# Tutorat 2 : Le maser à ammoniac

## Corrigé (5 mai 2021)

G. Lang

LPEM (ESPCI Paris, Univ. PSL, CNRS, Sorbonne Univ.)



*En cas d'erreurs ou de coquilles : guillaume.lang@espci.psl.eu*

# Plan

Les états $|\Psi_D\rangle$ et $|\Psi_G\rangle$, les états $|\Psi_A\rangle$ et $|\Psi_S\rangle$

La molécule $NH_3$ dans un champ électrique statique

Interaction avec un champ oscillant

# Question 1.1

Dans la base $\{|\Psi_D\rangle, |\Psi_G\rangle\}$, le système admet pour hamiltonien :

$$\hat{\mathbf{H}}_\mathbf{0} = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix}$$

Les énergies sont données par :

$$\begin{vmatrix} E_0 - E & -A \\ -A & E_0 - E \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow (E_0 - E)^2 - A^2 = 0 \Leftrightarrow E = E_0 \pm A$$

# Question 1.1

Les états sont donnés par :

$$\hat{\mathbf{H}}_\mathbf{0} \left(\alpha \left|\Psi_G\right\rangle + \beta \left|\Psi_D\right\rangle\right) = E \left(\alpha \left|\Psi_G\right\rangle + \beta \left|\Psi_D\right\rangle\right)$$

$$\Leftrightarrow \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{lcl} (E_0 - E)\alpha & = & A\beta \\ (E_0 - E)\beta & = & A\alpha \end{array} \right.$$

Soit pour

$$E = E_0 + A : \quad \alpha = -\beta \quad \Leftrightarrow \quad \left|\Psi_A\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left|\Psi_D\right\rangle - \left|\Psi_G\right\rangle\right)$$

$$E = E_0 - A : \quad \alpha = \beta \quad \Leftrightarrow \quad \left|\Psi_S\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left|\Psi_D\right\rangle + \left|\Psi_G\right\rangle\right)$$

# Questions 1.2 et 1.3

1.2) Cf. tutorat 1…

1.3)

$$\left\{ \begin{array}{rcl} |\Psi_S\rangle + |\Psi_A\rangle & = & \sqrt{2}\,|\Psi_D\rangle \\ |\Psi_S\rangle - |\Psi_A\rangle & = & \sqrt{2}\,|\Psi_G\rangle \end{array} \right.$$

$$\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{0}} = \begin{pmatrix} E_0 - A & 0 \\ 0 & E_0 + A \end{pmatrix}_{\{|\Psi_S\rangle, |\Psi_A\rangle\}}$$

# Question 1.4

Soit :

$$|\Psi\rangle = a\,|\Psi_S\rangle + b\,|\Psi_A\rangle \tag{1}$$

$|\Psi\rangle$ est un état stationnaire $\Leftrightarrow$ $a$ ou $b$ nul

Faisons agir l'opérateur évolution pour un instant $t$ quelconque :

$$\begin{aligned}
|\Psi(t)\rangle &= \hat{\mathbf{U}}(t,0)\,|\Psi(t=0)\rangle && (2)\\
&= e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{H}}_0 t}\,|\Psi(t=0)\rangle && (3)\\
&= e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{H}}_0 t}\,(a\,|\Psi_S\rangle + b\,|\Psi_A\rangle) && (4)\\
&= a\,e^{-\frac{i}{\hbar}E_S t}\,|\Psi_S\rangle + b\,e^{-\frac{i}{\hbar}E_A t}\,|\Psi_A\rangle && (5)\\
&= e^{-\frac{i}{\hbar}E_0 t}\left(a\,e^{\frac{i\omega_0 t}{2}}\,|\Psi_S\rangle + b\,e^{-\frac{i\omega_0 t}{2}}\,|\Psi_A\rangle\right) && (6)
\end{aligned}$$

avec $\omega_0 = 2A/\hbar$.

# Question 1.4

Supposons : $|\Psi(t=0)\rangle = |\Psi_D\rangle$ (molécule « à droite »)

Cela équivaut à : $a = b = \frac{1}{\sqrt{2}}$

Alors (6) devient :

$$|\Psi(t)\rangle = \underbrace{\frac{e^{-\frac{i}{\hbar}E_0 t}}{\sqrt{2}} e^{\frac{i\omega_0 t}{2}}}_{\text{facteur de phase global}} \left(|\Psi_S\rangle + e^{-i\omega_0 t}|\Psi_A\rangle\right) \tag{7}$$

D'où :

$$\left|\Psi\left(t = \frac{\pi}{\omega_0}\right)\right\rangle \propto |\Psi_S\rangle - |\Psi_A\rangle \tag{8}$$

$$\propto |\Psi_G\rangle \tag{9}$$

$\rightarrow$ oscillation de période $\frac{2\pi}{\omega_0}$

# Question 1.5

Trivialement :

$$\hat{\mathbf{X}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}_{\{|\Psi_D\rangle, |\Psi_G\rangle\}}$$

Par ailleurs :

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{X}} \, |\Psi_S\rangle & = & \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\Psi_D\rangle - |\Psi_G\rangle\right) & = & |\Psi_A\rangle \\ \hat{\mathbf{X}} \, |\Psi_A\rangle & = & \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\Psi_D\rangle + |\Psi_G\rangle\right) & = & |\Psi_S\rangle \end{cases}$$

D'où :

$$\hat{\mathbf{X}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_{\{|\Psi_S\rangle, |\Psi_A\rangle\}}$$

# Question 1.6

$$\left\langle \hat{\mathbf{X}}(t) \right\rangle = \langle \Psi(t) | \, \hat{\mathbf{X}} \, | \Psi(t) \rangle \tag{10}$$

Si $|\Psi(t=0)\rangle = |\Psi_D\rangle$, alors $|\Psi(t)\rangle$ est donné par (7).

Par produit du facteur de phase global avec son conjugué dans (10), il ne reste qu'un préfacteur $1/2$, si bien que :

$$\left\langle \hat{\mathbf{X}}(t) \right\rangle = \frac{1}{2} \left( \langle \Psi_S | + e^{i\omega_0 t} \langle \Psi_A | \right) \hat{\mathbf{X}} \left( |\Psi_S\rangle + e^{-i\omega_0 t} |\Psi_A\rangle \right) \tag{11}$$

$$= \frac{1}{2} \left( e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t} \right) \tag{12}$$

$$= \cos(\omega_0 t) \tag{13}$$

L'observable $\hat{\mathbf{X}}$ décrit l'oscillation.

En particulier : $\left\langle \hat{\mathbf{X}}(t=0) \right\rangle = 1$, $\left\langle \hat{\mathbf{X}}(t=\frac{\pi}{\omega_0}) \right\rangle = -1$

# Questions 2.1 et 2.2

2.1)

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_\mathbf{0} + \hat{\mathbf{W}} = \hat{\mathbf{H}}_\mathbf{0} - \underbrace{E}_{scalaire} \hat{\mathbf{D}} = \hat{\mathbf{H}}_\mathbf{0} - d_0 E \hat{\mathbf{X}}$$

d'où :

$$\hat{\mathbf{H}} = \begin{pmatrix} E_0 - A & -d_0 E \\ -d_0 E & E_0 + A \end{pmatrix}_{\{|\Psi_S\rangle, |\Psi_A\rangle\}} \tag{14}$$

2.2) En appliquant les résultats donnés dans l'énoncé :

$$\lambda_\pm = E_0 \pm \sqrt{A^2 + (d_0 E)^2} \tag{15}$$

$$\begin{cases} |\Psi_+\rangle = \quad \cos\theta\, |\Psi_S\rangle + \sin\theta\, |\Psi_A\rangle \\ |\Psi_-\rangle = -\sin\theta\, |\Psi_S\rangle + \cos\theta\, |\Psi_A\rangle \end{cases} \tag{16}$$

avec :

$$\tan(2\theta) = \frac{|-2 d_0 E|}{-2A} = -\frac{d_0 E}{A} \qquad \theta \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right[ \tag{17}$$

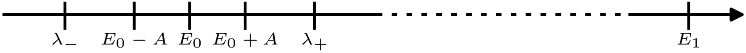
# Question 2.3

En résumé : $\underbrace{E_0}_{\text{dégén. 2}} \xrightarrow{\text{effet tunnel}} \{E_0 - A, E_0 + A\} \xrightarrow{\text{champ électrique}} \{\lambda_-, \lambda_+\}$

Mais on a ignoré : $E_1, E_2, E_3 \ldots$

Peut-on vraiment parler de système à deux niveaux ?

D'après (15) : $\lambda_- \leq E_0 - A \qquad E_0 + A \leq \lambda_+$




Pour $E$ très grand, on pourrait avoir $(\lambda_+ - \lambda_-)$ comparable à $(E_1 - \lambda_+)$. L'approximation à deux niveaux serait alors fausse.
Vérifions pour une « grande » valeur de $E$, par ex. $E = 1$ MV/m :

$$\left\{ \begin{array}{ll} d_0 & = 3\ 10^{-11} \text{ eV/(V/m)} \\ 2A & \approx 10^{-4} \text{ eV} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{ll} \lambda_+ - \lambda_- & \approx 10^{-4} \text{ eV} \\ E_1 - \lambda_+ & \approx 0.12 \text{ eV} \end{array} \right.$$

OK !

# Question 2.3 - Champ faible

$$\boxed{d_0 E \ll A} \tag{18}$$

**ÉNERGIES**

D'après (15) :

$$\lambda_\pm = E_0 \pm A\sqrt{1 + \left(\frac{d_0 E}{A}\right)^2} \tag{19}$$

$$\approx E_0 \pm A\left(1 + \frac{1}{2}\left(\frac{d_0 E}{A}\right)^2\right) \text{ avec } (1+x)^\alpha \underset{0}{\sim} 1 + \alpha x \tag{20}$$

Dépendance quadratique en champ électrique !
À suivre...

# Question 2.3 - Champ faible

## États

D'après (16) :

$$\begin{cases} |\Psi_+\rangle = \cos\theta\,|\Psi_S\rangle + \sin\theta\,|\Psi_A\rangle \\ |\Psi_-\rangle = -\sin\theta\,|\Psi_S\rangle + \cos\theta\,|\Psi_A\rangle \end{cases}$$

$d_0 E \ll A \quad \Rightarrow \tan(2\theta) \to 0^- \quad \Rightarrow \theta \to \frac{\pi}{2}^-$

Alors $\sin\theta \approx 1$ et pour $\theta = \frac{\pi}{2} - x$ :

$$\begin{cases} \cos\theta \sim x \\ \tan 2\theta \sim -2x \end{cases} \Rightarrow \cos\theta \sim \frac{d_0 E}{2A}$$

Finalement (en déphasant $|\Psi_-\rangle$ de $\pi$) :

$$\begin{cases} |\Psi_+\rangle \approx |\Psi_A\rangle + \frac{d_0 E}{2A}\,|\Psi_S\rangle \\ |\Psi_-\rangle \approx |\Psi_S\rangle - \frac{d_0 E}{2A}\,|\Psi_A\rangle \end{cases} \tag{21}$$

# Question 2.3 - Champ faible

**RETOUR SUR** $\lambda_\pm = f(E^2)$

Interaction dipôle électrique - champ électrique :

$W = -\vec{D} \cdot \vec{E} \rightarrow$ linéaire en $E$... sauf si le dipôle est induit !

Calculons $\left\langle \hat{\mathbf{D}} \right\rangle$ :

$$\langle \Psi_+ | \hat{\mathbf{D}} | \Psi_+ \rangle = \begin{pmatrix} \frac{d_0 E}{2A} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & d_0 \\ d_0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{d_0 E}{2A} \\ 1 \end{pmatrix} \tag{22}$$

$$= +\frac{d_0^2 E}{A} \tag{23}$$

$$\langle \Psi_- | \hat{\mathbf{D}} | \Psi_- \rangle = -\frac{d_0^2 E}{A} \tag{24}$$

$\Rightarrow$ dipôle induit de polarisabilité $\alpha = \frac{d_0^2}{A}$

# Question 2.3 - Champ fort

$$\boxed{d_0 E \gg A} \tag{25}$$

**Énergies**

$$\lambda_\pm \approx E_0 \pm d_0 E \tag{26}$$

Linéaire en $E$ : dipôle induit saturé

**États**

$$d_0 E \gg A \quad \Rightarrow \tan(2\theta) \to -\infty \quad \Rightarrow \theta \to \frac{\pi}{4}$$

d'où (en déphasant $|\Psi_-\rangle$ de $\pi$) :

$$\begin{cases} |\Psi_+\rangle \approx \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\Psi_S\rangle + |\Psi_A\rangle\right) = |\Psi_D\rangle \\ |\Psi_-\rangle \approx \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\Psi_S\rangle - |\Psi_A\rangle\right) = |\Psi_G\rangle \end{cases} \tag{27}$$

# Question 2.3 - Champ limite

La compétition entre le champ électrique ($d_0 E$) et l'effet tunnel ($A$) décide de la proximité des états propres avec :

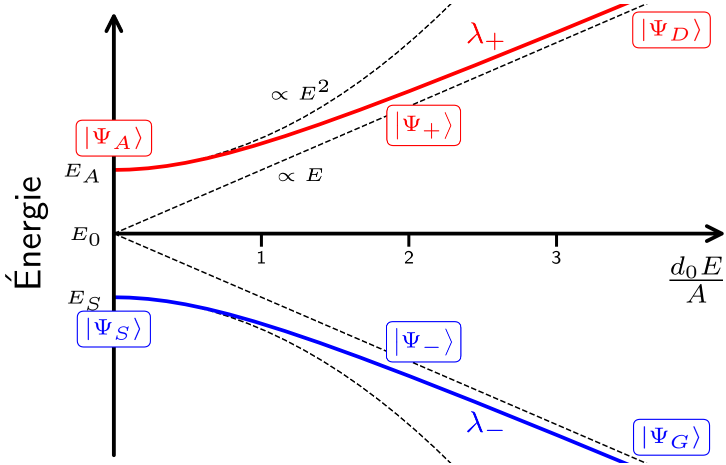
$$\begin{array}{ll} |\Psi_S\rangle\,,|\Psi_A\rangle & \text{(champ faible)} \\ |\Psi_D\rangle\,,|\Psi_G\rangle & \text{(champ fort)} \end{array}$$

Le changement de régime a lieu pour : $d_0 E \approx A$

$NH_3$ ($A$ grand) : $E \approx \frac{5.10^{-5}}{3.10^{-11}} \approx 1.7\ 10^6$ V/m

$PH_3$ ($A$ petit) : $E \approx 30$ V/m

# Question 2.4



$\lambda_+$
$|\Psi_D\rangle$
$\propto E^2$
$|\Psi_A\rangle$
$|\Psi_+\rangle$
$E_A$
$\propto E$
Énergie
$E_0$
1
2
3
$\frac{d_0 E}{A}$
$E_S$
$|\Psi_S\rangle$
$|\Psi_-\rangle$
$\lambda_-$
$|\Psi_G\rangle$

# Question 2.5

Champ faible : $|\Psi_+\rangle \approx |\Psi_A\rangle \qquad |\Psi_-\rangle \approx |\Psi_S\rangle$

**PREMIÈRE APPROCHE**

En s'éloignant de l'axe, le champ électrique augmente. Alors :

$$\begin{cases} \lambda_+ \nearrow & \Rightarrow \quad \text{déstabilisation} \quad \Rightarrow \quad \text{focalisation des molécules } A \\ \lambda_- \searrow & \Rightarrow \quad \text{stabilisation} \quad \Rightarrow \quad \text{divergence des molécules } S \end{cases}$$

**SECONDE APPROCHE**

$\lambda_\pm = E_0 \pm \left(A + \frac{d_0^2 E^2}{2A}\right) \rightarrow$ terme d'énergie potentielle $E^p_\pm = \pm \frac{d_0^2 E^2}{2A}$

D'où une force :

$$\vec{F}_\pm = -\vec{\nabla} E^p_\pm = \mp \underbrace{\vec{\nabla} \frac{d_0^2 E^2}{2A}}_{\text{vers l'extérieur}} \Rightarrow \begin{cases} \vec{F}_+ \text{ ramène sur l'axe} \\ \vec{F}_- \text{ éloigne de l'axe} \end{cases}$$

Au final : inversion de population !

# Question 3.1

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{0}} + \hat{\mathbf{W}} = \hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{0}} - E\cos(\omega t)\hat{\mathbf{D}}$$

d'où :

$$\hat{\mathbf{H}} = \begin{pmatrix} E_0 - A & -d_0 E\cos(\omega t) \\ -d_0 E\cos(\omega t) & E_0 + A \end{pmatrix}_{\{|\Psi_S\rangle, |\Psi_A\rangle\}}$$

On considère :

$$|\Psi(t)\rangle = a(t)e^{-i\omega_S t}|\Psi_S\rangle + b(t)e^{-i\omega_A t}|\Psi_A\rangle \tag{28}$$

On va déterminer $a(t)$ et $b(t)$ selon la démarche suivante :

- obtention d'un système d'ED grâce à l'équation de Schrödinger,
- simplification grâce à l'approximation résonante,
- résolution du système d'ED.

# Question 3.1 - Obtention du système d'ED

On injecte (28) dans l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{\mathbf{H}} |\Psi(t)\rangle \tag{29}$$

On a :

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = &\left(\dot{a}(t) - i\omega_S a(t)\right) e^{-i\omega_S t} |\Psi_S\rangle \\ &+ \left(\dot{b}(t) - i\omega_A b(t)\right) e^{-i\omega_A t} |\Psi_A\rangle\end{aligned} \tag{30}$$

et :

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{H}} |\Psi(t)\rangle = &\, a(t) e^{-i\omega_S t} \left((E_0 - A) |\Psi_S\rangle - d_0 E \cos(\omega t) |\Psi_A\rangle\right) \\ &+ b(t) e^{-i\omega_A t} \left((E_0 + A) |\Psi_A\rangle - d_0 E \cos(\omega t) |\Psi_S\rangle\right)\end{aligned} \tag{31}$$

# Question 3.1 - Obtention du système d'ED

En projetant sur les vecteurs de base :

$$\begin{cases} i\hbar\dot{a}(t)e^{-i\omega_S t} = a(t)e^{-i\omega_S t}\left(-\hbar\omega_S + (E_0 - A)\right) - b(t)e^{-i\omega_A t}d_0 E\cos(\omega t) \\ i\hbar\dot{b}(t)e^{-i\omega_A t} = b(t)e^{-i\omega_A t}\left(-\hbar\omega_A + (E_0 + A)\right) - a(t)e^{-i\omega_S t}d_0 E\cos(\omega t) \end{cases}$$

Avec $\omega_1 = \frac{d_0 E}{\hbar}$ :

$$\begin{cases} i\dot{a}(t) = -b(t)e^{-i(\omega_A - \omega_S)t}\omega_1\cos(\omega t) \\ i\dot{b}(t) = -a(t)e^{+i(\omega_A - \omega_S)t}\omega_1\cos(\omega t) \end{cases}$$

Avec $\omega_0 = \frac{2A}{\hbar} = \omega_A - \omega_S$ :

$$\begin{cases} 2i\dot{a}(t) = -b(t)\omega_1\left(e^{i(\omega-\omega_0)t} + e^{-i(\omega+\omega_0)t}\right) \\ 2i\dot{b}(t) = -a(t)\omega_1\left(e^{i(\omega+\omega_0)t} + e^{-i(\omega-\omega_0)t}\right) \end{cases}$$

# Question 3.1 - Approximation résonante

On se place au voisinage de la résonance : $\omega \approx \omega_0$
Avec $\delta\omega = \omega - \omega_0$ :

$$\begin{cases} 2i\dot{a}(t) = -b(t)\omega_1 \left(e^{i\delta\omega t} + e^{-i(\omega+\omega_0)t}\right) \\ 2i\dot{b}(t) = -a(t)\omega_1 \left(e^{i(\omega+\omega_0)t} + e^{-i\delta\omega t}\right) \end{cases}$$

et dans l'approximation résonante :

$$\begin{cases} 2i\dot{A}(t) = -B(t)\omega_1 e^{i\delta\omega t} \\ 2i\dot{B}(t) = -A(t)\omega_1 e^{-i\delta\omega t} \end{cases}$$

où $A$ et $B$ sont les coefficients « moyennés » (cf. énoncé).

# Question 3.1 - Résolution du système d'ED

En utilisant l'énoncé et avec $|\Psi(t=0)\rangle = |\Psi_A\rangle$ :

$$\begin{cases} A(t) = e^{+i\frac{\delta\omega}{2}t}\left(\mathcal{F}\sin\left(\frac{\Omega_R t}{2}\right)\right) \\ B(t) = e^{-i\frac{\delta\omega}{2}t}\left(\cos\left(\frac{\Omega_R t}{2}\right) + \mathcal{G}\sin\left(\frac{\Omega_R t}{2}\right)\right) \end{cases}$$

avec :

$$\Omega_R = \sqrt{\delta\omega^2 + \omega_1^2}$$

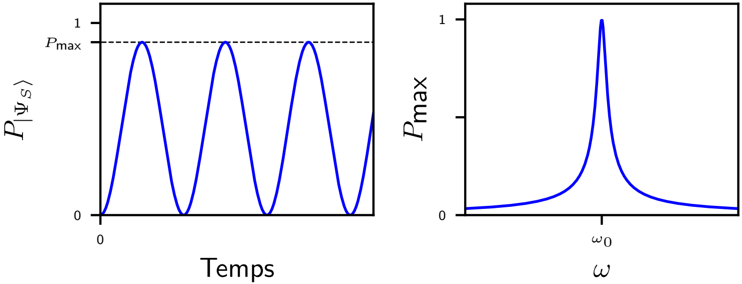
En injectant ces expressions dans le système d'ED, on trouve :

$$\mathcal{F} = \frac{i\omega_1}{\Omega_R} \qquad \mathcal{G} = \frac{i\delta\omega}{\Omega_R}$$

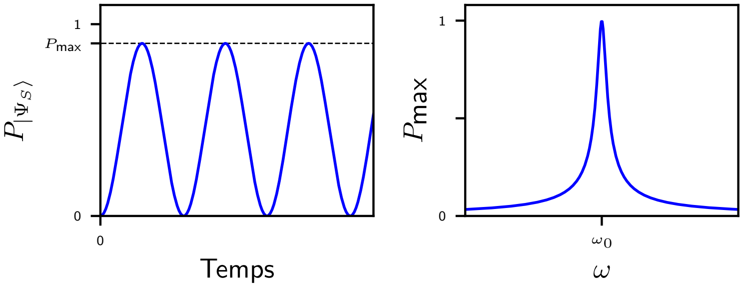
# Question 3.1 - Exploitation du résultat

Avec la condition initiale : $|\Psi(t=0)\rangle = |\Psi_A\rangle$ :

$$P_{|\Psi_S\rangle}(t) = |a(t)|^2 = \underbrace{\frac{\omega_1^2}{\Omega_R^2}}_{P_{\max}} \sin^2\left(\frac{\Omega_R t}{2}\right)$$



# Question 3.1 - Exploitation du résultat




Au voisinage de la résonance : $\Omega_R \approx \omega_1$

Alors à $t = \frac{\pi}{\omega_1}$ : la quasi-totalité des molécules ont perdu $2A$.

Il y a eu émission stimulée.

Pour un champ $E$ de l'ordre du kV/m, on trouve $t = \frac{\pi\hbar}{d_0 E} \approx 10^{-7}$ s.

# Question 3.2

On a inversion de population, puis émission stimulée.

On veut $|\Psi_S\rangle$ à la sortie. Il faut donc :

$$L = v\frac{\pi\hbar}{d_0 E} \times (2n+1) \qquad \text{avec } n \in \mathbb{N} \text{ et } v \text{ la vitesse}$$

Le rayonnement a pour énergie $h\nu_0 = 2A \approx 10^{-4}$ eV, soit une fréquence de 24 GHz.