
Physique quantique - Bureau d'étude

Le LASER moléculaire

Un LASER acronyme de Light Amplification Stimulated Emission Radiation est constitué d'un matériau actif, siège du mécanisme d'émission stimulée, et d'une cavité optique résonante permettant de réinjecter les photons émis dans le matériau actif. Un mécanisme de pompage optique permet de provoquer une inversion initiale de population dans le matériau actif, puis de déclencher l'émission stimulée.

1 Notions élémentaires sur l'émission stimulée

Le matériau actif (figure 1) possède au minimum 2 niveaux d'énergie, E_1 et E_2 , $E_1 < E_2$: à l'équilibre thermodynamique, le facteur de Boltzmann $e^{-E/kT}$ montre que les molécules sont pour la plupart situées sur le niveau fondamental E_1 . Le mécanisme d'inversion de population consiste alors à exciter le matériau afin qu'une majorité de molécules transite vers le niveau haut E_2 : le matériau est alors hors de l'équilibre thermodynamique, et tend à y revenir par émission *spontanée* et totalement **aléatoire** de photons. Ce processus de relaxation est caractérisé par une **durée de vie** τ ; l'idée à la base de l'émission stimulée consiste à profiter de cet intervalle de temps séparant l'excitation du retour à l'équilibre pour **stimuler artificiellement** le retour **simultané** de toutes les molécules du niveau E_2 au niveau E_1 , et l'émission **cohérente** de photons qui en résulte.

Cette stimulation peut être l'envoi sur le matériau d'un photon de fréquence $\omega \approx (E_2 - E_1)/\hbar$: celui-ci provoque le retour d'une première molécule au niveau fondamental, qui émet alors simultanément un photon s'ajoutant au photon initial. Ces deux photons sont réinjectés, après réflexion sur les parois du guide d'onde, dans le matériau, où ils provoquent chacun l'émission d'un photon supplémentaire s'additionnant au flux initial : l'effet d'amplification de rayonnement électromagnétique qui

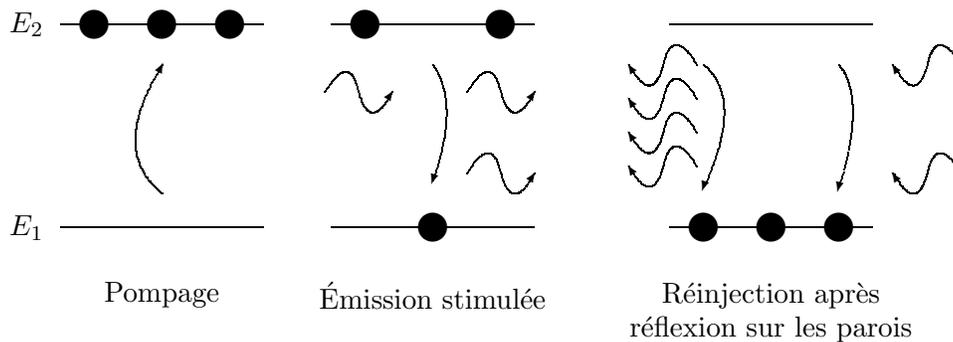


Figure 1: Mécanisme de pompage puis d'émission stimulée.

en résulte conduit très rapidement à l'apparition d'un flux **intense** de photons, parfaitement corrélés entre eux, qui émerge de la cavité via un miroir semi-réfléchissant sous la forme d'un rayonnement spatialement et temporellement **cohérent**

2 Modélisation du matériau actif

Le matériau actif est constitué de molécules diatomiques que l'on modélise comme étant formée d'un **électron externe** et d'un **cœur** constitué de deux noyaux (figure 2). Chaque noyau est accompagné d'un cortège électronique interne dont on ne tiendra aucun compte dans la suite.

La position $\mathbf{r} = (x, y, z)$ de l'**électron externe** est repérée par rapport au centre de gravité du cœur, qui compte-tenu des différences de masse entre noyaux et électrons, coïncide pratiquement avec celui de la molécule. On admet qu'en bonne approximation, l'électron externe se trouve placé dans un certain potentiel $V(\mathbf{r})$ auquel correspondent une série de niveaux d'énergie électroniques ϵ_i et d'états stationnaires $\psi_i(\mathbf{r})$ correspondantes.

La position relative des deux noyaux est notée u . Le **cœur** constitué des deux noyaux possède un mouvement vibratoire autour d'une position relative moyenne u_0

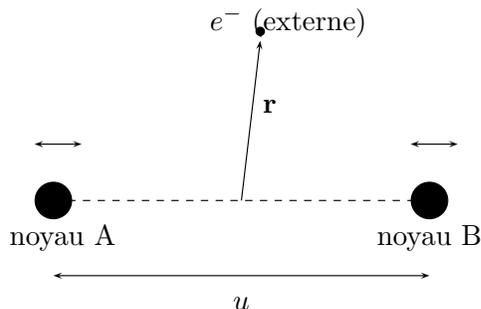


Figure 2: Modèle de la molécule diatomique constituant le matériau actif.

L'énergie totale de la molécule est ainsi la somme des énergies vibratoire et électronique.

Dans les parties 3 et 4, on néglige l'énergie électronique devant l'énergie vibratoire.

3 Étude newtonienne de la vibration de la molécule diatomique

L'énergie potentielle d'interaction entre les 2 noyaux A et B de la molécule diatomique AB est représentée figure 3. Elle présente un minimum (responsable de la liaison chimique) et, **selon l'approche classique**, V_0 représente l'énergie de dissociation de la molécule, et u_0 la position d'équilibre entre les 2 noyaux. Nous nous intéressons ici uniquement au degré de liberté dit **de vibration** correspondant au mouvement d'oscillation des noyaux autour de leur position d'équilibre. On peut traiter ce problème comme un problème unidimensionnel correspondant à l'interaction, via le potentiel $V(u)$, de 2 particules de masse m_1 et m_2 distantes de u . Dans toute la suite, on pose $x = u - u_0$ (distance relative à l'équilibre) et on repère les énergies par rapport à $-V_0$.

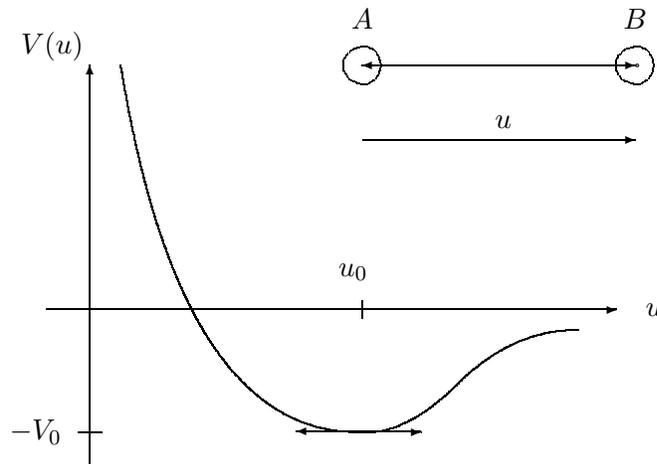


Figure 3: Énergie d'interaction d'une molécule diatomique.

Q1. Ce système de 2 particules est formellement équivalent, dans le référentiel barycentrique, à une particule fictive de masse M distante de u du centre de gravité. Rappeler l'expression de M en fonction de m_1 et m_2 .

Q2. Écrire le développement limité à l'ordre 2 de $V(x)$ au voisinage de $x = 0$. Dans le cas où l'on se limite à des oscillations de faible amplitude autour de l'équilibre, montrer que le mouvement de vibration des noyaux est celui d'un oscillateur harmonique, dont on précisera la pulsation caractéristique Ω en fonction de M et des dérivées de $V(x)$.

4 Étude quantique de la vibration de la molécule diatomique

Dans le cadre quantique, la position relative $x = u - u_0$ d'un noyau par rapport à l'autre est décrite en fonction du temps par une fonction d'onde que l'on note $\psi(x, t)$.

Q3. Quelle est la signification physique de cette fonction d'onde ?

On s'intéresse à présent les **états stationnaires** de la molécule, c.-à-d. les couples (E_n, φ_n) formés des niveaux d'énergie vibrationnels de la molécule (notés E_n) et des fonctions d'onde stationnaires (notées $\varphi_n(u)$) associées à chaque niveau d'énergie.

Q4. Écrire explicitement l'équation **aux valeurs propres de l'hamiltonien** en utilisant pour $V(x)$ le développement limité précédent.

Q5. A partir des résultats démontrés au TD n°2, rappeler l'expression et tracer l'allure des fonctions d'onde $\varphi_0(x)$ et $\varphi_1(x)$, puis des densités de probabilité correspondantes.

Q6. Écrire explicitement, pour chacun des deux états stationnaires précédents, la fonction d'onde complète $\psi_{1,2}(x, t)$ incluant le terme temporel.

5 Etude complète de la molécule diatomique

La dynamique complète de la molécule est décrite par un Hamiltonien moléculaire dont les états stationnaires $\Phi(\mathbf{r}, u)$ dépendent à la fois de la position de l'électron et de la position relative des noyaux (figure 2). Les mouvements de l'électron externe et du cœur sont **couplés**. Il en résulte que la **distance moyenne** u_0 entre les deux noyaux dépend du niveau d'énergie électronique ϵ_n occupé par l'électron. Ceci peut être justifié qualitativement par l'écrantage (*i.e.* l'affaiblissement) plus ou moins important de la répulsion coulombienne entre les noyaux en fonction de l'orbitale occupée par l'électron externe. Pour tenir compte de ce couplage, on utilise le modèle suivant : on suppose que les états stationnaires de la molécule correspondent à des fonctions d'onde factorisées, de la forme $\psi(\mathbf{r})\varphi(u)$. On rappelle qu'en notation de Dirac, le vecteur représentant les états factorisés est le produit tensoriel des vecteurs $|\psi\rangle$ et $|\varphi\rangle$.

Q7. Quelle est l'interprétation physique de la quantité $|\psi(\mathbf{r})\varphi(u)|^2$?

Lorsque l'électron externe occupe l'état électronique fondamental, d'énergie ϵ_1 , les états stationnaires de l'Hamiltonien moléculaire sont $\psi_1(\mathbf{r})\varphi_n(u)$, où $\varphi_n(u)$ est donc solution de l'équation aux valeurs propres :

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{du^2} \varphi_n(u) + \frac{1}{2} M \Omega^2 (u - b)^2 \varphi_n(u) = (E_n + V_0) \varphi_n(u) \quad (1)$$

De même, lorsque l'électron externe occupe le premier état électronique excité, d'énergie ϵ_2 , les états stationnaires de l'Hamiltonien moléculaire sont $\psi_2(\mathbf{r})\chi_m(u)$, où $\chi_m(u)$ est solution de l'équation aux valeurs propres :

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{du^2} \chi_m(u) + \frac{1}{2} M \Omega^2 (u - c)^2 \chi_m(u) = (E_m + V_0) \chi_m(u) \quad (2)$$

Les constantes (différentes) b et c peuvent être déterminées expérimentalement, ou bien dans une approche théorique plus poussée.

Pour les applications numériques et les tracés graphiques, on prendra les valeurs suivantes : $M = 4.10^{-27} \text{ kg}$, $\Omega = 2.10^{14} \text{ Hz}$, $b = 2\text{\AA}$, $c = 3\text{\AA}$, $\epsilon_1 = -10\text{eV}$ et $\epsilon_2 = -4\text{eV}$.

Q8. Expliquer brièvement pourquoi les fonctions d'onde solutions de ces deux équations correspondent bien à un mouvement relatif des noyaux respectivement autour des positions moyennes $u = b$ et $u = c$.

Q9. Exprimer $E_n + V_0$ (equ. 1) en fonction de n , \hbar et Ω . Même question pour $E_m + V_0$ (equ. 2), cette fois en fonction de m , etc...

Q10. Exprimer les niveaux d'énergie moléculaires (énergie totale de la molécule) correspondant aux deux états électroniques précédent. Que vaut le niveau moléculaire fondamental ?

Q11. En utilisant les valeurs numériques données, représenter ces niveaux sur un diagramme (un trait horizontal par niveau), en se limitant pour chaque niveau électronique aux cinq premiers niveaux vibratoires. On ne respectera pas les échelles, mais on indiquera clairement par des côtes l'espacement entre les différents niveaux.

Q12. En s'appuyant sur un argument de symétrie, déterminer la relation simple liant $\varphi_n(u)$ et $\chi_m(u)$.

Q13. Représenter sur un même graphe $\varphi_0(u)$ et $\chi_0(u)$. On prendra les valeurs numériques données.

6 Transitions radiatives entre niveaux moléculaires

On étudie les transitions électromagnétiques entre les niveaux d'énergie moléculaires précédents. On plonge la molécule dans un champ électrique supposé uniforme à l'échelle de la molécule, de pulsation ω , polarisé rectilignement selon l'axe Oz , d'amplitude \mathcal{E}_0 .

Q14. Exprimer l'énergie potentielle d'interaction entre ce champ électrique et l'électron externe.

Dans toute la suite, on négligera l'interaction entre le champ électrique et les noyaux, et l'on considèrera l'énergie potentielle ci-dessus comme un hamiltonien de perturbation $H^p(\mathbf{r}, t)$. D'autre part, on précise qu'il est inutile de connaître la forme explicite des $\psi_i(\mathbf{r})$ pour répondre aux questions.

On suppose que la molécule est initialement ($t = 0$) dans son état fondamental.

Q15. En utilisant la formule des perturbations dépendant du temps, calculer la probabilité de transition $\mathcal{P}(t)$ à l'instant t de cet état fondamental vers un autre état quelconque. On ne cherchera pas à calculer les éléments de matrice, mais il pourra apparaître nécessaire d'utiliser un calcul tensoriel pour calculer proprement le produit scalaire intervenant dans la formule des perturbations.

Q16. Quelle approximation supporte cette formule lorsque t est petit ? En déduire une expression simplifiée de $\mathcal{P}(t)$ à temps faibles.

Q17. Montrer que la probabilité de transition $\mathcal{P}(t)$ se factorise en un produit d'une probabilité de transition "électronique", que l'on écrira (sans chercher à calculer explicitement), et d'une probabilité de transition "vibratoire".

Pour interpréter l'expression de $\mathcal{P}(t)$, il est nécessaire d'établir **quelques résultats mathématiques**. C'est l'objet des 5 questions suivantes.

On considère un problème à une dimension et une fonction d'onde $\varphi(x)$ que l'on suppose développable en série de Taylor. On définit l'opérateur $T_d = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} d P\right)$ où P est l'observable "impulsion" et d un réel homogène à une longueur. On rappelle que l'observable P s'écrit $P = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ en représentation- x .

Q18. Montrer que l'action de l'opérateur T_d sur la fonction d'onde $\varphi(x)$ est équivalente à une translation, c'est-à-dire que $T_d[\varphi(x)] = \varphi(x - d)$.

Soit un oscillateur harmonique de masse M et de pulsation Ω , centré en $x = 0$. On note $|n\rangle$ les états stationnaires d'énergie E_n de cet oscillateur, et $\varphi_n(x) = \langle x | n \rangle$ les fonctions d'onde correspondantes en représentation- x .

Q19. Après avoir rappelé la définition des opérateurs de création et d'annihilation a^\dagger et a de l'oscillateur harmonique, montrer que T_d peut également s'écrire : $T_d = \exp[\alpha (a - a^\dagger)]$ et calculer la constante réelle α .

Q20. Rappeler l'action des opérateurs a et a^\dagger sur un état stationnaire donné $|n\rangle$, en n'omettant pas les facteurs de normalisation.

On considère le même oscillateur, mais désormais centré en $x = d$, *i.e.* correspondant à un potentiel parabolique translaté de d . On note $|n\rangle_d$ les états stationnaires de cet oscillateur.

Q21. En s'appuyant sur un simple argument de symétrie, exprimer $|n\rangle_d$ en fonction de T_d et $|n\rangle$.

Q22. En déduire que l'état fondamental $|0\rangle_d$ de l'oscillateur translaté se développe sur la base des états $|n\rangle$ de l'oscillateur centré en 0 selon la formule suivante :

$$|0\rangle_d = e^{-\lambda^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (3)$$

avec $\lambda = d \sqrt{\frac{M\Omega}{2\hbar}}$. On utilisera sans la démontrer la relation :

$$\exp[\alpha(a - a^\dagger)] = e^{-\alpha^2/2} \exp(-\alpha a^\dagger) \exp(\alpha a)$$

et l'on prendra garde au fait que les opérateurs a et a^\dagger ne commutent pas.

La fin de cette partie est consacrée à l'**interprétation de $\mathcal{P}(t)$** .

Q23. Montrer que le second terme de $\mathcal{P}(t)$ implique que seules certaines transitions sont permises.

Q24. Donner les valeurs de la pulsation du champ électrique correspondant à ces transitions, et la fonction d'onde des niveaux excités correspondants. Représenter les transitions via des flèches sur un diagramme d'énergie.

Q25. Montrer que la probabilité de transition "vibratoire" pour les transitions permises ci-dessus s'écrit d'une manière générale $p_n = |A_{n0}|^2$, où $A_{n0} = \langle \chi_n | \varphi_0 \rangle$, et calculer explicitement A_{n0} .

Q26. Montrer que p_n est une loi de probabilité. Pour quelle valeur $n_0 = \langle n \rangle$ la probabilité d'excitation vibratoire des noyaux se produit-elle en moyenne ? Avec quel écart quadratique Δn ? Faire l'application numérique.

7 Approximation semi-classique

En physique moléculaire, on utilise fréquemment l'approximation dite "adiabatique", fondée sur des arguments de mécanique classique, selon laquelle à l'instant de la transition entre deux niveaux électroniques différents, *la distance entre les noyaux n'a pas le temps de changer*. Cette approximation est justifiée par la masse élevée des noyaux en comparaison de celle des électrons et par la rapidité de la transition électromagnétique.

Par conséquent, lors de la transition, seule l'énergie potentielle harmonique liant les noyaux change instantanément, mais ni leur position ni leur vitesse, ce dont on peut rendre compte en admettant que l'on passe soudainement du paramètre b au paramètre c .

Q27. Déduire de cette approximation, en raisonnant comme si les noyaux étaient des objets classiques, la variation de l'énergie de vibration des noyaux lorsque dans l'état initial ils sont au repos (en fonction de b et c).

Q28. En considérant maintenant que cette variation d'énergie (classique) correspond à un changement de niveaux vibratoires dans le modèle quantique, donner la valeur de n correspondante, et comparer avec le résultat n_0 de la partie précédente.

8 Inversion de population

On suppose qu'il existe un mécanisme de relaxation très rapide dans le niveau électronique excité, qui fait retomber les molécules dans l'état $\psi_2(\mathbf{r})\chi_0(u)$ d'excitation vibratoire la plus basse. Dans cette question, on pourra transposer les résultats de la partie 6.

Q29. Vers quels sous-niveaux $\psi_1(\mathbf{r})\varphi_{n'}(u)$ du niveau électronique fondamental y-a-t-il alors préférentiellement transition radiative? On calculera $n'_0 = \langle n' \rangle$. Quelles sont les fréquences d'émission correspondantes?

Q30. Calculer, à température ambiante et à l'aide des données numériques, le facteur de Boltzman $N(E_{n'_0})/N(E_0) = \exp(-(E_{n'_0} - E_0)/kT)$, où E_0 est le niveau fondamental de la molécule, et $E_{n'_0}$ le sous-niveaux de désexcitation le plus probable donné par la question précédente. Commenter.

Q31. En supposant qu'environ 1 à 2% des molécules sont initialement portées par pompage optique de l'état fondamental E_0 vers l'un des sous-niveaux du niveau électronique ϵ_2 , expliquer entre quels niveaux il peut y avoir inversion de population, et pourquoi un tel système se prête particulièrement bien à la réalisation d'une source LASER.

Q32. Représenter le mécanisme complet des transitions sur un diagramme d'énergie, en indiquant s'il s'agit d'une émission ou d'une absorption de photons.

9 Annexe

9.1 Intégrales gaussiennes

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{4a^3}}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{9\pi}{16a^5}}$$

9.2 Loi statistique de Poisson

La loi statistique de Poisson est donnée par :

$$p_n = e^{-f} \frac{f^n}{n!}$$

La grandeur p_n exprime la probabilité que des événements de même nature puissent se produire n fois dans un temps déterminé. L'espérance et la variance mathématique de la variable aléatoire associée à cette loi sont toutes deux égales au paramètre f .