rangle\}$, où X est diagonale:

$$\hat{X} = x_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

On constate que l'hamiltonien n'est pas diagonal :

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

Les termes non diagonaux sont des termes de transition qui permettent le passage de droite à gauche donc l'inversion de la molécule.

En calculant les valeurs propres et les états propres de H on a :

$$E_- = E_0 - A \text{ et } E_+ = E_0 + A$$

$$|\psi_D\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_S\rangle + |\psi_A\rangle) \text{ et } |\psi_G\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_S\rangle - |\psi_A\rangle)$$

On retrouve les états obtenus précédemment avec le formalisme ondulatoire.

$$\text{On a } |\psi(t)\rangle = (1/\sqrt{2}) \begin{pmatrix} e^{-\frac{iE_S t}{\hbar}} \\ e^{-\frac{iE_A t}{\hbar}} \end{pmatrix}$$

Si on calcule la valeur moyenne de la position:

$$\langle \hat{X} \rangle = \langle \psi(t) | \hat{X} | \psi(t) \rangle = \frac{1}{2} x_0 \cdot 2 \operatorname{Re} \left(e^{-\frac{i(E_A - E_S)t}{\hbar}} \right) = x_0 \cos(\omega t) \text{ avec } \omega = \hbar / (E_A - E_S) \text{ et } x_0 \text{ la position à l'instant } t=0.$$

On constate alors que la position de la molécule oscille bien entre les 2 positions (x_0 et $-x_0$) au cours du temps.

III - Principe du fonctionnement du Maser

MASER : Microwave amplification by stimulated emission of radiation. Il a transformé la physique des ondes hertziennes, les télécommunications, et l'astrophysique.

→ Molécule dans un champ électrique uniforme

On place notre molécule dans un champ E, du fait de son moment dipolaire, elle va interagir avec le champ électrique. Le système a donc une énergie potentielle :

$$W = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} \text{ (on suppose D et E parallèles)}$$

Si on passe en écriture d'observable on a $\hat{W} = -\mathcal{E} \hat{D}$, où D le moment dipolaire relié à la position X.

$$\hat{D} = q_0 \hat{X} = \begin{pmatrix} 0 & d_0 \\ d_0 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{W} = \begin{pmatrix} 0 & -d_0 \mathcal{E} \\ -d_0 \mathcal{E} & 0 \end{pmatrix}$$

On a donc $H = H_0 + W$

Champ fixe uniforme

En champ fixe uniforme, posons $\eta = d_0 \mathcal{E}$, le hamiltonien est

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 - A & -\eta \\ -\eta & E_0 + A \end{pmatrix} \quad (7.30)$$

Trouver les niveaux d'énergie et les états propres correspondants revient à diagonaliser cette matrice.

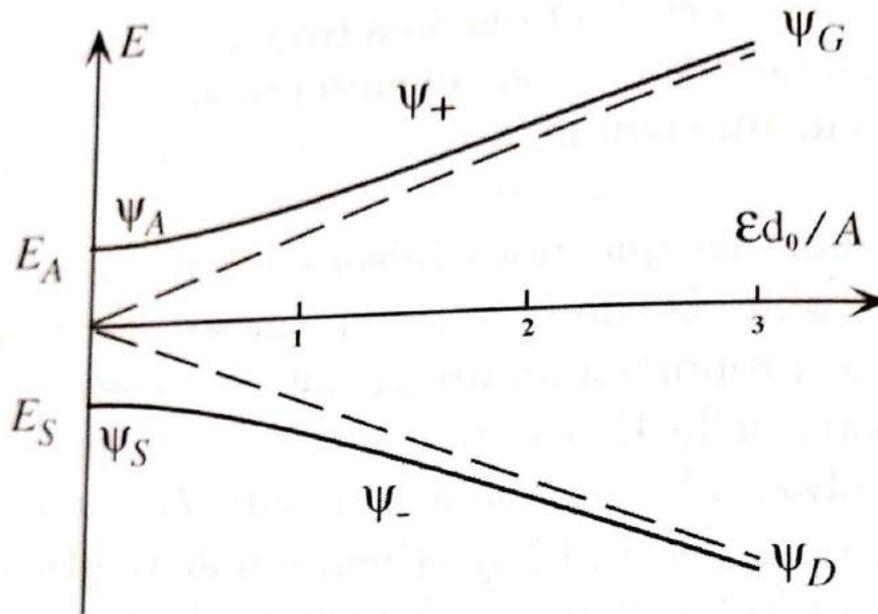
En se reportant à (7.17) et (7.18), les valeurs propres et vecteurs propres de \hat{H} s'obtiennent aisément

$$E_- = E_0 - \sqrt{A^2 + \eta^2} \quad |\psi_-\rangle = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix}, \quad (7.31)$$

$$E_+ = E_0 + \sqrt{A^2 + \eta^2} \quad |\psi_+\rangle = \begin{pmatrix} -\sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} \text{ avec } \tan 2\theta = \eta/A. \quad (7.32)$$

La variation de ces niveaux d'énergie en fonction du champ électrique appliqué \mathcal{E} est représentée sur la figure (7.7). La validité de ce résultat repose sur la condition que E ne doit être pas trop grand et qu'on n'atteigne pas le niveau E_1 , sans quoi il faudrait tenir compte des niveaux supérieurs (système à 4 niveaux, 6 niveaux etc.). La valeur de d_0 laisse de la marge.

(Le niveau E_1 correspond au 3ème niveau de la molécule d'ammoniac, car elle ne comporte pas uniquement que 2 niveaux, mais on a réduit notre problème à 2 niveaux pour décrire le passage de la configuration à l'autre par effet tunnel).

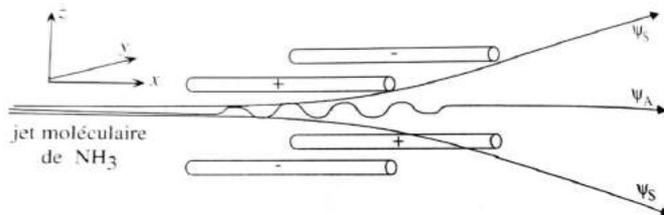


On constate qu'à champ faible, l'effet tunnel tend à symétriser la molécule ce qui résulte dans un moment dipolaire moyen nul, on se rapproche du cas précédent où on n'avait pas de champ, la molécule passe d'une configuration à l'autre : principe de l'effet tunnel.

A champ fort, le champ tend à la tirer vers les configurations classiques (droite ou gauche) où elle a un moment dipolaire moyen $\pm d_0$. L'effet du champ l'emporte sur l'effet tunnel, la molécule est totalement polarisée.

→ Molécule dans un champs oscillant

Sélection de l'état de plus haute énergie :
inversion de population



On constate que la molécule va avoir une trajectoire différente suivant son état S ou A. On peut alors à l'aide d'un champ inhomogène séparé spatialement les 2 configurations (cela agit comme un filtre).

En fait dans le cas de NH_3 , si on utilise un jet moléculaire et un champ électrique quadrupolaire, le faisceau A est stable et focalisable alors que le faisceau S est instable et se disperse. Ce qui importe, c'est qu'on réalise une inversion de populations. On sélectionne toutes les molécules qui sont dans l'état A, état le plus énergétique.

Pour le MASER, on va obliger les molécules dans l'état ψ_A à restituer l'énergie en retombant dans l'état ψ_S . Il faut les obliger car spontanément ces molécules se désexcitent et retombent dans l'état S, mais très lentement (1 mois en moyenne). On effectue cette opération par un dispositif de résonance en soumettant la molécule à un champ oscillant accordé à la fréquence de Bohr du système, car en 1917, Einstein découvre l'émission stimulée, soumis à un champ accordé, un système dans un état excité peut se désexciter très rapidement.

La molécule est alors placée dans un champ oscillant:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t \quad ,$$

POSONS toujours $\eta = d_0 \mathcal{E}_0$, l'hamiltonien s'écrit

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 - A & -\eta \cos \omega t \\ -\eta \cos \omega t & E_0 + A \end{pmatrix} \quad . \quad (7.39)$$

Il y a maintenant une différence avec les problèmes considérés jusqu'ici : l'hamiltonien \hat{H} dépend maintenant *explicitement* du temps, le système n'est plus isolé, on ne peut plus faire usage des états stationnaires. Il faut résoudre l'équation de Schrödinger, c'est-à-dire qu'en écrivant $|\psi(t)\rangle = a(t)|\psi_S\rangle + b(t)|\psi_A\rangle$, il faut résoudre l'équation $i\hbar(d/dt)|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle$ pour connaître l'évolution d'un état. Ecrivons le vecteur d'état d'une molécule comme :

$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} \quad . \quad (7.40)$$

L'équation de Schrödinger se ramène au système différentiel du premier ordre :

$$i\hbar\dot{a} = (E_0 - A)a - \eta b \cos \omega t \quad , \quad (7.41)$$

$$i\hbar\dot{b} = (E_0 + A)b - \eta a \cos \omega t \quad . \quad (7.42)$$

En posant $a(t) = e^{-i(E_0-A)t/\hbar}\alpha(t)$ et $b(t) = e^{-i(E_0+A)t/\hbar}\beta(t)$, on obtient :

$$2i\dot{\alpha} = -\omega_1 \beta \left(e^{i(\omega-\omega_0)t} + e^{-i(\omega+\omega_0)t} \right) \quad , \quad (7.43)$$

$$2i\dot{\beta} = -\omega_1 \alpha \left(e^{-i(\omega-\omega_0)t} + e^{i(\omega+\omega_0)t} \right) \quad . \quad (7.44)$$

Ce système fait intervenir trois pulsations :

$$\omega, \quad \omega_0 = \frac{2A}{\hbar}, \quad \text{et} \quad \omega_1 = \frac{\eta}{\hbar} = \frac{d_0 \mathcal{E}_0}{\hbar} \quad . \quad (7.45)$$

Partant de l'état $|\psi_A\rangle$ à $t = 0$, c'est-à-dire $a(0) = 0$ et $b(0) = 1$, on souhaite calculer la probabilité $|a(t)|^2$ de retrouver le système dans l'état $|\psi_S\rangle$ à un instant t .

Physiquement, ce système différentiel correspond à des oscillations forcées avec un phénomène de *résonance*⁵ à $\omega = \omega_0$. Sa résolution analytique exacte n'est pas possible, mais on peut en obtenir une excellente solution approchée, au voisinage de la résonance $\omega \sim \omega_0$, en négligeant les termes qui oscillent rapidement $e^{\pm i(\omega+\omega_0)t}$. On se ramène alors à un système différentiel exactement soluble que nous étudierons complètement dans le cas de la résonance magnétique. Nous nous contentons ici d'en donner la solution.

La probabilité de transition $P_{A \rightarrow S}(t)$ qu'au bout du temps t ces molécules, sous l'influence du champ oscillant, soient passées dans l'état $|\psi_S\rangle$ et se soient donc « vidées » de l'énergie $2A = E_A - E_S$ est donnée par :

$$P_{A \rightarrow S}(t) \simeq \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \sin^2 \left(\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \frac{t}{2} \right) \quad . \quad (7.46)$$

→ Oscillations de Rabi : la probabilité est maximale pour $\omega = \omega_0$: comportement résonant.

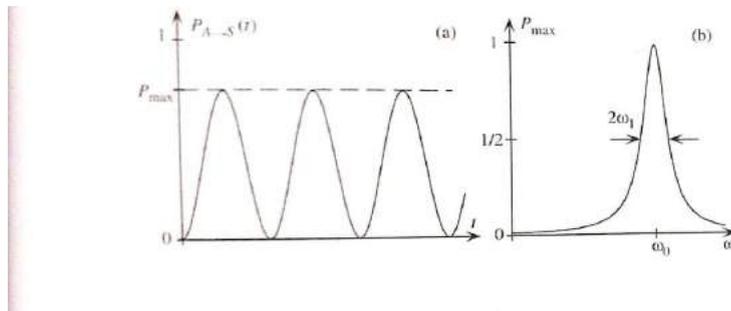


Fig. 7.9. Oscillation de Rabi. (a) : Probabilité de trouver la molécule dans l'état $|\psi_S\rangle$ en fonction du temps. (b) : Courbe de résonance montrant la probabilité maximum de transition en fonction de la pulsation ω du champ externe.

Ainsi, si la fréquence du champ est accordée au voisinage de la résonance, pratiquement toutes les molécules se vident de leurs énergies.

En pratique, le MASER à NH_3 inventé en 1951 fonctionne de façon suivante :

A partir d'un jet moléculaire de vitesse v issu d'une enceinte de 100K on sépare les molécules dans l'état A par un champ électrique quadrupolaire. On fait ensuite passer le faisceau préparé dans une cavité à haute fréquence où règne un champ électrique oscillant et où la longueur de la cavité L est ajustée de façon $L/v=T$ avec T le temps nécessaire pour que les molécules se vident de leurs énergies, ainsi en sortie elles sont toutes retombées dans l'état S et on a restitué à la cavité l'énergie $E_a - E_s$ sous forme de rayonnement électromagnétique de pulsation ω_0 .

Conclusion:

Les Masers ont permis par exemple la réalisation d'horloges atomiques

(https://fr.wikipedia.org/wiki/Horloge_atomique#Principe_de_fonctionnement)

Ouverture sur les lasers : ils fonctionnent sur une gamme différentes de longueurs d'ondes avec une technique d'inversion de population plus sophistiquée mais il n'y a pas différence fondamentale.

Remarques :

-Avant le titre de la leçon était une analogie entre quantique et classique. On peut par exemple parler du pendule couplé ou encore oscillateur couplé par élasticité en classique.

- Il est possible de traiter d'autres systèmes à 2 niveaux : le spin $\frac{1}{2}$ jusqu'à l'ouverture à la RMN

<https://martinbourhis.monsite-orange.fr/file/ef7399331e93eb883317d85f907f243f.pdf>

<https://martinbourhis.monsite-orange.fr/file/9c430c17a6e9ae4a3883b1a35bdbec17.pdf>

-Il peut être aussi nécessaire au début de la leçon de montrer le passage de la statique à la dynamique quantique : équation de Schrödinger, état propre, vecteur propre, observable..

Questions:

-Est-ce réalisable physiquement de n'avoir qu'à faire des superpositions des 2 états de plus basse énergie alors qu'il existe on le sait dans le cas de la molécule d'ammoniac d'autres niveaux d'énergies? Oui, on sait le faire en pratique, il faut contrôler l'énergie. Par exemple dans un gaz à température T , on sait que le rapport des populations est donnée par la loi de Boltzmann. La température nous donne une coupure fini de composantes.

- Émission stimulée, deux photons identiques, pas incompatible avec Pauli ?

Non car le photon est un boson : pas de restriction.

-Vous avez parlé de « résonance », en quoi est-ce une résonance ?

Phénomène pour un système auquel est associé une fréquence précise peut être

-Qu'est-ce qu'un état fondamental ?

Etat de plus basse énergie

-Donner l'équation de Schrödinger

-Quelle formulation est la plus générale : dépendante ou indépendante du temps ?

-Comment s'écrit l'énergie potentielle d'une particule dans un champ électrique en classique ?

-Comment visualiser l'évolution temporelle d'un système quantique

-En mécanique quantique, quelle est l'origine du couplage entre les deux puits ?

-Est-ce que les modes propres en mécanique classique et les états propres en mécanique quantique représentent la même chose ?

-Comment justifier l'approximation de Born-Oppenheimer ?

-Définition d'un mode propre ? Influence du couplage dans les deux systèmes ?

-À quelle condition on observe des battements ?

-Comment expliquer de manière rigoureuse (sans utiliser les symétries du problème) que la fonction d'onde en mécanique quantique et la fonction déplacement en mécanique classique puissent se décomposer en une partie symétrique et une partie antisymétrique ?

-Qu'en est-il pour la fonction d'onde d'un système de particules indiscernables ?

-Peut-on traiter le problème de la molécule d'ammoniac en utilisant la théorie des perturbation ?

-Lors de la levé de dégénérescence des niveaux d'énergie de la molécule d'ammoniac, l'énergie moyenne des deux niveaux est plus basse que l'énergie du niveaux de départ. Pourquoi ? Ce phénomène existe-t-il en mécanique classique ?

-Comment mettre en évidence par l'algèbre linéaire l'existence d'un mode symétrique et d'un mode antisymétrique en mécanique classique ?

-Comment obtenir par la même méthode (algèbre linéaire) l'énergie des niveaux non dégénérés de la molécule d'ammoniac ?

-Saveur des neutrinos : quelles en sont les particularités ? Système à trois niveaux

-Autre système à 2 niveau ? Polarisation (Photon 2 niveaux de polarisation)

-Comment distingue-t-on la gauche de la droite ? Faire tourner la molécule (parler de moment cinétique intrinsèque).