

Examen final – 22 mai 2023 (3h)

Données utiles

- Harmoniques sphériques : $\mathcal{Y}_{10}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
- Théorème de Wigner-Eckart pour les opérateurs vectoriels $V = (V_{-1}, V_0, V_1)$ et les états propres de moment angulaire $|jm\rangle$ et $|j'm'\rangle$:

$$\langle j'm'|V_q|jm\rangle = \langle j' || V || j \rangle C_{qm;j'm'}^{1j}$$

1 Question courtes

Ces questions ne nécessitent que quelques lignes (voir une seule !) de calcul ou d'argument pour leur réponse.

- Q1.** Ordonner les transitions suivantes par ordre d'énergie croissante : a) transition $\Sigma^+ \rightarrow \Pi^+$ dans une molécule diatomique ; b) transition $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ dans l'hydrogène ; c) transition $6S_{1/2}|F=3, m_F=3\rangle \rightarrow 6S_{1/2}|F=4, m_F=4\rangle$ dans l'atome de Cs.

Solution: b) $\omega \sim 2\pi$ GHz ; c) $\omega \sim 2\pi \times 9$ GHz ; a) $\hbar\omega \sim 1$ eV.

- Q2.** Suggérer deux transitions autorisées en approximation dipolaire qui, en passant par un état intermédiaire à spécifier, connecte l'état $5S_{1/2}|F=1, m_F=1\rangle$ du ^{87}Rb à l'état $5S_{1/2}|F=2, m_F=1\rangle$. Préciser la polarisation des lasers utilisés.

Solution: On peut par exemple passer de l'état $5S_{1/2}|F=1, m_F=1\rangle$ à l'état $6P_{1/2}|F=2, m_F=2\rangle$ avec un laser en polarisation σ^+ , et avec un autre laser avec la même polarisation on peut redescendre à $5S_{1/2}|F=2, m_F=1\rangle$.

- Q3.** Pourquoi le décalage en énergie dû au couplage spin-orbite croît avec la charge Ze du noyau ?

Solution: C'est dû à deux aspects : 1) le fait que le couplage spin-orbite dérive du champ magnétique effective créé par le noyau dans le référentiel à repos de l'électron ; ce champ magnétique dépend de la charge du noyau ; et 2) la valeur moyenne du couplage spin-orbite sur les états imperturbés contient des valeurs moyennes de $\langle r^p \rangle$ (avec p entier) qui dépendent de Z .

- Q4.** La figure 1 montre le diagramme des transitions entre les niveaux du sodium. Pouvez-vous commenter au moins trois aspects (p.e. l'orientation des traits diagonaux, la signification des étiquettes des traits horizontaux, etc.) dans ce diagramme ?

Solution: Par exemple : 1) les niveaux sont indiqués par l'orbitale occupée par l'électron le plus énergétique, comme dans les atomes alcalins ; 2) le spectre ressemble à celui de l'hydrogène, mais pas exactement, à cause des "défauts quantiques" ; 3) les lignes ne connectent que des états avec $\Delta l = \pm 1$ (règles de sélection pour les atomes alcalins) ; 4) les états $P_{1/2}$ et $P_{3/2}$ ne sont pas à la même énergie (structure fine) ; etc..

- Q5.** En utilisant les règles de Hund, ordonner en énergie croissante les termes LS suivants (pour un atome avec la couche la plus externe remplie plus qu'à moitié) a) 3P_0 ; b) 1S_0 ; c) 3P_1 .

Solution: c) 3P_1 ; a) 3P_0 ; b) 1S_0 .

Q6. On considère l'atome de P de structure électronique $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$. On suppose les trois électrons les plus énergétiques dans un même état de spin $|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2|\uparrow\rangle_3$. Soient $\psi_{-1}(\mathbf{r}), \psi_0(\mathbf{r}), \psi_1(\mathbf{r})$ les trois orbitales p. Ecrire alors la fonction d'onde spatiale $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ pour les trois électrons (ou, à défaut de temps, suggérer une stratégie pour l'obtenir).

Solution: Indiquons avec $\psi_m(\mathbf{r}_n)$ l'orbitale avec m pour l' n -ème électron. La fonction d'onde spatiale s'écrit alors comme un déterminant de Slater

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{1}{6} \text{Det}[\{\psi_m(\mathbf{r}_n)\}] = \frac{1}{6} \left[\psi_{-1}(1)(\psi_0(2)\psi_1(3) - \psi_1(2)\psi_0(3)) \right. \\ \left. - \psi_0(1)(\psi_{-1}(2)\psi_1(3) - \psi_1(2)\psi_{-1}(3)) + \psi_1(1)(\psi_{-1}(2)\psi_0(3) - \psi_0(2)\psi_{-1}(3)) \right]$$

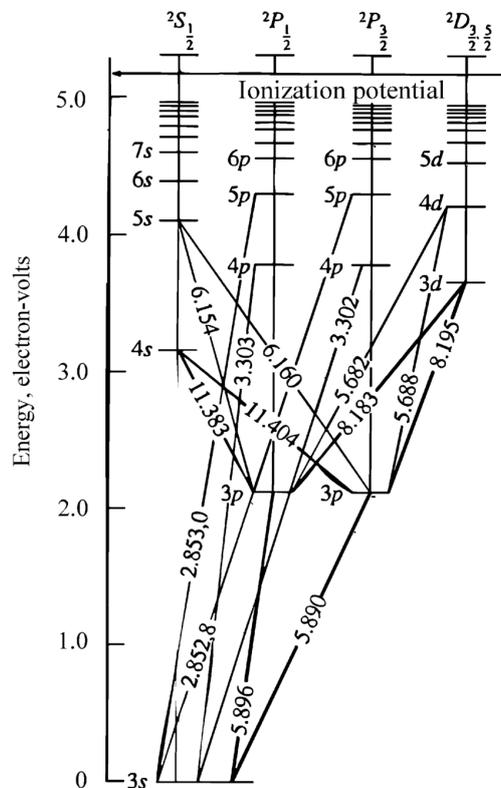


FIGURE 1 – Diagramme des transitions dans le sodium

2 Problème : molécules diatomiques dipolaires dans un champ électrique

Comme vous l'avez vu en cours, la description quantique des rotations d'une molécule diatomique peut être obtenue à partir d'un modèle très simple – celui d'un *rotateur rigide*, de moment d'inertie I :

$$H = \frac{K^2}{2I} \quad (1)$$

où K est le moment cinétique de rotation de la molécule. Dans cet exercice on négligera tout couplage entre rotation de la molécule et degrés de liberté de vibrations ou électroniques.

2.1

Les états propres de H et de K_z sont indiqués par $|K, M\rangle$. Rappeler les valeurs possibles de K , et la forme du spectre de H en fonction de K . (Dans la suite on introduira le symbole $\epsilon = \hbar^2/(2I)$).

Solution: $K = 0, 1, 2, \dots$; $E_K = \hbar^2 K(K+1)/(2I) = \epsilon K(K+1)$

2.2

Les vecteurs propres $|K, M\rangle$ sont associés aux harmoniques sphériques $\mathcal{Y}_{K,M}(\theta, \phi)$ comme fonctions d'onde pour l'orientation θ, ϕ de la molécule dans l'espace. Rappeler la parité des harmoniques sphériques sous l'inversion de l'espace, et exprimer la fonction $\cos\theta$ en terme des $\mathcal{Y}_{K,M}$.

Solution: $\mathcal{Y}_{K,M} \rightarrow (-1)^K \mathcal{Y}_{K,M}$; $\cos\theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \mathcal{Y}_{10}$.

2.3

Dans la suite on va supposer que la molécule possède un moment de dipole permanent – du fait d'être hétéro-nucléaire. Le moment de dipole est un opérateur vectoriel

$$\mathbf{d} = d(\sin\theta \cos\phi, \sin\theta \sin\phi, \cos\theta) \quad (2)$$

où d est la longueur du dipole permanent. Montrer que $\langle K, M | d_z | K, M \rangle = 0$ (le même résultat est valable pour toutes les composantes du dipole).

Solution: $\langle K, M | d_z | K, M \rangle \sim \int d\Omega |\mathcal{Y}_{K,M}|^2 \mathcal{Y}_{10} = 0$ à cause de la parité des harmoniques sphériques.

2.4

Pour induire un moment de dipole net, il est nécessaire d'immerger la molécule dans un champ électrique statique et uniforme $\mathcal{E} \mathbf{u}_z$ selon l'axe z , qui se couple au moment de dipole par le terme

$$H' = -\mathcal{E} d_z. \quad (3)$$

Etablir les conditions (règles de sélection) sous lesquelles l'élément de matrice $\langle K' M' | d_z | K M \rangle$ ne s'annule pas.

Solution: Par Wigner-Eckart $\langle K' M' | d_z | K M \rangle = \langle K' || d || K \rangle C_{M0;K'M'}^{1K}$. Donc on a que l'élément de matrice ne s'annule pas si $M = M'$ et $K' = K, K \pm 1$. Mais pour $K' = K$ on a vu que l'élément de matrice s'annule pour $M = M'$, donc on a que $K' = K \pm 1$.

2.5

On souhaite maintenant traiter H' comme perturbation de H . D'abord, on se rend compte que les états propres $|KM\rangle$ sont dégénérés – quel est leur dégénérescence? On devrait donc établir la matrice des perturbations $\langle KM' | d_z | KM \rangle$ – montrer néanmoins qu'elle est complètement nulle.

Justifier pourquoi on peut donc utiliser la théorie des perturbations dans le cas non-dégénéré.

Solution: La dégénérescence vaut $2K + 1$. Mais $\langle KM' | d_z | KM \rangle = \delta_{MM'} \langle KM | d_z | KM \rangle = 0$. Puisque chaque état $|KM\rangle$ n'est pas couplé aux autres avec le même K , mais seulement à un état à K différent, c'est comme si la dégénérescence n'existait pas, et que l'espace de Hilbert se séparait en sous-espaces de Hilbert découplés à M différents.

2.6

On va donc appliquer à l'état $|KM\rangle$ la théorie de perturbation standard. Cette théorie prédit que, si $|\psi_a\rangle$ est la base des états imperturbés de H (avec énergie propres E_a), alors l'état perturbé par H' (au premier order) prend la forme

$$|\psi_a\rangle' = |\psi_a\rangle + \sum_{b \neq a} \frac{\langle \psi_b | H' | \psi_a \rangle}{E_a - E_b} |\psi_b\rangle + \dots \quad (4)$$

Ecrire donc l'expression de l'état $|KM\rangle'$, à savoir l'état perturbé à partir de $|KM\rangle$.

Solution: $|KM\rangle' = |KM\rangle + \sum_{K' \neq K} \frac{\langle K'M | H' | KM \rangle}{E_K - E_{K'}} |K'M\rangle + \dots$

2.7

En utilisant la relation suivante

$$\langle K+1, 0 | d_z | K, 0 \rangle = \frac{d(K+1)}{\sqrt{(2K+1)(2K+3)}}$$

en déduire la forme de l'élément de matrice $\langle K-1, 0 | d_z | K, 0 \rangle$, et montrer que

$$|K, 0\rangle' = |K, 0\rangle + \eta_- |K-1, 0\rangle + \eta_+ |K+1, 0\rangle + \dots$$

où η_- et η_+ sont deux coefficients à déterminer.

Solution: $\langle K-1, 0 | d_z | K, 0 \rangle = \frac{dK}{\sqrt{(2K-1)(2K+1)}}$
 $\eta_- = -\frac{\mathcal{E}d}{2\epsilon} \frac{1}{\sqrt{(2K-1)(2K+1)}} \quad \eta_+ = \frac{\mathcal{E}d}{2\epsilon} \frac{1}{\sqrt{(2K+3)(2K+1)}}$

2.8

Calculer alors le moment de dipole électrique sur l'état perturbé, en montrant qu'il vaut

$$\langle K, 0 | d_z | K, 0 \rangle' = -\frac{\mathcal{E}d^2}{\epsilon} \frac{1}{(2K-1)(2K+3)} + \dots$$

Solution: C'est une application directe des résultats ci-dessous, sachant que

$$\langle K, 0 | d_z | K, 0 \rangle' = \eta_- \langle K, 0 | d_z | K-1, 0 \rangle + \eta_+ \langle K, 0 | d_z | K+1, 0 \rangle + \text{c.c.} + \dots$$

2.9 (Question bonus)

Quelle est l'orientation du dipole engendré par l'application d'un champ électrique par rapport au champ électrique lui-même ? Commentaires ?

Solution: Le dipole est orienté à l'opposé du champ appliqué, $\langle d_z \rangle \sim -\mathcal{E}$, pour tout $K > 0$, et seulement pour $K = 0$ (qui est l'état fondamental) il est orienté avec le champ, de telle façon à minimiser l'énergie. En fait la minimisation de l'énergie n'est pas nécessaire pour les états excités.

2.10

L'énergie perturbée de l'état $|K, 0\rangle'$ vaut alors

$$E'_K = \epsilon K(K+1) - \mathcal{E}' \langle K, 0 | d_z | K, 0 \rangle' + \dots$$

Comment varie l'énergie d'une transition entre les deux états $|K, 0\rangle' \rightarrow |K+1, 0\rangle'$? Est-ce qu'elle augmente ou diminue par rapport à l'énergie imperturbée ?

Solution: Après un peu d'algèbre, on trouve que

$$E'_{K+1} - E'_K = 2\epsilon(K+1) - \frac{\mathcal{E}^2 d^2}{\epsilon} \frac{8K+9}{(2K-1)(2K+1)(2K+3)(2K+5)} + \dots$$

donc elle diminue par rapport au cas imperturbé, à part le cas $K = 0$, pour lequel elle augmente.

3 Problème : Effet Purcell

En cours nous avons considéré un atome immergé dans un champ électrique de vecteur d'onde \mathbf{q} , fréquence $\omega_q = cq$, et polarisation $\boldsymbol{\epsilon}$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{E(\omega_q)}{2} \left[\boldsymbol{\epsilon} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega_q t)} + \text{c.c.} \right] \quad (5)$$

où $E(\omega) = [2\hbar\omega(n(\omega) + 1)/\epsilon_0 V]^{1/2}$, $n(\omega)$ est le nombre de photons à la fréquence ω , et V le volume de l'espace dans lequel le champ en question est créé. Si la longueur d'onde du champ est bien plus grande que la taille de l'atome, le champ électrique induit une transition entre deux états propres $|a\rangle$ et $|b\rangle$ de l'atome à un taux

$$\Gamma_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(\frac{eE(\omega_q)}{2} \right)^2 |\langle b | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | a \rangle|^2 \delta(\omega_q - \omega_{ab}) \quad (6)$$

où ω_{ab} est la fréquence de la transition $a \rightarrow b$. Dans la suite on se concentre sur une transition accompagnée de l'émission de photons, à savoir $\omega_{ab} > 0$.

3.1

Nous considérons la situation où le champ électrique acquiert plusieurs composantes en fréquences et polarisations :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{q}, \boldsymbol{\epsilon}} \frac{E(\omega_q)}{2} \left[\boldsymbol{\epsilon} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega_q t + \phi_{\boldsymbol{\epsilon}, \mathbf{q}})} + \text{c.c.} \right] \quad (7)$$

où $\phi_{\boldsymbol{\epsilon}, \mathbf{q}}$ sont des phases arbitraires. Justifier en quelques mots que, dans cette situation, le taux de transition devient

$$\Gamma_{a \rightarrow b} = \sum_{\mathbf{q}, \boldsymbol{\epsilon}} \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(\frac{eE(\omega_q)}{2} \right)^2 |\langle b | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | a \rangle|^2 \delta(\omega_q - \omega_{ab}) . \quad (8)$$

3.2

Pour un grand volume V , on peut passer de la somme $\sum_{\mathbf{q}}$ à l'intégrale

$$\sum_{\mathbf{q}} (\dots) \approx \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 q (\dots) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} 4\pi q^2 \frac{1}{4\pi} \int d\Omega (\dots) \quad (9)$$

Montrer alors que

$$\Gamma_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar^2} V g(\omega_{ab}) \left(\frac{eE(\omega_{ab})}{2} \right)^2 \overline{|M_{ab}|^2} \quad (10)$$

où $\overline{|M_{ab}|^2}$ est la moyenne de $|\langle b | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | a \rangle|^2$ sur l'angle, à savoir $\overline{(\dots)} = (4\pi)^{-1} \int d\Omega (\dots)$, et $g(\omega) = \omega^2 / (\pi^2 c^3)$ est la densité de modes du champ électromagnétique par unité de fréquence et volume.

Solution:

$$\begin{aligned} \Gamma_{a \rightarrow b} &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{e}} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} 4\pi q^2 \left(\frac{eE(\omega_{\mathbf{q}})}{2} \right)^2 \delta(\omega_{\mathbf{q}} - \omega_{ab}) \frac{1}{4\pi} \int d\Omega |M_{ab}|^2 \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{V}{c^3 \pi^2} \int d\omega \omega^2 \left(\frac{eE(\omega)}{2} \right)^2 \delta(\omega - \omega_{ab}) \overline{|M_{ab}|^2} \end{aligned}$$

d'où le résultat.

3.3 Question bonus

En définissant le vecteur $\mathbf{d}_{ab} = \langle b | (-e\mathbf{r}) | a \rangle$, montrer que

$$e^2 \overline{|M_{ab}|^2} = \frac{1}{3} |\mathbf{d}_{ab}|^2. \quad (11)$$

Solution: Sans perte de généralité, on imagine que \mathbf{d}_{ab} soit orienté selon z . On a alors que

$$e^2 \overline{|M_{ab}|^2} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d(\cos\theta) \cos^2\theta |\mathbf{d}_{ab}|^2 = \frac{|\mathbf{d}_{ab}|^2}{3}$$

3.4

En utilisant le résultat du point précédent, conclure que, si le champ électromagnétique est dans le vide de photons ($n(\omega) = 0$ à toutes les fréquences), la quantité

$$\Gamma_{a \rightarrow b} = \frac{\omega_{ab}^3}{3\pi\hbar\epsilon_0 c^3} |\mathbf{d}_{ab}|^2 \quad (12)$$

exprime le taux d'émission spontanée dans l'espace libre.

Solution: Ça suit directement de l'application des formules précédentes. L'émission spontanée est justement l'émission stimulée par le vide du champ électromagnétique.

3.5

On considère maintenant la situation où les atomes sont piégés dans une cavité. Une cavité électromagnétique a la propriété d'altérer la densité de modes du champ électromagnétique, et n'autorisant qu'une bande $[\omega_c - \Delta\omega/2, \omega_c + \Delta\omega/2]$ de fréquences possibles, centrée autour de la fréquence ω_c de la cavité, et avec largeur $\Delta\omega$:

$$g(\omega) = \frac{1}{V_c \Delta\omega} \Theta_{\omega_c, \Delta\omega}(\omega)$$

où la fonction $\Theta_{\omega_c, \Delta\omega}(\omega)$ vaut 1 si ω tombe dans la bande de fréquences autorisées, et zéro autrement ; et V_c est le volume de la cavité.

En reprenant Eq. (10), et en supposant que $e^2 |M_{ab}|^2 = \gamma |\mathbf{d}_{ab}|^2$ (où γ est un facteur numérique qui prend compte de la géométrie de la cavité), en déduire que le taux d'émission spontanée dans la cavité prend la forme

$$\Gamma_{a \rightarrow b}^{(\text{cav})} = \frac{\gamma \pi}{\hbar \epsilon_0} \frac{\omega_{ab}}{V_c \Delta\omega} |\mathbf{d}_{ab}|^2. \quad (13)$$

Quelle condition doit être satisfaite par ω_{ab} pour que l'expression précédente soit valide ? Commenter (si possible).

Solution: On injecte la densité de modes de la cavité dans Eq. (10), et on utilise le champ électrique du vide $E^2(\omega) = 2\hbar\omega/(\epsilon_0 V)$ pour arriver au résultat, qui n'est valable que si $\omega_{ab} \in [\omega_c - \Delta\omega/2, \omega_c + \Delta\omega/2]$. Autrement l'émission spontanée peut-être inhibée par la cavité.

3.6

Conclure que le rapport entre émission spontanée en cavité et émission spontanée dans l'espace libre (= facteur de Purcell) vaut

$$\eta = \frac{\Gamma_{a \rightarrow b}^{(\text{cav})}}{\Gamma_{a \rightarrow b}} = \frac{3\gamma}{8\pi} \frac{Q \lambda^3}{V_c} \quad (14)$$

où $Q = \omega_c / \Delta\omega$ est le facteur de qualité de la cavité, et λ la longueur d'onde de la radiation à la fréquence ω_{ab} .

Dans une expérience du group de S. Haroche, on a que $\lambda = 0.88$ mm, $V_c = 70$ mm³, et $Q = 10^6$. Conclure sur la valeur de η , si on prend $\gamma = 2/\pi$, et commenter sur ce qui peut se passer à l'émission spontanée dans une cavité.

Solution: L'expression suit directement des résultats précédents si on prend $\omega_{ab} = 2\pi c/\lambda$, et on obtient $\eta \sim O(100)$. Donc l'émission spontanée peut être accélérée dans une cavité.

3.7 Question bonus

La figure 2 montre la raie spectrale d'émission d'un atome de Rubidium excité du niveau $5S_{1/2}$ au niveau $5P_{3/2}$ dans l'espace libre (panneau du haut) et dans une cavité (panneau du bas). Pouvez-vous commenter la forme de la raie sur la base de ce que l'on a appris dans cette exercice ?

Solution: On observe que la largeur de la raie augmente dans la cavité, ce qui signifie que l'émission spontanée est accélérée par l'effet Purcell.

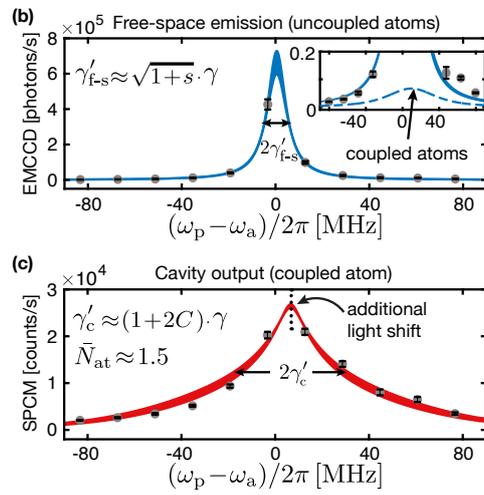


FIGURE 2 – Effet Purcell pour un atome de Rb [J. Gallego et al., Phys. Rev. Lett. 121, 173603 (2018)].