

# Chapitre 10 : Phénomène de relaxation et résonance magnétique et Un tout petit peu de transitions non adiabatiques

Pascal Parneix<sup>1</sup>

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay  
Université Paris-Sud 11, Orsay

December 17, 2018

---

<sup>1</sup>[pascal.parneix@u-psud.fr](mailto:pascal.parneix@u-psud.fr)

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- Pour un système à 2 niveaux, nous allons traiter exactement l'interaction d'un atome avec un champ magnétique dépendant du temps.
- Considérons un niveau atomique  $J = \frac{1}{2}$ . Nous noterons  $|a\rangle = |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$  et  $|b\rangle = |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ .
- Cette situation physique peut correspondre à la configuration fondamentale d'un alcalin qui est caractérisé par le niveau  $^2S_{\frac{1}{2}}$ . Les états quantiques sont donc  $|S, L, J, M\rangle = |\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$  et  $|\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ .
- Dans cet espace de Hilbert à 2 dimensions, la fonction d'onde du système s'écrit :

$$|\Psi(t)\rangle = c_a(t) |a\rangle + c_b(t) |b\rangle \quad (1)$$

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- L'évolution temporelle de cette fonction d'onde est gouvernée par l'équation de Schrodinger dépendante du temps :

$$H | \Psi(t) \rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \Psi(t) \rangle \quad (2)$$

- Ce système est soumis à l'action d'un champ magnétique  $\vec{B}(t) = B_0 \vec{u}_z + B_1 \cos \omega t \vec{u}_x + B_1 \sin \omega t \vec{u}_y$ .
- L'hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$\begin{aligned} H &= g\mu_B (B_0 J_z + B_1 \cos \omega t J_x + B_1 \sin \omega t J_y) \\ &= \hbar\omega_0 J_z + \hbar\omega_1 \left( \frac{J_+ + J_-}{2} \right) \cos \omega t + \hbar\omega_1 \left( \frac{J_+ - J_-}{2i} \right) \sin \omega t \\ &= \hbar\omega_0 J_z + \frac{\hbar\omega_1}{2} e^{-i\omega t} J_+ + \frac{\hbar\omega_1}{2} e^{i\omega t} J_- \end{aligned} \quad (3)$$

avec  $g$  le facteur de Landé du niveau considéré,  $\hbar\omega_0 = g\mu_B B_0$  et  $\hbar\omega_1 = g\mu_B B_1$ .

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- Notons que  $\hbar\omega_0$  correspond à la différence d'énergie entre les 2 états quantiques  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$ . La pulsation  $\omega_0$  se situe dans le domaine des radio-fréquences.
- Dans le niveau  $^2S_{\frac{1}{2}}$  de la configuration d'un alcalin, on trouve  $g=2$ . Ainsi dans le cas d'un champ magnétique statique appliqué égal à 1 T, on obtient  $\hbar\omega_0 = 2 \times 0,467 \times 1 = 0,934 \text{ cm}^{-1}$ .
- À partir de l'expression de cet hamiltonien d'interaction et en projetant la relation (2) sur les deux états quantiques, nous obtenons un système de deux équations différentielles du premier ordre couplées :

$$\begin{cases} i \dot{c}_a = -\frac{\omega_0}{2} c_a + \frac{\omega_1}{2} e^{i\omega t} c_b \\ i \dot{c}_b = \frac{\omega_1}{2} e^{-i\omega t} c_a + \frac{\omega_0}{2} c_b \end{cases}$$

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- Effectuons le changement de variable  $b_b(t) = c_b(t) e^{i\omega t/2}$  et  $b_a(t) = c_a(t) e^{-i\omega t/2}$ . On en déduit alors :

$$\begin{cases} i \dot{b}_a = \left(\frac{\omega - \omega_0}{2}\right) b_a + \frac{\omega_1}{2} b_b \\ i \dot{b}_b = \frac{\omega_1}{2} b_a + \left(\frac{\omega_0 - \omega}{2}\right) b_b \end{cases}$$

- On en déduit que les variables  $b_a(t)$  et  $b_b(t)$  sont solutions de l'équation différentielle du second ordre :

$$\ddot{b}_{a/b} + \frac{\Omega^2}{4} b_{a/b} = 0 \quad (4)$$

avec  $\Omega \left[ = \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \right]$  la fréquence de Rabi du système.

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- Considérons le système à  $t=0$  dans l'état  $|a\rangle$ . On a ainsi  $b_a(t=0) = c_a(t=0) = 1$  et  $b_b(t=0) = c_b(t=0) = 0$ . On en déduit  $b_b(t) = -i \frac{\omega_1}{\Omega} \sin(\frac{\Omega t}{2})$ . Ainsi la probabilité  $P_b(t)$  de trouver dans l'état quantique  $|b\rangle$  est donnée par :

$$\begin{aligned} P_b(t) &= |c_b(t)|^2 \\ &= |b_b(t)|^2 \\ &= \left(\frac{\omega_1}{\Omega}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \\ &= \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \end{aligned} \quad (5)$$

- À la résonance ( $\omega = \omega_0$ ), la population oscille entre 0 et 1 avec une période  $T = \frac{2\pi}{\omega_1}$ .

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- Quand on s'éloigne progressivement de la résonance, la période d'oscillation diminue et le maximum de la probabilité  $P_b(t)$  diminue. Il est de plus en plus difficile de peupler l'état  $|b\rangle$ .
- Loin de la résonance ( $|\omega - \omega_0| \gg \omega_1$ ), on obtient:

$$P_b(t) \approx \underbrace{\frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2}}_{\ll 1} \sin^2\left(\frac{(\omega - \omega_0)t}{2}\right) \quad (6)$$

ce qui devient en accord avec le traitement perturbatif exposé dans le chapitre 7.

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- Considérons un état quantique pur  $|\Psi(t)\rangle$  tel que :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_i c_i(t) |i\rangle \quad (7)$$

- Définissons l'opérateur de matrice densité associé à cet état quantique :

$$\begin{aligned} \rho(t) &= |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| \\ &= \sum_i \sum_j c_i(t) c_j^*(t) |i\rangle\langle j| \end{aligned} \quad (8)$$

- Les éléments diagonaux de la matrice associée à l'opérateur  $\rho(t)$  sont  $\rho_{ii}(t) = \langle i | \rho(t) | i \rangle = c_i(t) c_i^*(t) = |c_i(t)|^2$ . Ils correspondent à la population du système physique dans l'état  $|i\rangle$ .



# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- Les éléments de matrice hors-diagonaux  
 $\rho_{ij}(t) = \langle i | \rho(t) | j \rangle = c_i(t)c_j^*(t)$ . On parle de termes de cohérence (sensible au déphasage entre  $c_i(t)$  et  $c_j^*(t)$ ).
- L'opérateur de la matrice densité satisfait aux propriétés suivantes :
  - $\rho$  est un opérateur hermitique ( $\rho_{ij}(t) = \rho_{ji}^*(t)$ )
  - $\text{Tr}(\rho)=1$  (conservation de la norme de  $|\Psi(t)\rangle$ )
  - $\rho^2=\rho$
  - $\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A)$
- En utilisant l'équation de Schrodinger dépendante du temps, l'évolution temporelle de la matrice densité est gouvernée par l'équation de Liouville-Von Neumann :

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [H, \rho] \quad (9)$$

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- Placons nous maintenant dans le cas particulier de notre atome à deux niveaux  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  tel que  $|\Psi(t)\rangle = c_a(t) |a\rangle + c_b(t) |b\rangle$ .
- L'opérateur de la matrice densité associée à cet état quantique :

$$\begin{aligned}\rho(t) &= |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| \\ &= |c_b(t)|^2 |b\rangle\langle b| + |c_a(t)|^2 |a\rangle\langle a| \\ &\quad + c_b(t)c_a^*(t) |b\rangle\langle a| + c_a(t)c_b^*(t) |a\rangle\langle b|\end{aligned}\quad (10)$$

- En appliquant  $\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A)$ , notons que :

$$\begin{aligned}\langle J_x \rangle &= \frac{1}{2} (\rho_{ab} + \rho_{ba}) \\ \langle J_y \rangle &= \frac{1}{2i} (\rho_{ab} - \rho_{ba}) \\ \langle J_z \rangle &= \frac{1}{2} (\rho_{bb} - \rho_{aa})\end{aligned}\quad (11)$$

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- L'hamiltonien du système peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} H(t) &= \frac{\hbar\omega_0}{2} [-|a\rangle\langle a| + |b\rangle\langle b|] \\ &= \frac{\hbar\omega_1}{2} [e^{i\omega t} |a\rangle\langle b| + e^{-i\omega t} |b\rangle\langle a|] \end{aligned} \quad (12)$$

- Nous en déduisons le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} i \hbar \dot{\rho}_{aa} = \frac{\hbar\omega_1}{2} [e^{i\omega t} \rho_{ba} - e^{-i\omega t} \rho_{ab}] \\ i \hbar \dot{\rho}_{bb} = \frac{\hbar\omega_1}{2} [e^{-i\omega t} \rho_{ab} - e^{i\omega t} \rho_{ba}] \\ i \hbar \dot{\rho}_{ab} = \frac{\hbar\omega_1}{2} e^{i\omega t} [\rho_{bb} - \rho_{aa}] - \hbar\omega_0 \rho_{ab} \\ i \hbar \dot{\rho}_{ba} = \frac{\hbar\omega_1}{2} e^{-i\omega t} [\rho_{aa} - \rho_{bb}] + \hbar\omega_0 \rho_{ba} \end{cases}$$

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- Effectuons un changement de variable  $b_b(t) = c_b(t) e^{i\omega t/2}$  et  $b_a(t) = c_a(t) e^{-i\omega t/2}$ .
- On en déduit  $\tilde{\rho}_{aa}(t) = |b_a(t)|^2 = \rho_{aa}(t)$  et  $\tilde{\rho}_{bb}(t) = |b_b(t)|^2 = \rho_{bb}(t)$ .
- Par contre  $\tilde{\rho}_{ab}(t) = b_a(t)b_b^*(t) = e^{-i\omega t}\rho_{ab}(t)$  et  $\tilde{\rho}_{ba}(t) = b_b(t)b_a^*(t) = e^{i\omega t}\rho_{ba}(t)$ .
- On en déduit le nouveau système d'équations :

$$\begin{cases} 2i \dot{\tilde{\rho}}_{aa} = \omega_1 [\tilde{\rho}_{ba} - \tilde{\rho}_{ab}] \\ 2i \dot{\tilde{\rho}}_{bb} = \omega_1 [\tilde{\rho}_{ab} - \tilde{\rho}_{ba}] \\ 2i \dot{\tilde{\rho}}_{ab} = \omega_1 [\tilde{\rho}_{bb} - \tilde{\rho}_{aa}] + 2(\omega - \omega_0) \tilde{\rho}_{ab} \\ 2i \dot{\tilde{\rho}}_{ba} = \omega_1 [\tilde{\rho}_{aa} - \tilde{\rho}_{bb}] - 2(\omega - \omega_0) \tilde{\rho}_{ba} \end{cases}$$

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- Considérons  $u(t)$  la partie réelle de  $\tilde{\rho}_{ab}(t)$ , on a donc  $u(t) = \frac{\tilde{\rho}_{ab}(t) + \tilde{\rho}_{ba}(t)}{2}$ .
- Considérons  $v(t)$  la partie imaginaire de  $\tilde{\rho}_{ab}(t)$ , on a donc  $v(t) = \frac{\tilde{\rho}_{ab}(t) - \tilde{\rho}_{ba}(t)}{2i}$ .
- Considérons  $w(t)$  la différence de population entre les états quantiques  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$ , on a donc  $w(t) = \frac{\tilde{\rho}_{bb}(t) - \tilde{\rho}_{aa}(t)}{2}$ .
- On en déduit :

$$\begin{cases} \dot{u} = (\omega - \omega_0) v \\ \dot{v} = -\omega_1 w - (\omega - \omega_0) u \\ \dot{w} = \omega_1 v \end{cases}$$

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- Définissons le **vecteur de Bloch**, noté  $\vec{M}$ , dont les composantes sont  $u(t)$ ,  $v(t)$  et  $w(t)$ . L'évolution temporelle de ce vecteur est gouvernée par :

$$\dot{\vec{M}}(t) = \vec{\Omega} \wedge \vec{M}(t) \quad (13)$$

avec  $\vec{\Omega}$  le vecteur de rotation, de norme  $\Omega = \sqrt{\omega_1^2 + (\omega - \omega_0)^2}$  qui correspond à la fréquence de Rabi, donné par :

$$\vec{\Omega} = \begin{pmatrix} \omega_1 \\ 0 \\ \omega_0 - \omega \end{pmatrix} \quad (14)$$

- La norme du vecteur de Bloch est conservée au cours du temps.
- L'extrémité du vecteur de Bloch évolue sur une sphère de rayon  $1/2$  dans un plan perpendiculaire à  $\vec{\Omega}$ .

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- Considérons le cas particulier d'une excitation résonnante ( $\omega = \omega_0$ ).
- Le vecteur rotation est alors porté par l'axe  $x$  et le vecteur de Bloch va tourner dans le plan ( $yz$ ) à la pulsation  $\omega_1$ .
- Si l'atome se trouve initialement dans l'état fondamental  $|a\rangle$ , on a alors  $u(t=0) = 0$ ,  $v(t=0) = 0$  et  $w(t=0) = -\frac{1}{2}$  et on obtient  $u(t) = 0$ ,  $\forall t$ ,  $v(t) = \frac{1}{2} \sin(\omega_1 t)$  et  $w(t) = -\frac{1}{2} \cos(\omega_1 t)$ .
- Appliquons un pulse radio-fréquence d'une durée  $t_1 = \frac{\pi}{2\omega_1}$  (on parle de **pulse**  $\frac{\pi}{2}$ ), on obtient  $w(t=t_1) = 0$  et  $v(t=t_1) = \frac{1}{2}$ . L'état quantique ainsi préparé est :

$$|\Psi(t=t_1)\rangle = e^{i\omega_0 t_1} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} |a\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\frac{\pi}{2}} |b\rangle \right) \quad (15)$$

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- **A**près ce pulse, le champ radio-fréquence est coupé, il y a donc précession libre du vecteur de Bloch dans le plan (xy) à la vitesse angulaire  $\omega_0$ .
- **L**a différence de population  $w(t)$  reste égale à 0 (pas de modification de la différence de population).
- **A**u bout d'un temps  $t_2$  tel que  $t_2 - t_1 = \frac{\pi}{2\omega_0}$ , le vecteur de Bloch est porté maintenant le long de l'axe (Ox). On obtient ainsi  $u(t = t_1 + t_2) = \frac{1}{2}$  et  $v(t = t_1 + t_2) = 0$ .
- **L'**état quantique ainsi préparé est :

$$| \Psi(t = t_1 + t_2) \rangle = e^{i\omega_0(t_1+t_2)} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} | a \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} | b \rangle \right) \quad (16)$$

- **L**ors de la précession libre, seul le déphasage entre les coefficients  $c_a(t)$  et  $c_b(t)$  est modifié au cours du temps.



# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

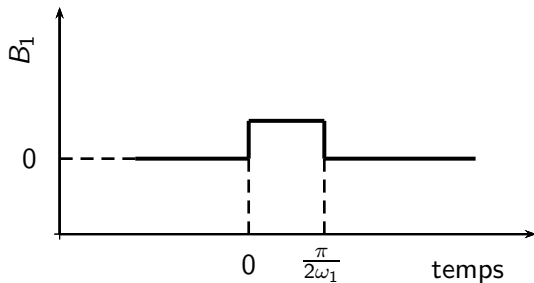


Figure: Évolution temporelle de  $B_1$  pour un pulse  $\frac{\pi}{2}$ .

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- Si le pulse est d'une durée  $2t_1 = \frac{\pi}{\omega_1}$  (on parle de pulse  $|\pi\rangle$ ), l'état quantique ainsi préparé est  $|\Psi\rangle = |b\rangle$  et on obtient une inversion totale de population.
- L'intérêt fondamental du formalisme de la matrice densité réside dans le traitement des phénomènes de relaxation de nature radiative (émission spontanée) et collisionnelle.
- Les temps de relaxation des populations ( $\tilde{\rho}_{bb}$ ) et des cohérences ( $\tilde{\rho}_{ab}$  et  $\tilde{\rho}_{ba}$ ) sont généralement différentes.

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- On note  $T_1$  le temps de relaxation des populations et  $T_2$  le temps de relaxation des cohérences.

$$\dot{\tilde{\rho}}_{bb} = -\frac{\tilde{\rho}_{bb}}{T_1} \quad (17)$$

- Comme  $\tilde{\rho}_{aa}(t) + \tilde{\rho}_{bb}(t) = 1$ , on obtient également :

$$\dot{\tilde{\rho}}_{aa} = \frac{\tilde{\rho}_{bb}}{T_1} \quad (18)$$

- On en déduit :

$$\dot{w} = -\frac{w}{T_1} - \frac{1}{2T_1} \quad (19)$$

- Comme  $\dot{\tilde{\rho}}_{ab} = -\frac{\tilde{\rho}_{ab}}{T_2}$  et  $\dot{\tilde{\rho}}_{ba} = -\frac{\tilde{\rho}_{ba}}{T_2}$ , on en déduit  $\dot{u} = -\frac{u}{T_2}$  et  $\dot{v} = -\frac{v}{T_2}$ .

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- Dans un processus de relaxation purement radiatif (très faible pression), on peut montrer que  $T_2 = 2 T_1$ . Quand des collisions sont très efficaces,  $T_2$  devient généralement plus court que  $T_1$ .
- En introduisant les termes de relaxation, on trouve :

$$\begin{cases} \dot{u} = -\frac{u}{T_2} + (\omega - \omega_0) v \\ \dot{v} = -\frac{v}{T_2} - \omega_1 w - (\omega - \omega_0) u \\ \dot{w} = \omega_1 v - \frac{w}{T_1} - \frac{1}{2T_1} \end{cases}$$

- Analysons la dynamique de relaxation à la résonance ( $\omega = \omega_0$ ) pour un système isolé (pas de collision donc  $T_2 = 2 T_1$ ) en posant  $\Gamma_1 = \frac{1}{T_1}$  et  $\Gamma_2 = \frac{1}{T_2} = \frac{\Gamma_1}{2}$ . On obtient :

$$\begin{cases} \dot{u} = -\frac{\Gamma_1}{2} u \\ \dot{v} = -\frac{\Gamma_1}{2} v - \omega_1 w \\ \dot{w} = \omega_1 v - \Gamma_1 w - \frac{\Gamma_1}{2} \end{cases}$$

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- Reprenons les mêmes conditions initiales, à savoir  $|\Psi(t=0)\rangle = |a\rangle$ .  
On trouve alors  $u(t) = 0, \forall t$ . Nous avons donc à résoudre le système de deux équations différentielles couplées du premier ordre.
- La solution stationnaire est  $w_s(t) = -\frac{\Gamma_1^2}{2(\Gamma_1^2 + 2\omega_1^2)}$  et  $v_s(t) = \frac{\omega_1 \Gamma_1}{\Gamma_1^2 + 2\omega_1^2}$ .
- La solution transitoire pour  $w(t)$  est donnée par :

$$w_t(t) = A' e^{\lambda_- t} + B' e^{\lambda_+ t} \quad (20)$$

avec  $\lambda_+$  et  $\lambda_-$  solutions de l'équation du second degré en  $\lambda$  :

$$\lambda^2 + \frac{3\Gamma_1}{2}\lambda + \left(\frac{\Gamma_1^2}{2} + \omega_1^2\right) = 0 \quad (21)$$

- On trouve :

$$\lambda_{\pm} = -\frac{3\Gamma_1}{4} \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{\Gamma_1}{2}\right)^2 - 4\omega_1^2} \quad (22)$$

# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- Considérons le cas d'un couplage radiatif tel que  $\Gamma_1 < 4\omega_1$ . Posons  $\epsilon = (\frac{\Gamma_1}{4\omega_1})^2$  ( $0 \leq \epsilon < 1$ ). On trouve alors :

$$\lambda_{\pm} = -\frac{3\Gamma_1}{4} \pm i\omega_1\sqrt{1-\epsilon} \quad (23)$$

La solution transitoire s'écrit alors :

$$w_t(t) = e^{\frac{-3\Gamma_1}{4}t} (A \cos \Omega_r t + B \sin \Omega_r t) \quad (24)$$

avec,

$$\begin{aligned} \Omega_r &= \omega_1 \sqrt{1 - \frac{\Gamma_1^2}{16\omega_1^2}} \\ &= \omega_1 \sqrt{1 - \epsilon} \end{aligned} \quad (25)$$

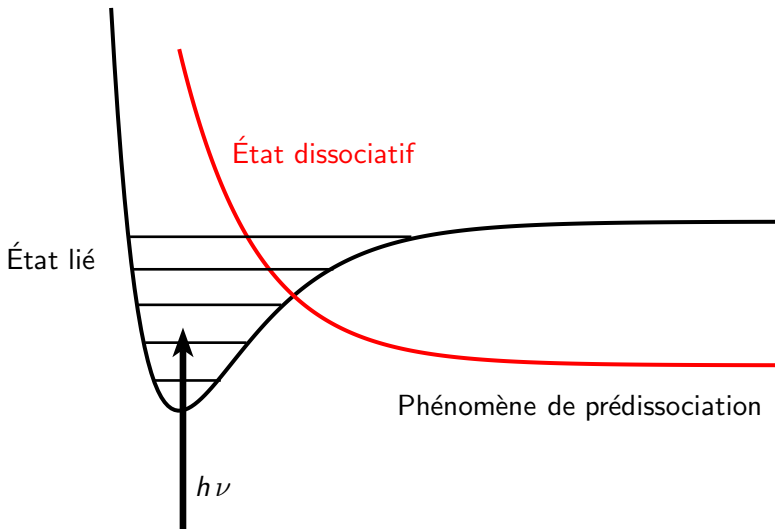
# Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux :

- Les constantes  $A$  et  $B$  sont déterminées à partir des conditions initiales de  $w(t=0) = -\frac{1}{2}$  et  $\dot{w}(t=0) = 0$ . On trouve :

$$\begin{aligned} w(t) &= e^{\frac{-3\Gamma_1}{4}t} \left( -\frac{\omega_1^2}{\Gamma_1^2 + 2\omega_1^2} \cos \Omega_r t - \frac{3\Gamma_1\omega_1^2}{4(\Gamma_1^2 + 2\omega_1^2)\Omega_r} \sin \Omega_r t \right) - \frac{1}{2\Gamma_1^2} \\ &= \frac{1}{2(1+8\epsilon)} \left( e^{\frac{-3\Gamma_1}{4}t} \left( -\cos \Omega_r t - 3\sqrt{\frac{\epsilon}{1-\epsilon}} \sin \Omega_r t \right) - 8\epsilon \right) \end{aligned}$$

- Notons que l'introduction de la relaxation radiative induit une modification de la fréquence d'oscillation d'un facteur  $\sqrt{1-\epsilon}$ .
- Comme l'émission spontanée sera proportionnelle à la population dans l'état quantique  $|b\rangle$  ( $= w(t) + \frac{1}{2}$ ), il est possible de déterminer  $\Gamma_1$  en suivant le signal de fluorescence (émission spontanée) en fonction du temps.

# Couplage non-adiabatique



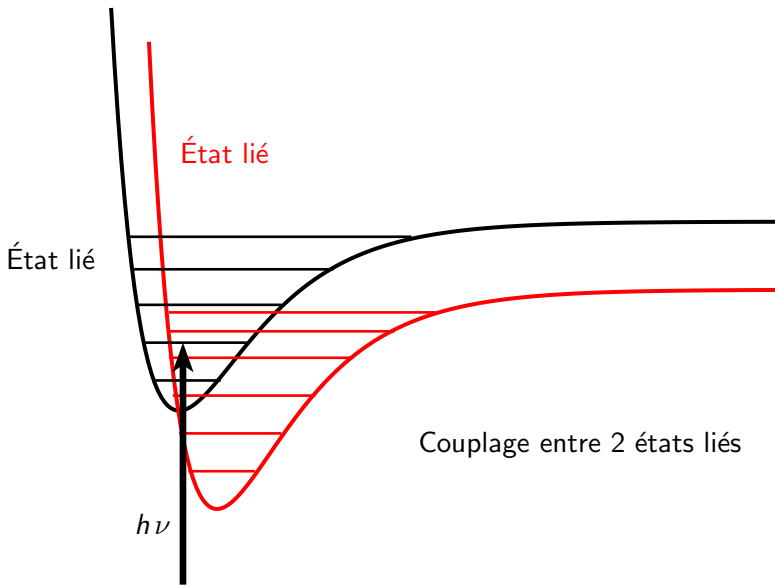


# Dynamique de prédissociation

- **L**e mécanisme de prédissociation est un exemple de phénomène non-adiabatique
- **C**ouplage entre un état lié et un état dissociatif. Couplage entre un état rovibrationnel  $(\nu, J)$  et les états du continuum de l'état dissociatif.
- **L'**analyse de l'élargissement spectral des états rovibrationnels donne des informations sur la dynamique de prédissociation.

$$\Delta\nu\Delta t \approx \hbar$$

# Couplage non-adiabatique

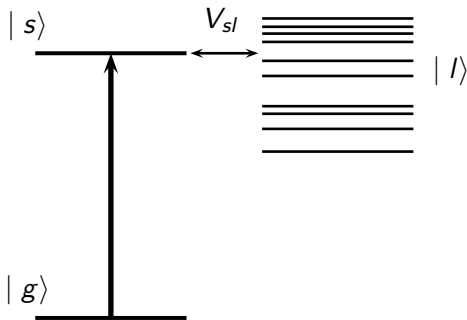


# Modèle des états radiants et non-radiants

Soit  $H_{\text{BO}}^{(0)}$  l'hamiltonien Born-Oppenheimer d'ordre 0. On note  $|g\rangle$ ,  $|s\rangle$  et  $|l\rangle$  des états propres de  $H_{\text{BO}}^{(0)}$ , c'est-à-dire des états adiabatiques du système.

- L'état  $|g\rangle$  correspond à l'état fondamental de la molécule. On suppose que l'état  $|g\rangle$  est couplé radiativement uniquement à l'état  $|s\rangle$ , appelé **état radiant** ou **état porte**. On a donc  $\langle g | \mu | s \rangle \neq 0$ .
- Par contre, les états adiabatiques  $|l\rangle$  sont supposés ne pas être couplés radiativement avec l'état fondamental  $|g\rangle$ . On a alors  $\langle g | \mu | l \rangle = 0$ . On parlera d'états non-radiants

# Modèle des états radiants et non-radiants



Pour tenir compte des éventuels couplages non adiabatiques, nous allons écrire l'hamiltonien sous la forme suivante :

$$H_{\text{mol}} = H_{BO}^{(0)} + V \quad (27)$$

où  $V$  correspond à un terme de couplage entre états adiabatiques dont les éléments de matrice seront non nuls entre les états  $|s\rangle$  et  $|I\rangle$ . On a donc  $\langle s | V | I \rangle = V_{sl} \neq 0$ .

# Modèle des états radiants et non-radiants

- On note  $E_g$ ,  $E_s$  et  $E_I$  respectivement les énergies des états Born-Oppenheimer  $|g\rangle$ ,  $|s\rangle$  et  $|I\rangle$ . On peut écrire :

$$H_{\text{BO}}^{(0)} = E_g |g\rangle\langle g| + E_s |s\rangle\langle s| + \sum_I E_I |I\rangle\langle I| \quad (28)$$

- Comme  $V_{sI}$  est non nul, la matrice de  $H_{\text{BO}}^{(0)} + V$  n'est plus diagonale dans la base formée par les états propres de  $H_{\text{BO}}^{(0)}$ . L'hamiltonien  $H_{\text{mol}}$  peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} H_{\text{mol}} &= E_g |g\rangle\langle g| + E_s |s\rangle\langle s| \\ &+ \sum_I E_I |I\rangle\langle I| \\ &+ \sum_I V_{sI} |s\rangle\langle I| + \sum_I V_{sI}^* |I\rangle\langle s| \end{aligned} \quad (29)$$

# Modèle des états radiants et non-radiants

- Notons  $|n\rangle$  les états moléculaires du système, c'est-à-dire les états propres de l'hamiltonien  $H_{\text{mol}}$ . Écrivons les états moléculaires du système sous la forme :

$$|n\rangle = C_n^{(s)} |s\rangle + \sum_l C_n^{(l)} |l\rangle \quad (30)$$

- Nous allons regarder maintenant comment ces états moléculaires  $|n\rangle$  peuvent être déterminés. Nous devons résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H_{\text{mol}} |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (31)$$

# Modèle des états radiants et non-radiants

- On aboutit à un jeu d'équations couplées qui s'écrivent :

$$(E_s - E_n) C_n^{(s)} + \sum_l V_{sl} C_n^{(l)} = 0 \quad (32)$$

$$V_{sl}^* C_n^{(s)} + (E_l - E_n) C_n^{(l)} = 0 \quad (33)$$

- À partir de l'équation (33), on trouve :

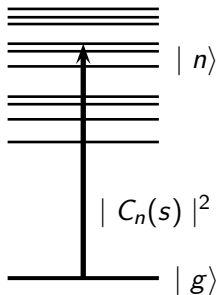
$$C_n^{(l)} = -\frac{V_{sl}^* C_n^{(s)}}{E_l - E_n} \quad (34)$$

que l'on injecte dans l'équation (32) pour finalement obtenir un système de  $n$  équations à  $n$  inconnues  $E_n$ :

$$E_s - E_n - \sum_l \frac{|V_{sl}|^2}{E_l - E_n} = 0 \quad (35)$$

# Modèle des états radiants et non-radiants

- La résolution numérique de ce système d'équations permet d'obtenir les énergies des  $l + 1$  états propres moléculaires  $|n\rangle$ .



- En prenant en compte la normalisation des états moléculaires ( $|C_n^{(s)}|^2 + \sum_l |C_n^{(l)}|^2 = 1$ ), on en déduit :

$$|C_n^{(s)}|^2 = \frac{1}{1 + \sum_l \frac{|V_{sl}|^2}{(E_l - E_n)^2}} \quad (36)$$



# Modèle des états radiants et non-radiants

- Dans ce modèle, seul l'état  $|s\rangle$  est couplé à  $|g\rangle$  par l'opérateur dipolaire électrique.
- Comme les états moléculaires  $|n\rangle$  sont des combinaisons linéaires de  $|s\rangle$  et  $|l\rangle$ , les éléments de matrice  $\langle g|\mu|n\rangle$  non nuls sont simplement donnés par  $\langle g|\mu|n\rangle = C_n^{(s)}\langle g|\mu|s\rangle$ .
- La probabilité d'excitation par unité de temps est proportionnelle à  $|\langle g|\mu|n\rangle|^2$ , c'est-à-dire proportionnelle à  $|C_n^{(s)}|^2$ .

# Modèle des états radiants et non-radiants

Nous allons maintenant considérer une approximation, proposée initialement par *Bixon et Jortner*, qui va nous permettre d'obtenir des expressions analytiques simples.

- Ce modèle postule un couplage  $V_{sl}$  **constant** ( $= V$ ) et un **nombre infini d'états**  $|l\rangle$  **également espacés d'une valeur**  $\varepsilon'$ , c'est-à-dire que  $E_l = E_s + n'\varepsilon'$ .
- On trouve :

$$E_n - E_s = \frac{\pi V^2}{\varepsilon'} \cotang\left[\pi\left(\frac{E_n - E_s}{\varepsilon'}\right)\right] \quad (37)$$

en utilisant 
$$\sum_{n'=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(n' - x)^2} = \frac{\pi^2}{\sin^2(\pi x)}.$$

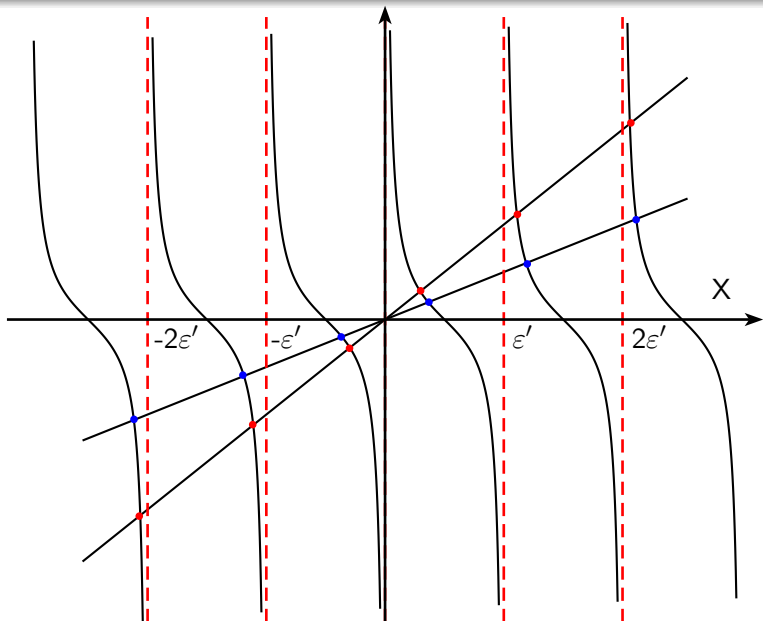
# Modèle des états radiants et non-radiants

- Peut se résoudre à partir d'une méthode graphique.
- En posant  $X = \frac{\pi(E_n - E_s)}{\varepsilon'}$ , on obtient :

$$\frac{\varepsilon'^2}{\pi^2 V^2} X = \cotang(X) \quad (38)$$

- Les solutions (valeurs de  $E_n$ ) sont données par les points d'intersection des deux courbes.

# Calcul de la constante non-radiative



# Modèle des états radiants et non-radiants

- On trouve finalement :

$$|C_n^{(s)}|^2 = \frac{V^2}{V^2 + (E_n - E_s)^2 + (\frac{\pi V^2}{\varepsilon'})^2} \quad (39)$$

en utilisant  $\sum_{n'=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{n' - x} = -\frac{\pi}{\tan(\pi x)}$ .

- On peut définir la densité d'états qui correspond simplement au nombre d'états par unité d'énergie. Ainsi  $\rho(E) = \frac{dN(E)}{dE}$  où  $N(E)$  correspond au nombre d'états compris dans l'intervalle  $[E, E + dE]$ .
- Comme la répartition des états est uniforme (tous les états sont également espacés de la valeur  $\varepsilon'$ ), la densité d'états, notée  $\rho$ , est donc constante et donnée par :

$$\rho = \frac{1}{\varepsilon'} \quad (40)$$

# Modèle des états radiants et non-radiants

- Dans le cas d'une excitation en bande étroite **quasi-monochromatique** à la pulsation  $\omega$ , la grandeur  $|C_n^{(s)}|^2$  peut être simplement interprétée comme la probabilité d'exciter l'état moléculaire  $|n\rangle$  d'énergie  $E_n$ , donc la probabilité d'absorption d'un photon  $E = \hbar\omega = E_n - E_g$ .
- Si on prend  $E_g$  comme notre référence d'énergie ( $E_g = 0$ ), la forme du spectre d'absorption en fonction de l'énergie  $E$  du photon suivra la dépendance de  $|C_n^{(s)}|^2$  en fonction de  $E_n$ .

# Modèle des états radiants et non-radiants

- Ainsi le profil spectral du spectre d'absorption sera une **Lorentzienne** centrée sur  $E_s$  dont la 1/2 largeur à mi-hauteur  $\Delta$  est donnée par :

$$\begin{aligned}\Delta &= \sqrt{V^2 + (\pi\rho V^2)^2} \\ &= \pi\rho V^2 \sqrt{1 + \left(\frac{1}{\pi V\rho}\right)^2}\end{aligned}\quad (41)$$

- La largeur spectrale du spectre d'absorption est directement reliée aux valeurs du couplage  $V$  et de la densité d'états  $\rho$ .
- Lorsque  $V \gg \varepsilon'$ , la 1/2 largeur à mi-hauteur peut être approximée par :

$$\Delta = \frac{\pi V^2}{\varepsilon'} \quad (42)$$

# Calcul de la constante non-radiative

Analysons maintenant le cas où le système est optiquement excité par un laser **ultra bref** (typiquement femtoseconde ou sub-picoseconde) et donc très large spectralement.

- Ainsi, à  $t=0$ , on aura préparé une superposition cohérente des états moléculaires  $|n\rangle$  du type :

$$\Psi|(t=0)\rangle = C^{\text{te}} \times \langle s | \mu | g \rangle \times \sum_n E(\omega) C_n^{(s)*} |n\rangle \quad (43)$$

avec  $E(\omega)$  un terme proportionnel à l'amplitude du champ électrique de l'onde TEM à la pulsation  $\omega = \frac{E_n - E_g}{\hbar}$ .

- Dans le cas d'une impulsion laser ultra-brève, l'impulsion va être très large spectralement et on aura  $E(\omega) = C^{\text{te}} \quad \forall \omega$  dans le cas limite d'un pulse  $\delta$ .



# Calcul de la constante non-radiative

- En remarquant que  $C_n^{(s)*} = \langle n | s \rangle$ , la fonction d'onde à  $t=0$  s'écrira :

$$\begin{aligned} |\Psi(t=0)\rangle &= C^{te} \times \sum_n \langle n | s \rangle |n\rangle \\ &= C^{te} \times \sum_n |n\rangle \langle n | s \rangle \\ &= C^{te} \times |s\rangle \end{aligned} \tag{44}$$

- À l'aide d'un laser ultra-bref, l'état préparé correspond simplement à l'état non couplé  $|s\rangle$ . Ce résultat sera obtenu lorsque la durée de l'impulsion laser  $\tau$  sera beaucoup plus courte que le temps caractéristique associé au couplage entre  $|s\rangle$  et les états  $|l\rangle$ .

# Calcul de la constante non-radiative

- **Au cours du temps**, l'évolution de ce paquet d'onde va être ensuite gouvernée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Chaque état propre moléculaire  $|n\rangle$  évolue avec sa pulsation propre  $\frac{E_n}{\hbar}$ . Ainsi, la fonction d'onde du système à un instant  $t$  s'écrit :

$$|\Psi(t)\rangle = C \sum_n C_n^{(s)*} e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} |n\rangle \quad (45)$$

où  $C$  est une constante proportionnelle au moment de transition  $\langle s|\mu|g\rangle$ .

- **La probabilité de trouver la molécule dans l'état quantique  $|s\rangle$**  s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} P_s(t) &= \frac{|\langle s | \Psi(t) \rangle|^2}{|\langle s | \Psi(t=0) \rangle|^2} \\ &\propto \left| \sum_n C_n^{(s)} e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \right|^2 \end{aligned} \quad (46)$$

# Calcul de la constante non-radiative

- On en déduit l'expression suivante :

$$P_s(t) = \sum_n |C_n^{(s)}|^4 + \sum_{n,n'} |C_n^{(s)}|^2 |C_{n'}^{(s)}|^2 \cos \frac{(E_n - E_{n'})t}{\hbar} \quad (47)$$

- Comme  $\sum_n |C_n^{(s)}|^2 = 1$ , on trouve :

$$P_s(t) = 1 - 2 \sum_{n,n'} |C_n^{(s)}|^2 |C_{n'}^{(s)}|^2 \sin^2 \frac{(E_n - E_{n'})t}{2\hbar} \quad (48)$$

# Calcul de la constante non-radiative

- Dans le cas général, il apparaît clairement que l'évolution temporelle de l'état porte  $|s\rangle$  va dépendre de :
  - L'énergie  $E_n$  des états moléculaires, solution de l'équation (35).
  - Le couplage à travers les coefficients  $C_n^{(s)}$  (voir équation (36)).
- Dans le modèle proposé par *Bixon et Jortner*, nous avons vu que la différence d'énergie entre les états  $|I\rangle$  est constante. Par contre, en toute rigueur, la différence d'énergie entre les états moléculaires  $|n\rangle$  ne l'est pas automatiquement.

# Calcul de la constante non-radiative

- En effet, l'équation (35) donne en prenant  $V_{sl} = V$  :

$$E_n - E_s = \frac{\pi V^2}{\varepsilon'} \cotang\left[\pi\left(\frac{E_n - E_s}{\varepsilon'}\right)\right] \quad (49)$$

en utilisant la relation:

$$\sum_{n'=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{n' - x} = -\frac{\pi}{\tan(\pi x)} \quad (50)$$

- Comme  $E_n$  sera compris entre 2 valeurs successives de  $E_l$ , nous ferons l'approximation que les états moléculaires seront également équidistants. Ainsi,  $E_n = E_s + n\varepsilon'$ . À partir de l'équation (39), nous obtenons :

$$\begin{aligned} P_s(t) &= \left| \sum_n \frac{V^2}{\Delta^2 + n^2\varepsilon'^2} e^{-i\frac{E_s}{\hbar}t} e^{-i\frac{n\varepsilon'}{\hbar}t} \right|^2 \\ &= \left| \sum_n \frac{V^2}{\Delta^2 + n^2\varepsilon'^2} e^{-i\frac{n\varepsilon'}{\hbar}t} \right|^2 \end{aligned} \quad (51)$$

# Calcul de la constante non-radiative

- Cette fonction est strictement périodique avec la période  $T = \frac{2\pi\hbar}{\epsilon'} = h\rho$ .
- Aux dates  $t = \frac{h}{\epsilon'}, \frac{2h}{\epsilon'}, \dots$  la fonction  $P_s(t)$  reprend exactement la même valeur qu'à l'instant initial  $t = 0$ . On dit que l'on observe des récurrences. Le système initialement en  $|s\rangle$  visite l'espace des  $|l\rangle$  avant de revenir dans l'état  $|s\rangle$ .

Merci de votre attention  
Bonnes vacances  
et ... bonnes révisions