

## Chapitre 6

### Systèmes à deux états, principe du maser

*Agir en primitif et prévoir en stratège.*

**René Char**

Dans les chapitres qui précèdent, nous nous sommes familiarisés avec la théorie quantique dans la version de la mécanique ondulatoire. On y traite du mouvement d'une particule dans l'espace, dont la physique est assez intuitive. Toutefois, l'outillage mathématique est un peu compliqué : l'espace de Hilbert est de dimension infinie, on fait usage de la transformation de Fourier, etc. Nous nous proposons ici d'exploiter la formulation matricielle de la mécanique quantique, présentée au chapitre précédent, en considérant le cas d'un système physique qui se décrit au contraire dans l'espace de Hilbert le plus simple : un espace à *deux dimensions*.

Le cas d'espèce choisi ici est celui du maser à ammoniac (nous nous appuyerons sur le traitement de la molécule  $\text{NH}_3$  présenté au chapitre 4), mais les résultats auront une portée beaucoup plus large que cet exemple, simplifié intentionnellement. D'innombrables systèmes physiques peuvent être en effet décrits dans des espaces de Hilbert à deux ou trois dimensions, soit de façon exacte (le moment magnétique de l'électron que nous verrons plus tard, les mésons  $K$  et  $B$  neutres en physique des particules élémentaires, le problème de la masse des neutrinos, etc.), soit de façon approchée (la physique des masers et des lasers, et de multiples cas de physique atomique).

Les vecteurs d'un espace à deux dimensions sont combinaisons linéaires de deux vecteurs de base, et on appelle de tels systèmes des *systèmes à deux états*. Bien entendu ces systèmes ont un nombre infini d'états, mais tous sont des combinaisons linéaires de deux états de base, d'où cette terminologie.

## 1 Espace de Hilbert à deux dimensions

Soient deux vecteurs de base orthonormés  $|\psi_1\rangle$  et  $|\psi_2\rangle$ . On peut les représenter sous la forme matricielle :

$$|\psi_1\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\psi_2\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (6.1)$$

$$\langle\psi_1| \Leftrightarrow (1 \quad 0) \quad \langle\psi_2| \Leftrightarrow (0 \quad 1). \quad (6.2)$$

Un vecteur quelconque  $|\psi\rangle$  s'écrit :

$$|\psi\rangle = \alpha|\psi_1\rangle + \beta|\psi_2\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}, \quad (6.3)$$

$$\langle\psi| = \alpha^*\langle\psi_1| + \beta^*\langle\psi_2| \Leftrightarrow (\alpha^* \quad \beta^*), \quad (6.4)$$

avec la condition de normalisation :  $\langle\psi|\psi\rangle = |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ .

Un opérateur linéaire dans cet espace est représenté par une matrice  $2 \times 2$  à éléments complexes. La matrice  $2 \times 2$  hermitienne la plus générale  $\hat{M}$  peut s'écrire :

$$\hat{M} = \begin{pmatrix} a+d & b-ic \\ b+ic & a-d \end{pmatrix} = a\hat{I} + b\hat{\sigma}_1 + c\hat{\sigma}_2 + d\hat{\sigma}_3 \quad a, b, c, d \text{ réels,}$$

où  $\hat{I}$  est la matrice unité et les matrices hermitiennes  $\hat{\sigma}_k$ , dites *matrices de Pauli*, sont définies comme :

$$\hat{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (6.5)$$

## 2 Un exemple familier : la polarisation de la lumière

Il existe un phénomène familier dont la description dans un espace de Hilbert à deux dimensions est naturelle. Il s'agit de la polarisation de la lumière.

### 2.1 Etats de polarisation d'un photon

Les ondes lumineuses sont transversales. Classiquement, on appelle polarisation le comportement du vecteur champ électrique dans le plan transverse à la direction de propagation. Il y a divers types de lumière polarisée, elliptique en général, circulaire, linéaire. La lumière naturelle, ou produite par une source incohérente, est non polarisée ou encore dans un mélange statistique d'états de polarisation. De la lumière dans un état de polarisation quelconque peut être préparée grâce à une succession de polariseurs et de lames quart d'onde ou demi onde. En pratique, on utilise deux types de polariseurs. Les polariseurs à une voie transmettent la lumière dont la polarisation est parallèle à leur axe, et absorbent la lumière de polarisation orthogonale. Les polariseurs

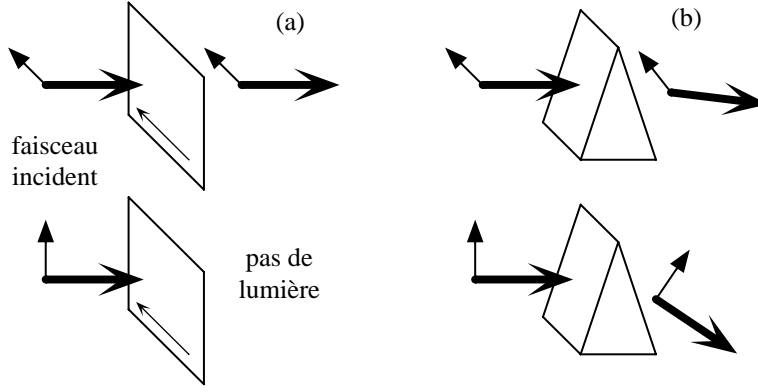


FIG. 6.1: (a) Polariseur à une voie : la lumière incidente de polarisation parallèle (resp. orthogonale) à l'axe du polariseur est transmise (resp. absorbée); (b) Polariseur à deux voies, par exemple un prisme en calcite : les deux directions de polarisation sortent dans des directions différentes. Si l'on considère le passage d'un seul photon, ce deuxième dispositif est très semblable à un appareil de Stern et Gerlach pour un spin  $1/2$  (voir les chapitres 8 et 12).

à deux voies transmettent la lumière de polarisation suivant un axe donné et défléchissent la composante de polarisation orthogonale (fig. 6.1).

Plutôt que de travailler avec la description classique du vecteur champ électrique, nous allons plutôt considérer ici les *états de polarisation* des photons individuels qui composent le faisceau lumineux. Ces photons sont des particules élémentaires insécables; on ne peut pas les casser en morceaux. Un faisceau de lumière rouge d'une puissance de 1 Watt transporte  $3 \times 10^{18}$  photons par seconde. Ces photons n'interagissent pas les uns avec les autres car leurs distances mutuelles au sein des faisceaux lumineux qu'on réalise en pratique sont beaucoup trop grandes. Par conséquent, un faisceau lumineux est un ensemble de photons indépendants.

On décrit les états de polarisation d'un photon dans un espace de Hilbert de dimension 2. Dans cet espace, choisissons comme états de base les états de polarisation linéaire suivant l'horizontale et la verticale, notés :

$$|\rightarrow\rangle \text{ et } |\uparrow\rangle . \quad (6.6)$$

Ces états sont définis physiquement par le fait que si le photon est dans l'état de polarisation  $|\rightarrow\rangle$  il passe dans le polariseur d'axe horizontal avec probabilité 1; s'il est dans l'état  $|\uparrow\rangle$ , il est absorbé ou défléchi par ce même polariseur (il passe avec probabilité 0). Par définition, ces états sont donc orthogonaux  $\langle\uparrow|\rightarrow\rangle = 0$ .

Nous allons noter  $|\theta\rangle$  l'état d'un photon de polarisation dans la direction faisant un angle  $\theta$  avec l'axe horizontal ( $0 \leq \theta < \pi$ ). Cet état est une combi-

naison linéaire des états de base (6.6) :

$$|\theta\rangle = \cos\theta|\rightarrow\rangle + \sin\theta|\uparrow\rangle, \quad (6.7)$$

avec des composantes réelles.

S'il n'y avait que des états de polarisation linéaire, il n'y aurait aucune nécessité à introduire un espace de Hilbert. La géométrie dans un espace euclidien à deux dimensions, consistant dans les combinaisons linéaires de  $|\rightarrow\rangle$  et  $|\uparrow\rangle$  à coefficients réels, suffirait<sup>1</sup>. On sait toutefois que l'on doit considérer en optique des états à composantes *complexes* comme :

$$|\Psi_{G,D}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\rightarrow\rangle \pm i|\uparrow\rangle). \quad (6.8)$$

On vérifiera que ces états gardent la même forme dans un changement de base d'états de polarisation linéaire. Ces états correspondent aux états de polarisation circulaire gauche et droite. Plus généralement, des états du type :

$$|\psi\rangle = \alpha|\rightarrow\rangle + \beta|\uparrow\rangle,$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des nombres complexes tels que  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ , sont des états de polarisation elliptique. Il est donc obligatoire de passer par le formalisme de l'espace de Hilbert (et pas seulement le plan euclidien transverse) pour décrire l'ensemble des états de polarisation d'un photon.

## 2.2 Mesure de la polarisation d'un photon

Après avoir introduit l'espace de Hilbert dans lequel on décrit la polarisation du photon, nous nous tournons vers la question des mesures. Considérons d'abord un faisceau de lumière polarisé linéairement. La direction de la polarisation du faisceau est celle de l'axe d'un polariseur, par exemple l'axe horizontal. Si un faisceau d'intensité  $I_0$  rencontre un deuxième polariseur (appelé analyseur) dont l'axe fait un angle  $\theta$  avec le premier, l'intensité transmise est  $I_0 \cos^2 \theta$  (loi de Malus).

Décrivons cela en termes de photons qui sont, rappelons-le, des particules insécables. Lorsqu'un photon arrive sur un polariseur, quel que soit son *état* de polarisation, ou bien il passe, ou bien il ne passe pas. La description de la loi de Malus en termes de photons est qu'un photon issu du premier polariseur a une *probabilité*  $\cos^2 \theta$  de traverser le second. C'est donc une fraction  $\cos^2 \theta$  des photons incidents que l'on observe à la sortie.

---

<sup>1</sup>La polarisation provient de ce que le photon est une particule de spin un. Comme nous le verrons au chapitre 10, la description du degré de liberté correspondant à un spin un devrait être faite dans un espace de Hilbert à trois dimensions. Le fait que l'espace de Hilbert est ici de dimension 2 au lieu de 3 (c'est à dire que l'état de polarisation parallèle à l'impulsion du photon n'existe pas) provient de l'invariance de jauge et du fait que le photon est une particule de masse nulle. Ce fait correspond directement à la transversalité des ondes lumineuses.

Cela peut se retrouver à partir des principes généraux du chapitre précédent. En observant si un photon est passé ou non avec un polariseur d'axe  $\theta$ , on effectue une mesure qui donne deux issues : 1 (transmission) ou 0 (pas de transmission). L'opérateur  $\hat{A}_\theta$  associé à cette mesure est le projecteur sur l'état  $|\theta\rangle$ , c'est-à-dire la matrice hermitienne  $2 \times 2$  :

$$\hat{A}_\theta = |\theta\rangle\langle\theta| = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \cos \theta \sin \theta \\ \cos \theta \sin \theta & \sin^2 \theta \end{pmatrix} .$$

Cet opérateur possède deux états propres :  $|\theta\rangle$ , associé à la valeur propre 1, et  $|\bar{\theta}\rangle$ , associé à la valeur propre 0 (avec  $\bar{\theta} = \theta \pm \pi/2$ , en sorte que  $\langle\theta|\bar{\theta}\rangle = 0$ ). En particulier, la probabilité qu'un photon initialement dans l'état  $|\rightarrow\rangle$  passe, est :

$$P(\theta) = |\langle\theta|\rightarrow\rangle|^2 = \cos^2 \theta ,$$

comme on s'y attend d'après la loi de Malus.

Considérons un photon polarisé circulairement dans un état initial donné par (6.8). Dans ce cas, on obtient :

$$P_{G,D}(\theta) = |\langle\theta|\Psi_{G,D}\rangle|^2 = \left| \frac{e^{\pm i\theta}}{\sqrt{2}} \right|^2 = \frac{1}{2} .$$

Le résultat est indépendant de l'angle de l'analyseur  $\theta$ , comme on s'y attend pour de la lumière polarisée circulairement.

### 2.3 Mesures successives et « logique quantique »

On dispose deux polariseurs croisés (fig. 6.2a). Aucune lumière ne passe puisque deux états de polarisations perpendiculaires sont orthogonaux. Entre ces deux polariseurs croisés, glissons maintenant un troisième polariseur à un angle  $\theta$  (fig. 6.2b). La lumière revient, alors que nous avons introduit un objet absorbant ou, au mieux, transparent ! Il est simple d'interpréter ce résultat en termes d'états quantiques de polarisation. En effet, un photon, initialement dans un état de polarisation horizontale par exemple, passe dans le premier polariseur avec probabilité  $P_1 = 1$ . Il est transmis par le deuxième polariseur à angle  $\theta$  avec une probabilité  $P_2 = \cos^2 \theta$ . Après ce passage, il est (réduction du paquet d'ondes) dans le nouvel état  $|\theta\rangle$ . Par conséquent, la probabilité qu'il passe dans le troisième polariseur (vertical) est  $P_3 = |\langle\uparrow|\theta\rangle|^2 = \sin^2 \theta$ . Au total, la probabilité qu'il traverse le dispositif des trois polariseurs est  $P = P_1 P_2 P_3 = \sin^2(2\theta)/4$  qui ne s'annule que pour  $\theta = 0$  et  $\theta = \pi/2$ , c'est-à-dire si le polariseur intermédiaire est aligné sur l'un des deux autres.

Sur cet exemple, il apparaît clairement que la logique probabiliste classique est en défaut. Mettons, l'une après l'autre, deux « portes » logiques contradictoires comme pile ou face. La probabilité qu'une pièce de monnaie franchisse l'ensemble des deux est nulle. Insérons, entre les deux, une autre porte logique qui correspond à un autre critère physique, par exemple « pièce

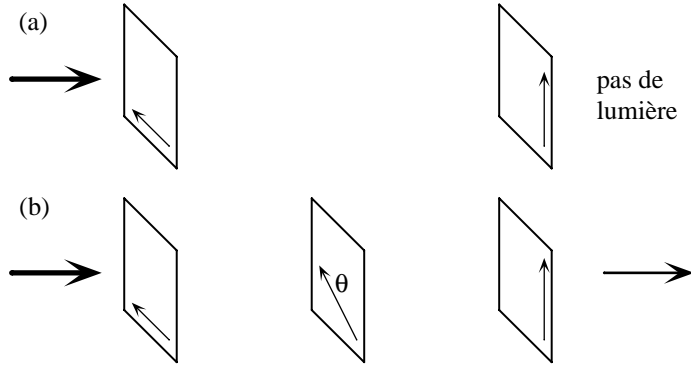


FIG. 6.2: (a) Aucune lumière n'est transmise par un ensemble de deux polariseurs d'axes perpendiculaires. (b) Si l'on introduit un autre polariseur entre les deux polariseurs de (a), de la lumière passe au travers de l'ensemble du dispositif. L'intensité relative de la lumière transmise est  $\sin^2(2\theta)/4$ .

nord-américaine » ou « pièce européenne ». Dans un monde financier quantique, on s'apercevrait que la moitié des pièces qui étaient tombées sur le côté pile, et dont nous savons qu'elles sont européennes, sont en fait retombées du côté face ! Dans ce monde, les affaires seraient compliquées. Tout cela n'est que le fonctionnement de l'ensemble « principe de superposition + réduction du paquet d'ondes ». C'est aussi le reflet de ce que les valeurs de la polarisation du photon suivant deux axes différents ne peuvent pas être connues simultanément, car, nous le verrons au chapitre 7, les observables  $\hat{A}_0$ ,  $\hat{A}_\theta$  et  $\hat{A}_{\pi/2}$  ne commutent pas. Le résultat physique est différent suivant que le polariseur d'axe  $\theta$  est placé avant le polariseur vertical (comme sur la figure 6.2b) ou après.

### 3 Le modèle de la molécule d'ammoniac

#### 3.1 Restriction à un espace de Hilbert de dimension 2

Reprenons le calcul fait au chapitre 4, § 5, sur un modèle de puits de potentiel double pour la molécule  $\text{NH}_3$ . Les deux niveaux d'énergie les plus bas correspondent à des fonctions d'onde spatiales  $\psi_S(x)$  et  $\psi_A(x)$  respectivement symétrique et antisymétrique, les énergies correspondantes étant  $E_S = E_0 - A$ ,  $E_A = E_0 + A$ ,  $A > 0$ . Les autres niveaux d'énergie  $E_\alpha$ , sont tels que  $E_\alpha - E_0 \gg A$ . L'écartement  $2A$  des deux niveaux  $E_S$  et  $E_A$  est donc très petit par rapport à l'écartement d'un de ces niveaux avec les autres niveaux d'énergie du système. Par exemple, dans la molécule d'ammoniac  $\text{NH}_3$ , on a  $2A \sim 10^{-4}$  eV ; le premier état excité est lui aussi clivé en deux sous-niveaux  $E_S^1 = E_1 - A_1$  et  $E_A^1 = E_1 + A_1$  avec  $2A_1 \sim 5 \cdot 10^{-3}$  eV et  $E_1 - E_0 \sim 0,12$  eV.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux seuls états combinaisons

linéaires des deux états  $|\psi_S\rangle$  et  $|\psi_A\rangle$  de plus basse énergie :

$$|\psi\rangle = \lambda|\psi_S\rangle + \mu|\psi_A\rangle \quad . \quad (6.9)$$

Quel est le sens physique de cette restriction ? La molécule  $\text{NH}_3$  est un système très complexe. Notons  $\{\varepsilon_n\}$  la suite ordonnée de ses niveaux d'énergie et  $|n\rangle$  les états propres correspondants. Un état général de la molécule s'écrira :

$$|\psi\rangle = \sum a_n |n\rangle , \quad (6.10)$$

où la probabilité de trouver la molécule dans l'état d'énergie  $\varepsilon_n$  est  $P(\varepsilon_n) = |a_n|^2$ . Il n'est pas difficile physiquement d'imposer des contraintes sur l'énergie des molécules dans un gaz, par exemple si ce gaz est en équilibre thermique avec son environnement. Nous savons qu'à une température  $T$ , le rapport des populations de molécules d'énergie  $E_i$  et  $E_j$  est donné par la loi de Boltzmann :

$$N(E_j)/N(E_i) = e^{-(E_j-E_i)/k_B T} ,$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Avec les données numériques ci-dessus, on vérifiera qu'à une température de 100 K,  $N(E_S)/N(E_A) \sim 1$ , alors que  $N(E'_S)/N(E_S) \sim N(E'_A)/N(E_S) < 10^{-6}$ . Par conséquent, la probabilité de trouver la molécule dans un état d'énergie supérieure est donc très faible, et nous pouvons en très bonne approximation représenter l'état (6.10) de chaque molécule par une combinaison des seuls états  $|\psi_S\rangle$  et  $|\psi_A\rangle$  comme dans (6.9).

### 3.2 Base $\{|\psi_S\rangle, |\psi_A\rangle\}$

Plaçons-nous dans la base des états propres de l'énergie  $\{|\psi_S\rangle, |\psi_A\rangle\}$ . Un vecteur d'état quelconque  $|\psi\rangle = \lambda|\psi_S\rangle + \mu|\psi_A\rangle$ , où  $\lambda$  et  $\mu$  sont des nombres complexes tels que  $|\lambda|^2 + |\mu|^2 = 1$ , s'écrit dans cette base :

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \lambda \\ \mu \end{pmatrix} \quad . \quad (6.11)$$

Les nombres  $|\lambda|^2$  et  $|\mu|^2$  sont les probabilités de trouver, lors d'une mesure de l'énergie, les valeurs  $E_S$  et  $E_A$ . L'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$  est diagonal dans cette base :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 - A & 0 \\ 0 & E_0 + A \end{pmatrix} \quad . \quad (6.12)$$

Bien entendu, il ne s'agit pas de l'hamiltonien total de la molécule  $\text{NH}_3$ , qui est une matrice infinie agissant sur les états (6.10). C'est la *restriction* de cet hamiltonien au sous-espace à deux dimensions qui nous intéresse.

L'évolution dans le temps du vecteur d'état défini à  $t = 0$  par (6.11) se calcule en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (6.13)$$

et s'écrit donc immédiatement :

$$|\psi(t)\rangle = \exp(-iE_0t/\hbar) \begin{pmatrix} \lambda \exp(i\omega_0t/2) \\ \mu \exp(-i\omega_0t/2) \end{pmatrix}, \quad (6.14)$$

où nous avons introduit la pulsation de Bohr  $\omega_0$  du système :

$$2A = \hbar\omega_0. \quad (6.15)$$

On peut définir les états  $|\psi_D\rangle$  et  $|\psi_G\rangle$  qui représentent respectivement les configurations classiques d'une particule à droite ou à gauche, à partir de :

$$|\psi_D\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_S\rangle + |\psi_A\rangle) \quad |\psi_G\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_S\rangle - |\psi_A\rangle), \quad (6.16)$$

soit, sous forme matricielle :

$$|\psi_D\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad |\psi_G\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (6.17)$$

Ces états  $|\psi_D\rangle$  et  $|\psi_G\rangle$  sont états propres de la matrice  $\sigma_1$  (6.5) avec valeurs propres  $\pm 1$ . On définit ainsi une observable  $\hat{X}$  que nous appellerons observable *disposition de la particule par rapport au centre* :

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{X}|\psi_D\rangle = |\psi_D\rangle; \quad \hat{X}|\psi_G\rangle = -|\psi_G\rangle \quad (6.18)$$

Cette observable a pour valeurs propres  $\pm 1$ . Si le résultat de la mesure est  $+1$ , la particule est « dans le puits de droite » ; si le résultat est  $-1$ , elle est « dans le puits de gauche ». Cette observable  $\hat{X}$  n'est pas exactement, au sens des fonctions d'onde, l'observable position de la particule. Elle détermine la disposition par rapport au centre du potentiel de la particule. On peut vérifier que si l'on tente de définir la position de la particule avec une précision meilleure que la demi largeur de chaque puits, les relations de Heisenberg font que l'on ne peut plus demeurer dans l'approximation d'un système à deux états. En effet, une définition plus précise de la position entraîne un étalement en impulsion et en énergie cinétique. On rapprochera (6.18) du premier bloc  $2 \times 2$  de (5.34) donnant la matrice  $\hat{x}$  pour l'oscillateur harmonique.

Par un calcul direct, la valeur moyenne  $\langle x \rangle$  de l'observable  $\hat{X}$  dans l'état  $|\psi(t)\rangle$  de (6.14) est :

$$\langle x \rangle = \lambda^* \mu e^{-i\omega_0t} + \lambda \mu^* e^{i\omega_0t}. \quad (6.19)$$

En particulier, si à  $t = 0$  la particule est « à droite » ( $\lambda = \mu = 1/\sqrt{2}$ ), on obtient :

$$\langle x \rangle = \cos \omega_0t. \quad (6.20)$$

Comme nous l'avons vu au chapitre 4, la particule oscille entre la gauche et la droite au cours du temps avec la pulsation  $\omega_0$ . On retrouve le phénomène *d'inversion* à la période  $\tau = 2\pi/\omega_0 = \pi\hbar/A$ .



### 3.3 Base $\{|\psi_D\rangle, |\psi_G\rangle\}$

Les deux vecteurs  $|\psi_G\rangle$  et  $|\psi_D\rangle$  forment bien évidemment une autre base de l'espace de Hilbert. Dans cette base, qui correspond aux configurations d'équilibre classiques, il est intéressant de voir l'origine du phénomène d'inversion. On écrit les vecteurs de base comme :

$$|\psi_D\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\psi_G\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} . \quad (6.21)$$

Dans cette base, les états  $|\psi_S\rangle$  et  $|\psi_A\rangle$  s'écrivent :

$$|\psi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad |\psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} . \quad (6.22)$$

Ici, le phénomène *d'interférences* apparaît sous une forme (presque trop) banale :  $|\psi_D\rangle$  (resp.  $|\psi_G\rangle$ ) est une superposition linéaire des états  $|\psi_S\rangle$  et  $|\psi_A\rangle$  qui interfère destructivement à gauche (resp. à droite).

Dans cette base, l'observable  $\hat{X}$  est diagonale :

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} . \quad (6.23)$$

En revanche, l'hamiltonien  $\hat{H}$  ne l'est pas. Il a la forme :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix} , \quad (6.24)$$

dont les vecteurs propres sont  $|\psi_S\rangle$  et  $|\psi_A\rangle$  avec valeurs propres  $E_0 \mp A$  comme on s'y attend.

Les termes non diagonaux dans l'hamiltonien ci-dessus sont appelés *termes de transition*. Ce sont eux qui induisent les transitions périodiques des états  $|\psi_D\rangle$  et  $|\psi_G\rangle$  l'un vers l'autre : plus  $A$  est grand, plus cette transition est rapide.

Le formalisme matriciel a considérablement simplifié les choses par rapport aux calculs du chapitre 4. Bien entendu, un élément essentiel de ce calcul matriciel est la donnée du paramètre  $A$ , que nous avons pu calculer analytiquement pour le potentiel en double puits carré. Dans de nombreux cas, le calcul analytique ou numérique de ce paramètre est trop complexe et seule une détermination expérimentale est possible. Néanmoins, une fois cette valeur connue, le résultat du calcul matriciel est pratiquement immédiat.

## 4 Molécule NH<sub>3</sub> dans un champ électrique

Munis de ces techniques, nous pouvons aborder le principe du *maser* qui a révolutionné la physique des ondes hertziennes et l'astrophysique. Nous considérons le cas spécifique du maser à ammoniac.

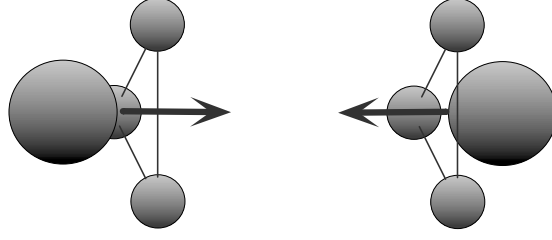


FIG. 6.3: Les deux configurations classiques de la molécule  $\text{NH}_3$  et le dipôle électrique correspondant.

Il y a une multitude d'autres types de masers (et de lasers dont le principe est semblable), fondés sur des effets physiques différents, mais la description mathématique de ces systèmes sera toujours semblable à ce que nous exposons ici. Dans certains cas, il faudra faire intervenir davantage d'états de base (systèmes à trois, quatre niveaux, etc.) mais qualitativement les résultats physiques se comprendront facilement à partir des systèmes à deux états dont  $\text{NH}_3$  est le prototype.

#### 4.1 Le couplage de $\text{NH}_3$ à un champ électrique

Dans les configurations classique de la molécule représentées en figure 6.3, celle-ci possède un moment électrique dipolaire  $\mathbf{D}$ . Ce moment dipolaire est porté par l'axe de symétrie de la molécule pour des raisons de symétrie évidentes. L'atome d'azote est électronégatif et attire les électrons, d'où l'orientation de  $\mathbf{D}$  qui change de signe si la molécule se retourne.

Plaçons notre molécule dans un champ électrique statique  $\mathcal{E}$ . Classiquement, l'énergie potentielle  $W$  de la molécule dans un champ  $\mathcal{E}$  s'écrit :

$$W = -\mathbf{D} \cdot \mathcal{E} . \quad (6.25)$$

Supposons pour simplifier que le champ  $\mathcal{E}$  est parallèle à  $x$ . Nous nous posons la question de connaître la forme de l'observable énergie potentielle  $\hat{W}$  correspondante.

Nous travaillons désormais dans la base  $\{|\psi_S\rangle, |\psi_A\rangle\}$ . Pour le problème qui nous intéresse (système à deux états), le choix naturel pour l'observable *moment dipolaire électrique* de la molécule est de supposer qu'elle est proportionnelle à l'observable  $\hat{X}$  définie plus haut :

$$\hat{D} = d_0 \hat{X} = \begin{pmatrix} 0 & d_0 \\ d_0 & 0 \end{pmatrix} , \quad (6.26)$$

où  $d_0$  est un paramètre mesurable de la molécule (expérimentalement  $d_0 \sim 3 \cdot 10^{-11}$  eV/(V/m)). Autrement dit, nous supposons que si, en mesurant la disposition (droite ou gauche) de la molécule, nous trouvons les valeurs  $\pm 1$  avec certaines probabilités, en mesurant son moment électrique dipolaire, nous

trouverons  $\pm d_0$  avec les *mêmes* probabilités. Ce choix reproduit bien le fait que  $D$  change de signe lorsque la molécule se retourne.

Le choix naturel pour l'observable énergie potentielle de la molécule dans le champ, consiste alors à s'inspirer de la formule classique (6.25), c'est-à-dire considérer le produit de l'observable  $\hat{D}$  par la valeur du champ  $\mathcal{E}$  :

$$\hat{W} = -\mathcal{E}\hat{D} = \begin{pmatrix} 0 & -\eta \\ -\eta & 0 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \eta = \mathcal{E}d_0 \quad . \quad (6.27)$$

Bien entendu, ce choix, quelque naturel qu'il puisse paraître, a pour réelle justification qu'il conduit à une explication correcte des résultats expérimentaux.

Dans le système complexe qu'est NH<sub>3</sub>, pour toute configuration spatiale de l'ensemble des particules, on peut définir les barycentres  $\mathbf{r}_+$  et  $\mathbf{r}_-$  des charges positives (4 noyaux) et des charges négatives (10 électrons). Pour cette configuration, le moment dipolaire est  $\mathbf{D} = Q(\mathbf{r}_+ - \mathbf{r}_-)$  avec  $Q = 10q$  ( $q$  est la charge élémentaire). Par le principe de correspondance, l'observable  $\hat{W}$  est  $\hat{W} = -\mathcal{E} \cdot \hat{\mathbf{D}} = -Q \mathcal{E} \cdot (\hat{\mathbf{r}}_+ - \hat{\mathbf{r}}_-)$ . La forme (6.27) est la restriction de cet opérateur au sous-espace à deux dimensions qui nous intéresse ici.

#### 4.2 Niveaux d'énergie dans un champ fixe

Dans un champ  $\mathcal{E}$ , l'hamiltonien de la molécule est donc :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 - A & -\eta \\ -\eta & E_0 + A \end{pmatrix} = E_0 \hat{I} - \sqrt{A^2 + \eta^2} \begin{pmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta \end{pmatrix} \quad (6.28)$$

avec  $\tan 2\theta = \eta/A$  et  $-\pi/4 < \theta < \pi/4$ , et où  $\hat{I}$  est la matrice unité. Les valeurs propres et vecteurs propres de  $\hat{H}$  s'obtiennent aisément :

$$E_- = E_0 - \sqrt{A^2 + \eta^2} \quad |\psi_- \rangle = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} , \quad (6.29)$$

$$E_+ = E_0 + \sqrt{A^2 + \eta^2} \quad |\psi_+ \rangle = \begin{pmatrix} -\sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} . \quad (6.30)$$

**Validité de ce calcul.** La règle du jeu est de pouvoir se restreindre aux états d'énergie les plus bas. Il y a donc une limite sur la valeur  $\mathcal{E}$  du champ : il doit être tel que  $E_+ \ll E_1$  où  $E_1$  est l'énergie du premier état excité. Autrement, les états d'énergie supérieure doivent être incorporés dans le calcul. Étant données les valeurs de  $A$  et de  $E_1 - E_0$  pour NH<sub>3</sub>, il y a une bonne marge de manœuvre. L'approximation est justifiée pour tout champ réalisable en laboratoire. Deux cas limites intéressants sont à considérer.

**1. Champ faible.** Dans le régime de champ faible,  $\theta \ll 1$  et les niveaux et états propres sont alors à l'ordre le plus bas non nul en  $\mathcal{E}$  :

$$E_{\mp} \simeq E_0 \mp \left( A + \frac{d_0^2 \mathcal{E}^2}{2A} \right) , \quad (6.31)$$

$$|\psi_- \rangle \simeq |\psi_S \rangle + \frac{d_0 \mathcal{E}}{2A} |\psi_A \rangle \quad |\psi_+ \rangle \simeq |\psi_A \rangle - \frac{d_0 \mathcal{E}}{2A} |\psi_S \rangle . \quad (6.32)$$

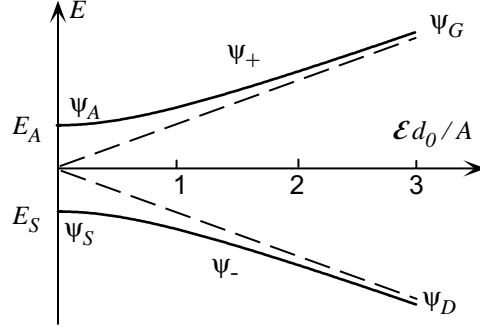


FIG. 6.4: Énergies propres d'une molécule  $\text{NH}_3$  dans un champ électrique.

En l'absence de champ, chaque état propre de  $\hat{H}$  est symétrique ou antisymétrique et la valeur moyenne du dipôle  $D$  dans ces états est nulle. L'effet d'un champ faible est de polariser partiellement la molécule. La valeur moyenne du moment dipolaire induit dans les états  $|\psi_-\rangle$  et  $|\psi_+\rangle$  est proportionnelle à  $\mathcal{E}$  :

$$\langle D \rangle_{\mp} \simeq \pm \frac{d_0^2}{A} \mathcal{E} .$$

La quantité  $d_0^2/A$  s'appelle la polarisabilité de la molécule. Elle est grande pour  $\text{NH}_3$  car la valeur de  $A$  est faible. Le déplacement des niveaux d'énergie varie quadratiquement avec le champ  $\mathcal{E}$ . Cela se comprend puisque l'énergie d'interaction est proportionnelle au produit du champ  $\mathcal{E}$  par le dipôle induit dans la molécule, lui-même proportionnel au champ.

**2. Champ fort.** Si le champ est fort, c'est-à-dire  $\eta \gg A$ , l'angle de mélange approche  $\theta \sim \pi/4$ , et les valeurs propres et états propres sont alors :

$$E_{\pm} \simeq E_0 \pm d_0 \mathcal{E} \quad |\psi_-\rangle \simeq |\psi_D\rangle \quad |\psi_+\rangle \simeq -|\psi_G\rangle . \quad (6.33)$$

En régime de champ fort, les états propres de l'hamiltonien correspondent à une molécule presque complètement polarisée :

$$\langle D \rangle_{\mp} \simeq \pm d_0 .$$

Les énergies sont approximativement *linéaires* dans le champ, comme pour un dipôle classique.

Entre ces deux cas limites, on voit que deux effets sont en compétition pour déterminer les états propres de l'hamiltonien total. Le terme de transition  $A$ , dû à l'effet tunnel, tend à symétriser la structure de la molécule et à favoriser les états  $|\psi_S\rangle$  ou  $|\psi_A\rangle$ . La présence du champ la polarise et tend à favoriser au contraire les configurations classiques  $|\psi_D\rangle$  et  $|\psi_G\rangle$ . La figure 4.2 donne l'évolution des niveaux d'énergie en fonction de l'intensité du champ (en unités  $A/d_0$ ). Le moment électrique dipolaire  $d_0$  de l'ammoniac vaut  $d_0 \sim 3 \cdot 10^{11}$

eV/(V/m). La démarcation entre les deux régimes se situe vers  $\mathcal{E}_c = A/d_0 \sim 1,7 \cdot 10^6$  V/m. À titre de comparaison, pour la molécule PH<sub>3</sub> où le clivage  $A$  est beaucoup plus faible, on aurait  $A/d_0 \sim 30$  V/m.

### 4.3 Force subie dans un champ inhomogène

Plaçons-nous en régime de champ faible, où les niveaux d'énergie sont donnés par (6.31). Le terme  $d_0^2 \mathcal{E}^2 / 2A$  peut être interprété comme un terme d'énergie potentielle de la molécule dans le champ, dont nous voyons qu'il a un *signe opposé* suivant que l'état interne de la molécule est  $|\psi_- \rangle$  ou  $|\psi_+ \rangle$ .

Préparons un jet moléculaire se propageant suivant une direction  $x$ , auquel nous faisons traverser une région où règne un champ électrique inhomogène. Ces molécules sont de « gros » objets, et leur mouvement peut être décrit en bonne approximation de façon classique<sup>2</sup>. En passant dans ce champ inhomogène, elles vont subir une force :

$$\mathbf{F}_\mp = \pm \nabla \left( \frac{d_0^2 \mathcal{E}^2}{2A} \right) . \quad (6.34)$$

Le signe de cette force dépend de *l'état interne* ( $|\psi_- \rangle$  ou  $|\psi_+ \rangle$ ) de la molécule. Par conséquent, à la sortie de la zone de champ inhomogène, le faisceau initial sera séparé en deux faisceaux, l'un ne contenant que des molécules dans l'état  $|\psi_S \rangle$ , l'autre des molécules dans l'état  $|\psi_A \rangle$ .

Dans le cas spécifique d'un maser à ammoniac, le champ électrique inhomogène est tel que  $\mathcal{E}^2 \propto y^2 + z^2$ . Les molécules dans l'état  $|\psi_+ \rangle$  se trouvent alors dans un potentiel  $d_0^2 \mathcal{E}^2 / 2A$  qui est harmonique dans le plan  $yz$  perpendiculaire à la direction du faisceau. Leur trajectoire est la superposition d'un mouvement linéaire suivant  $x$  et de petites oscillations dans le plan transverse. À l'inverse, des molécules dans l'état  $|\psi_- \rangle$  sont placées dans un potentiel harmonique inversé  $-d_0^2 \mathcal{E}^2 / 2A$  et sont expulsées du voisinage de l'axe  $x$ . L'inhomogénéité du champ permet donc de trier les molécules qui sont dans l'état (de structure interne)  $|\psi_+ \rangle \sim |\psi_A \rangle$ , en les séparant spatialement des molécules dans l'état  $|\psi_- \rangle \sim |\psi_S \rangle$ .

Le jet obtenu ne correspond pas à un équilibre thermodynamique puisque l'état le plus peuplé n'est pas l'état fondamental  $|\psi_S \rangle$ . On appelle ce type d'opération une *inversion de population*. Le dispositif simple ci-dessus n'est qu'un exemple parmi une multitude de techniques d'inversion de population. L'inversion de population rompt l'équilibre thermodynamique qui existait entre les états  $|\psi_S \rangle$  et  $|\psi_A \rangle$  dans le faisceau initial.

#### Commentaires :

1) Un faisceau dans l'état pur  $|\psi_+ \rangle$  sera focalisé et un faisceau dans l'état  $|\psi_- \rangle$  sera défocalisé. Il n'est pas du tout évident de deviner ce qui se passera pour un faisceau dans la superposition quantique  $\alpha|\psi_- \rangle + \beta|\psi_+ \rangle$ . Nous étudierons ce

<sup>2</sup>Le raisonnement qui suit sera justifié rigoureusement, à partir du théorème d'Ehrenfest, lors de l'interprétation de l'expérience de Stern et Gerlach (chapitre 8).

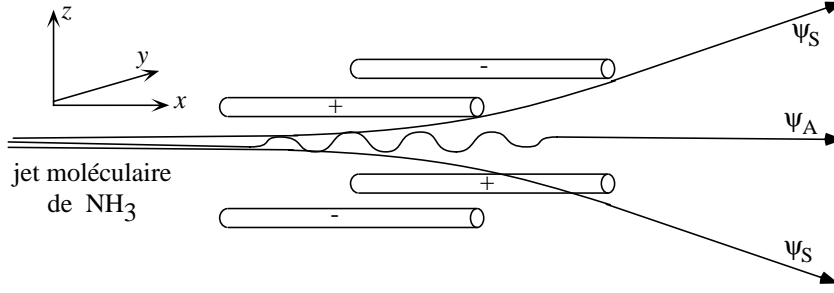


FIG. 6.5: Stabilisation du faisceau  $|\psi_+\rangle$  et divergence du faisceau  $|\psi_-\rangle$  dans un champ électrique quadrupolaire ( $\mathcal{E}^2 \propto y^2 + z^2$ ).

problème sur le cas semblable de l'expérience de Stern et Gerlach au chapitre 8. Le résultat net est l'on observe deux faisceaux émergents d'intensités relatives  $|\alpha|^2$  et  $|\beta|^2$  respectivement défocalisé et focalisé. Les molécules du faisceau défocalisé seront dans l'état interne  $|\psi_-\rangle$ , les autres dans  $|\psi_+\rangle$ .

2) On peut se poser la question de savoir s'il est légitime de supposer le champ électrique parallèle à l'axe de la molécule. Pour traiter cette question correctement, il faut considérer la véritable structure des états symétrique et antisymétrique, ce qui demande de connaître leur moment cinétique (chapitre 10). On trouve alors que chaque niveau  $E_S$  et  $E_A$  est en fait dégénéré. On peut choisir une base des sous-espace propres correspondants  $\mathcal{E}_S$  et  $\mathcal{E}_A$  telle que chaque état de base corresponde à une valeur donnée de la projection du moment cinétique suivant un axe donné, par exemple la direction du champ électrique à l'endroit où se trouve la molécule. Le traitement exact est plus compliqué<sup>3</sup> que ce que nous venons de présenter, mais les conclusions restent les mêmes. L'état interne des molécules peut être développé sur ces états de base, dont certains sont focalisés (comme  $|\psi_+\rangle$ ), et les autres expulsés du centre du faisceau (comme  $|\psi_-\rangle$ ).

## 5 Champ oscillant et effet maser

Pour passer au principe du maser, nous allons obliger les molécules sélectionnées dans l'état  $|\psi_A\rangle$  à restituer leur énergie  $2A$  en retombant dans l'état fondamental  $|\psi_S\rangle$ . Spontanément, les molécules se désexcitent, mais avec une vie moyenne très longue de l'ordre d'un mois. On *stimule* cette émission en soumettant ces molécules à un champ électrique oscillant de pulsation  $\omega$  :  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t$ , à condition que  $\omega$  soit accordée à la fréquence de Bohr  $\omega_0$  du système.

<sup>3</sup>Voir l'article de J.P. Gordon et al, Phys. Rev. **99**, 1264 (1955), où les auteurs prennent également en considération le clivage hyperfin des niveaux  $E_S$  et  $E_A$ .

Posons encore  $\eta = d_0 \mathcal{E}_0$  ; l'hamiltonien dépend maintenant du temps :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 - A & -\eta \cos \omega t \\ -\eta \cos \omega t & E_0 + A \end{pmatrix} . \quad (6.35)$$

On ne peut plus parler d'états stationnaires et il faut résoudre l'équation de Schrödinger  $i\hbar(d/dt)|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle$  pour connaître l'évolution d'un état.

Ecrivons le vecteur d'état d'une molécule comme :

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

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

$$i\hbar\dot{a} = (E_0 - A)a - \eta b \cos \omega t , \quad (6.36)$$

$$i\hbar\dot{b} = (E_0 + A)b - \eta a \cos \omega t . \quad (6.37)$$

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 :

$$2i\dot{\alpha} = -\omega_1 \beta \left( e^{i(\omega - \omega_0)t} + e^{-i(\omega + \omega_0)t} \right) , \quad (6.38)$$

$$2i\dot{\beta} = -\omega_1 \alpha \left( e^{-i(\omega - \omega_0)t} + e^{i(\omega + \omega_0)t} \right) . \quad (6.39)$$

Ce système fait intervenir trois pulsations :

$$\omega, \quad \omega_0 = 2A/\hbar, \quad \text{et} \quad \omega_1 = \eta/\hbar = d_0 \mathcal{E}_0/\hbar . \quad (6.40)$$

Physiquement, ce système différentiel correspond à des oscillations forcées avec un phénomène de *résonance*<sup>4</sup> 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 oscillant rapidement  $e^{\pm i(\omega + \omega_0)t}$ . On se ramène alors à un système différentiel exactement soluble que nous étudierons en détail pour le cas de la résonance magnétique (chapitre 12). 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 :

$$P_{A \rightarrow S}(t) \simeq \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \sin^2 \left( \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \frac{t}{2} \right) . \quad (6.41)$$

Cette formule est due à Rabi. Comme on le voit sur la figure 6.6a, la probabilité  $P_{A \rightarrow S}(t)$  oscille dans le temps entre 0 et une valeur maximum  $P_{\max}$  donnée par :

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

---

<sup>4</sup>Il y a en fait deux résonances à  $\omega = \pm \omega_0$ , mais ces deux valeurs sont équivalentes pour ce qui nous concerne.

Lorsqu'on fait varier la pulsation  $\omega$  du champ appliqué (figure 6.6b), la probabilité maximale  $P_{\max}$  a un comportement résonant caractéristique, avec un maximum égal à 1 pour  $\omega = \omega_0$ . La largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance est  $\omega_1$ .

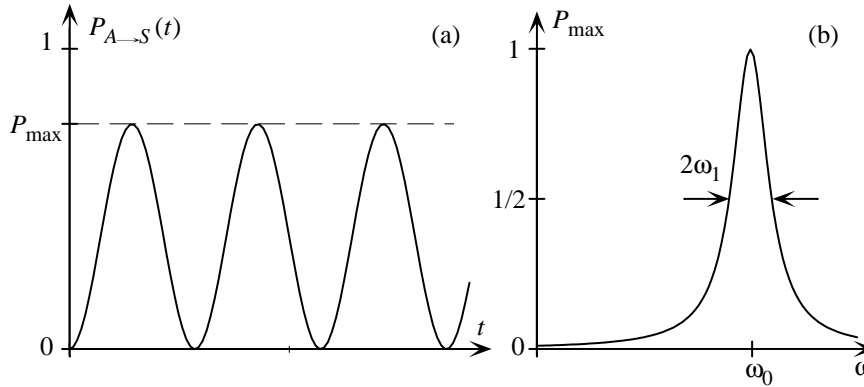


FIG. 6.6: Oscillation de Rabi. (a) : Probabilité de trouver la molécule dans l'état  $|\psi_S\rangle$  en fonction du temps. (b) : Courbe de résonance montrant la probabilité maximum de transition en fonction de la pulsation  $\omega$  du champ externe.

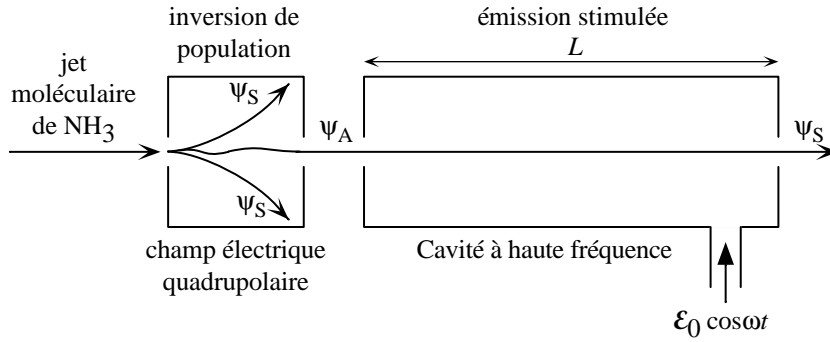
Si la fréquence du champ est accordée au voisinage de la résonance, c'est-à-dire  $|\omega - \omega_0| \ll \omega_1$ , pratiquement toutes les molécules se vident de leur énergie  $2A$  au bout du temps  $T = \pi/\omega_1$ . Cette émission d'énergie se fait sous la forme d'un rayonnement électromagnétique de fréquence  $\nu = \omega_0/2\pi = 24$  GHz. On appelle cela le phénomène d'*émission stimulée*. Plus  $\omega_1$  est faible, plus la courbe de résonance de la figure 6.6b est étroite, et plus le temps qu'il faut pour restituer l'énergie est grand.

Livrées à elles-mêmes, les molécules dans l'état  $|\psi_A\rangle$  retombent dans l'état  $|\psi_S\rangle$  par le phénomène d'émission *spontanée*. Le temps moyen de l'émission spontanée est très long (1 mois). Par le mécanisme d'émission stimulée, on a forcé cette transition à se faire très rapidement ( $T \sim 7 \cdot 10^{-8}$  s pour un champ  $\mathcal{E}_0 \sim 10^3$  V m $^{-1}$ ). C'est Einstein qui, en 1917, dans une analyse de l'équilibre matière-rayonnement, a le premier compris l'existence du phénomène d'émission stimulée.

## 6 Principe et applications du maser

Un dispositif schématique de MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) est représenté sur la figure 6.7. À partir d'un jet moléculaire de vitesse  $v$ , on sépare les molécules dans l'état  $|\psi_A\rangle$  par un champ électrique inhomogène (cf. § 4.3). On fait ensuite passer le faisceau ainsi préparé dans une cavité à haute fréquence où règne un champ  $\mathcal{E}_0 \cos \omega_0 t$



FIG. 6.7: Schéma d'un dispositif de maser à  $\text{NH}_3$ .

et dont la longueur  $L$  est ajustée<sup>5</sup> de façon à ce que  $L/v = T = (2n+1)\pi/\omega_1$ . A la sortie, les molécules sont dans l'état  $|\psi_S\rangle$  et ont restitué à la cavité leur énergie  $2A$  sous forme d'un rayonnement électromagnétique de pulsation  $\omega_0$ . Il y a trois types principaux d'utilisation d'un tel dispositif.

**1. Amplificateur.** On peut *amplifier* de façon très sélective, et sans bruit de fond, un signal très faible (pour  $\text{NH}_3$ , on peut facilement sélectionner une bande de largeur 3 kHz, soit  $\delta\omega/\omega \sim 10^{-7}$ ). D'où des applications extrêmement importantes en radioastronomie pour l'étude du milieu interstellaire.

À l'origine, Townes utilisait un faisceau de  $10^{14}$  molécules par seconde d'où une puissance à résonance de  $10^{-9}$  W. À l'heure actuelle, on utilise des masers à l'état solide, comme un cristal de rubis (un cristal  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec des ions de  $\text{Cr}^{+3}$  d'une concentration d'environ 0,05 %). Cela permet d'atteindre des gains de 36 dB. De tels masers 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.

Tel que nous le présentons, le dispositif de la figure (6.7) n'est pas un amplificateur mais un émetteur ou un oscillateur, puisque la puissance de sortie ne dépend pas de l'intensité du signal d'entrée. Pour voir le dispositif fonctionner en amplificateur, il faut calculer sa réponse à un signal incohérent étalé en fréquence. Notre calcul concernait explicitement un champ excitateur monochromatique et cohérent.

**2. Oscillateur.** Un champ de pulsation  $\omega_0$  va *s'auto-entretenir* dans la cavité. En évacuant l'onde émise, très monochromatique, on dispose d'un oscillateur extrêmement stable.

<sup>5</sup>Il n'est pas nécessaire que  $L$  soit *exactement* ajustée à la bonne valeur ; la probabilité de transition est appréciable si l'on n'a pas la malchance de tomber près des valeurs défavorables  $T = 2n\pi/\omega_1$ . En pratique, un dispositif d'asservissement ajuste en permanence la longueur de la cavité pour que le signal soit maximal.

**3. Horloges atomiques.** Les horloges atomiques, qui sont les étalons de temps actuels, fonctionnent suivant un principe très voisin. De tels appareils utilisent un jet d'atomes de césium (isotope  $^{133}\text{Cs}$ ). Le niveau fondamental de l'atome de césium est clivé par interaction hyperfine, que nous verrons au chapitre 13. L'origine physique de ce clivage réside dans l'interaction magnétique des électrons avec le moment magnétique du noyau de l'atome. Cette interaction provoque un clivage en deux sous-niveaux  $|g_1\rangle$  et  $|g_2\rangle$ , d'énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Par définition du hertz, l'écart  $\nu_{12} = (E_2 - E_1)/h$  est égal à 9 192 631 770 Hz.

Pour réaliser une horloge atomique, on prépare d'abord un jet d'atomes de césium dans l'état  $|g_1\rangle$ . Ces atomes traversent ensuite une cavité dans laquelle on injecte une onde électromagnétique de fréquence  $\nu$ , et on ajuste  $\nu$  pour maximiser le flux d'atomes sortant dans  $|g_2\rangle$ . La fréquence  $\nu$  est ainsi verrouillée autour de  $\nu_{12}$ . On mesure une durée quelconque en comptant les oscillations de l'onde de fréquence  $\nu$  pendant cette durée.

Les horloges actuelles ont une précision relative de  $10^{-15}$ , ce qui fait du temps le plus précis des étalons de mesure. Une telle précision est essentielle aussi bien dans le domaine de la physique appliquée, comme le positionnement et la navigation, terrestre ou par satellite (système GPS), qu'en physique fondamentale pour l'astrophysique ou pour les tests de la théorie de la relativité<sup>6</sup>.

#### Pour en savoir plus

- Pour le maser à ammoniac, voir C.H. Townes et A.L. Schawlow, *Micro-wave Spectroscopy*, Mc. Graw and Hill (1954), chap. 15.
- Pour les horloges atomiques : J. Vanier et C. Audouin, *The Quantum Physics of Atomic Frequency Standards* (Adam Hilger, Bristol, 1989) ; W. Itano et N. Ramsey, *Atomes piégés et mesure du temps*, Pour la Science, juillet 1993.

#### Exercices

**1. Molécule triatomique linéaire.** On considère les états d'un électron dans une molécule triatomique linéaire formée d'atomes  $G, C, D$  ; les distances  $GC$  et  $CD$  sont égales et notées  $d$ .

On désigne par  $|\psi_G\rangle, |\psi_C\rangle$  et  $|\psi_D\rangle$  les états propres d'une observable  $\hat{B}$ , correspondant à l'électron localisé respectivement au voisinage des atomes  $G, C$  et  $D$  :

$$\hat{B}|\psi_G\rangle = -d|\psi_G\rangle \quad ; \quad \hat{B}|\psi_C\rangle = 0 \quad ; \quad \hat{B}|\psi_D\rangle = +d|\psi_D\rangle \quad .$$

L'hamiltonien de ce système est représenté dans la base  $\{|\psi_G\rangle, |\psi_C\rangle, |\psi_D\rangle\}$

---

<sup>6</sup>Voir par exemple R. F. C. Vessot *et al.*, *Test of Relativistic Gravitation with a space-borne Hydrogen Maser*, Phys. Rev. Lett. **45**, 2081 (1980).

par la matrice :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 & -a & 0 \\ -a & E_0 & -a \\ 0 & -a & E_0 \end{pmatrix} \quad a > 0 .$$

- Calculer les niveaux d'énergie et les états propres de  $\hat{H}$ .
- On considère l'état fondamental ; quelles sont les probabilités de trouver l'électron en  $G$ ,  $C$  et  $D$  ?
- On considère un électron dans l'état  $|\psi_G\rangle$  et on mesure son énergie ; que peut-on trouver, et avec quelle probabilité ? Calculer  $\langle E \rangle$  et  $\Delta E$  dans cet état.

**2. Violet cristallisé et vert malachite** Le principe actif du colorant 42555 (« violet cristallisé ») est le cation organique monovalent  $C[C_6H_4N(CH_3)_2]_3^+$ . Le squelette de cet ion est constitué de trois branches identiques (figure 6.8), le déficit électronique responsable de la charge + pouvant être prélevé sur l'une quelconque de ces trois branches. On peut traiter l'état électronique de cet ion comme un système à trois états. L'hamiltonien  $\hat{H}$  n'est pas diagonal dans la base  $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$  (supposée orthonormée) en raison du passage par effet tunnel de l'une à l'autre de ces configurations classiques.

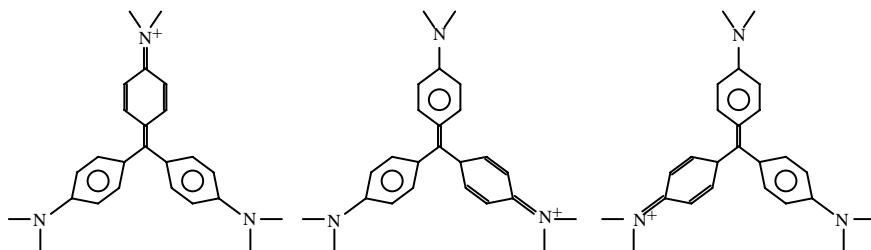


FIG. 6.8: Les trois configurations possibles d'une molécule de colorant.

- On travaille dans la base des états  $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$  qui correspondent aux « configurations classiques ». On choisit l'origine des énergies telle que l'on ait  $\langle 1|\hat{H}|1\rangle = \langle 2|\hat{H}|2\rangle = \langle 3|\hat{H}|3\rangle = 0$ . On pose  $\langle 1|\hat{H}|2\rangle = \langle 2|\hat{H}|3\rangle = \langle 3|\hat{H}|1\rangle = -A$  où  $A$  est réel ( $A > 0$ ). Écrire la matrice  $\hat{H}$  dans cette base. En comparant avec le cas de la molécule  $NH_3$ , justifier brièvement le choix de cette matrice.
- On considère les états  $|\phi_1\rangle = (|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle)/\sqrt{3}$  et  $|\phi_2\rangle = (|2\rangle - |3\rangle)/\sqrt{2}$ . Calculer la valeur moyenne  $\langle E \rangle$  de l'énergie et son écart quadratique  $\Delta E$  dans chacun de ces états. Interpréter le résultat.
- Déterminer les niveaux d'énergie du système. Donner une base propre orthonormée simple. Cette base propre est-elle unique ?

- d. On a  $A \approx 0,75$  eV. Pourquoi cet ion est-il de couleur violette ?

On rappelle que les couleurs du spectre de la lumière blanche sont, dans l'ordre d'énergies croissantes ( $E = hc/\lambda$ ) : rouge (de  $\approx 1,65$  à  $2,0$  eV) ; orangé (de  $\approx 2,0$  à  $2,1$  eV) ; jaune (de  $\approx 2,1$  à  $2,3$  eV) ; vert (de  $\approx 2,3$  à  $2,55$  eV) ; bleu (de  $\approx 2,55$  à  $2,65$  eV) ; violet (de  $\approx 2,65$  à  $3,1$  eV). Les couples principaux de « couleurs complémentaires » qui, associées, restituent la lumière blanche sont jaune-violet, rouge-vert et bleu-orange.

- e. On remplace le groupement  $N(CH_3)_2$  de la branche supérieure par un hydrogène. On suppose que le seul effet de cette substitution est d'élever  $\langle 1|\hat{H}|1\rangle$  d'une quantité  $\Delta > 0$ , en laissant les autres éléments de matrice de  $\hat{H}$  inchangés.

(i) Montrer que  $A$  est toujours une valeur propre du hamiltonien. Quels sont les autres niveaux d'énergie du nouveau système ?

(ii) Que deviennent-ils dans les limites  $\Delta \ll A$  et  $\Delta \gg A$  ?

- f. Cet ion modifié (colorant 42000 « vert malachite ») absorbe la lumière à deux longueurs d'onde : 620 et 450 nm. Calculer  $\Delta$  et commenter l'accord théorie-expérience.

On pourra utiliser  $hc \approx 1240$  eV nm.