

## PHYSIQUE QUANTIQUE AVANCÉE

Durée : 3 heures

Documents et matériel autorisés : Polycopiés des cours PHY\_41030\_EP et PHY361, copies des diapositives présentées en amphi, sujets et corrigés de PC et de DM, notes personnelles, calculatrice.

**Les 3 exercices peuvent être traités indépendamment (sauf mention explicite). Mais il importe de lire le sujet dans l'ordre et d'utiliser les résultats annoncés dans les exercices précédents.**

Le barème approximatif est donné à titre indicatif.

On donne la constante de Planck réduite  $\hbar \approx 1.05 \times 10^{-34}$  J·s, la constante de Boltzmann  $k_B \approx 1.38 \times 10^{-23}$  J/K et la masse du proton (ou du neutron)  $m_p \approx 1.67 \times 10^{-27}$  kg.

## Spectre infrarouge du dioxyde de carbone

En 1896, le physicien Svante Arrhenius publie un article soulignant l'impact climatique du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), dont les vibrations absorbent une partie du rayonnement du corps noir émis par la Terre. Quelques années plus tard, sa théorie est toutefois contestée par Knut Ångström qui avance l'argument que l'atmosphère est déjà totalement opaque à la longueur d'onde infrarouge absorbée par le  $\text{CO}_2$ . Une variante de cet argument est encore reprise de nos jours afin de remettre en cause la réalité du réchauffement climatique. Le raisonnement avancé est que la concentration de  $\text{CO}_2$  déjà présente dans l'atmosphère est suffisante pour absorber la totalité du rayonnement émis par la Terre à la fréquence de vibration de la molécule, de sorte qu'une augmentation supplémentaire du  $\text{CO}_2$  serait sans conséquence sur le climat. Cette affirmation est bien évidemment erronée, mais pour la réfuter il est nécessaire d'avoir recours à un modèle de transfert radiatif dans l'atmosphère s'appuyant sur une connaissance précise de la forme du spectre d'absorption infrarouge du  $\text{CO}_2$ . C'est ce spectre que nous allons étudier dans la suite.

L'interaction entre une molécule de  $\text{CO}_2$  et le champ électrique oscillant  $\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{\mathcal{E}}_0 \cos \omega t$  associé à un rayonnement infrarouge de fréquence<sup>1</sup>  $\omega$  peut être traitée à l'aide de la méthode des perturbations dépendant du temps. On rappelle que cette interaction peut donner lieu à une transition entre un état initial  $|i\rangle$  et un état final  $|f\rangle$  à condition que la fréquence  $\omega$  soit très proche de la fréquence de transition  $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ . La probabilité de transition peut alors s'écrire

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f} \propto |\langle f | \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{\mathcal{E}}_0 | i \rangle|^2, \quad (1)$$

où  $\hat{\vec{\mu}}$  est l'opérateur dipôle électrique de la molécule.

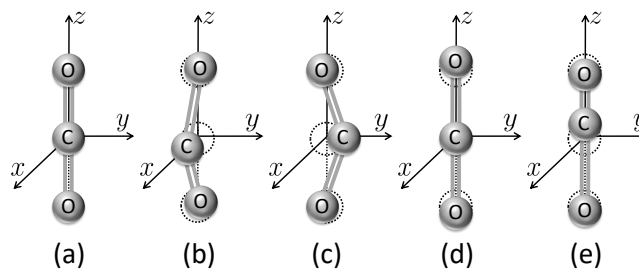


FIGURE 1 – (a) Structure de la molécule de  $\text{CO}_2$  à l'équilibre. (b) Mode de torsion selon l'axe  $x$ , de fréquence  $\omega_1$ . (c) Mode de torsion selon l'axe  $y$ , de fréquence  $\omega_1$ . (d) Mode d'élongation symétrique (selon l'axe  $z$ ), de fréquence  $\omega_2$ . (e) Mode d'élongation antisymétrique (selon l'axe  $z$ ), de fréquence  $\omega_3$ .

### Exercice 1 (3 points $\frac{1}{2}$ ) Modes de vibration du $\text{CO}_2$

Le  $\text{CO}_2$  est une molécule triatomique linéaire constituée de deux atomes d'oxygène (isotope  $^{16}\text{O}$ ) situés de part et d'autre de l'atome de carbone central (isotope  $^{12}\text{C}$ ), comme représenté Fig. 1(a). Les

1. On pourra utiliser le terme de fréquence pour désigner en fait la fréquence angulaire (ou pulsation), mais on prendra soin d'effectuer les applications numériques à l'aide de la véritable fréquence,  $\omega/(2\pi)$ .

spins nucléaires des isotopes considérés étant nuls et la molécule étant supposée à tout instant dans son état électronique fondamental, seul le mouvement des noyaux sera pris en compte. Le centre de masse de la molécule, dont le mouvement n'est pas pertinent pour l'absorption infrarouge, sera supposé immobile et placé à l'origine du repère. Enfin, pour cet exercice et le suivant, on supposera que la molécule est orientée selon l'axe  $z$ . Dans le cadre de ces hypothèses, le mouvement des noyaux peut se décomposer en quatre *modes de vibration* indépendants, représentés Fig. 1 et décrits chacun à l'aide d'un oscillateur harmonique. On peut identifier d'une part deux modes de torsion, l'un selon l'axe  $x$  (b) et l'autre selon l'axe  $y$  (c), associés à un oscillateur harmonique à deux dimensions de fréquence  $\omega_1$ . On peut identifier d'autre part deux modes d'élongation, pour lesquels les noyaux se déplacent selon l'axe  $z$  : le mode d'élongation symétrique (d), pour lequel le noyau de carbone est immobile tandis que les deux noyaux d'oxygène oscillent symétriquement par rapport à l'origine. Ce mode est décrit comme un oscillateur harmonique à une dimension de fréquence  $\omega_2$ . Et enfin, le mode d'élongation antisymétrique (e), pour lequel le noyau de carbone se déplace en sens contraire par rapport aux deux noyaux d'oxygène. Ce dernier mode est décrit comme un oscillateur harmonique à une dimension de fréquence  $\omega_3$ . On donne les fréquences de vibration  $\omega_1/(2\pi) \approx 20.0$  THz,  $\omega_2/(2\pi) \approx 40.1$  THz et  $\omega_3/(2\pi) \approx 70.4$  THz, où  $1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$ .

1. On considère dans un premier temps uniquement le mode d'élongation antisymétrique, de fréquence  $\omega_3$ . On caractérise l'élongation par la grandeur réelle  $\zeta = z_c - (z_1 + z_2)/2$ , où  $z_c$  est la coordonnée du noyau de carbone tandis que  $z_1$  et  $z_2$  sont les coordonnées des noyaux d'oxygène. On se place dans l'espace des états  $\mathcal{E}_3 = \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$  et on introduit l'opérateur

$$\hat{a}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m_r \omega_3}{\hbar}} \hat{\zeta} + i \frac{\hat{p}_\zeta}{\sqrt{m_r \hbar \omega_3}} \right), \quad (2)$$

où  $\hat{\zeta}$  et  $\hat{p}_\zeta$  sont les observables position et impulsion. La grandeur  $m_r = 2m_O m_C / (2m_O + m_C)$  est la masse réduite,  $m_O$  et  $m_C$  étant les masses des noyaux d'oxygène et de carbone. L'Hamiltonien associé à ce mode de vibration peut alors s'écrire

$$\hat{H}_3 = \hbar \omega_3 \left( \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_3 + \frac{\hat{I}}{2} \right), \quad (3)$$

où  $\hat{I}$  est l'opérateur identité. Les états propres de  $\hat{H}_3$  seront notés  $|n\rangle$ , avec  $n \in \mathbb{N}$ . Rappeler sans calcul la valeur et la dégénérescence des niveaux d'énergie.

2. En vous aidant d'une application numérique, montrer que pour ce mode il est légitime de considérer que seul l'état fondamental  $|0\rangle$  est peuplé à la température de l'atmosphère ( $T = 288 \text{ K}$ ).

3. On rappelle que le dipôle associé à une distribution de charges  $\{q_i\}$  placées aux points  $\vec{r}_i$  s'écrit  $\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i$ . Montrer que l'opérateur dipôle associé au mode d'élongation antisymétrique peut s'écrire

$$\hat{\vec{\mu}} = \mu_3 \left( \hat{a}_3 + \hat{a}_3^\dagger \right) \vec{u}_z, \quad (4)$$

où  $\vec{u}_z$  est un vecteur unitaire porté par l'axe  $z$ . On exprimera la grandeur réelle  $\mu_3$  en fonction des paramètres du problème et de la charge partielle  $\delta q$  portée par l'atome de carbone (sachant que la charge partielle des atomes d'oxygène peut se déduire de la neutralité électrique de la molécule).

4. On rappelle les relations  $\hat{a}_3 |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$  et  $\hat{a}_3^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$ , raison pour laquelle des opérateurs comme  $\hat{a}_3$  et  $\hat{a}_3^\dagger$  sont appelés *opérateurs d'échelle*. En vous aidant de l'éq. 1, identifier la seule transition associée au mode d'élongation antisymétrique pouvant être excitée par le champ infrarouge et donner la fréquence de transition correspondante.

5. On considère maintenant le cas du mode d'élongation symétrique. Que peut-on dire de l'observable dipôle  $\hat{\vec{\mu}}$  dans ce cas ?

6. Commenter la Fig. 2, qui représente le spectre d'absorption infrarouge du  $\text{CO}_2$ . Parmi les 4 modes de vibration considérés, lesquels sont pertinents dans le contexte de l'impact climatique du  $\text{CO}_2$  ?

7. On peut lire sur le graphe représenté Fig. 2 que l'absorption  $\alpha$  à la fréquence  $\omega_1$  est égale à environ  $4.8 \text{ m}^{-1}$ . Sachant que la transmission en résultant après une propagation sur une distance  $L$  s'écrit  $\exp(-\alpha L)$ , en déduire la valeur de  $L$  requise pour que la probabilité de transmission d'un photon soit inférieure à  $10^{-6}$ . Commenter le résultat obtenu.

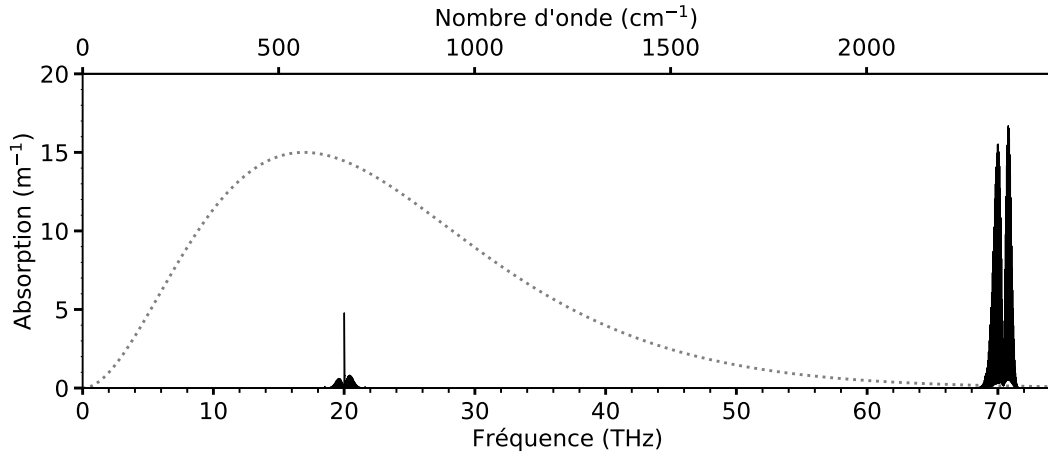


FIGURE 2 – Spectre d'absorption du  $\text{CO}_2$  dans le domaine de l'infrarouge moyen, pour une concentration en  $\text{CO}_2$  de 426 ppm dans l'air à pression atmosphérique et à une température  $T = 288$  K. La ligne en pointillés représente en unités arbitraires le spectre d'émission du corps noir pour  $T = 288$  K.

## Exercice 2 (8 points) Résonance de Fermi

On considère dans cet exercice le mouvement de torsion représenté Fig. 1(b) et (c).

### 1. Oscillateur harmonique à deux dimensions

Compte tenu de la faible valeur de l'angle de torsion, on peut considérer que les noyaux se déplacent dans des plans horizontaux. On appelle  $(x, y)$  les coordonnées du noyau de carbone relativement à la projection des deux noyaux d'oxygène dans le plan  $xy$ , et on introduit les observables  $\hat{x}$  et  $\hat{y}$  associées, ainsi que les observables impulsions  $\hat{p}_x$  et  $\hat{p}_y$  correspondantes. On peut alors construire l'opérateur d'échelle  $\hat{a}_x$  (resp.  $\hat{a}_y$ ) en utilisant une équation similaire à l'éq. 2, à condition de remplacer d'une part  $\omega_3$  par  $\omega_1$  et d'autre part  $\hat{\zeta}$  et  $\hat{p}_\zeta$  par  $\hat{x}$  et  $\hat{p}_x$  (resp.  $\hat{y}$  et  $\hat{p}_y$ ). On se place dans l'espace des états  $\mathcal{E}_1 = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^2) = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}) \otimes \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$  et on écrit l'Hamiltonien du système sous la forme  $\hat{H}_1 = \hat{H}_x + \hat{H}_y$  avec  $\hat{H}_x = \hbar\omega_1 \left( \hat{a}_x^\dagger \hat{a}_x + \hat{I}/2 \right)$  et  $\hat{H}_y = \hbar\omega_1 \left( \hat{a}_y^\dagger \hat{a}_y + \hat{I}/2 \right)$ .

- 1.1 Expliquer pour quelle raison  $\hat{H}_x$  et  $\hat{H}_y$  peuvent être diagonalisés simultanément, puis montrer que les valeurs propres de  $\hat{H}_1$  sont de la forme  $E_n = (n+1)\hbar\omega_1$  où  $n$  est entier. On précisera également la dégénérescence des niveaux d'énergie.
- 1.2 On introduit les opérateurs  $\hat{a}_\pm = (\hat{a}_x \mp i\hat{a}_y)/\sqrt{2}$ , qui commutent entre eux et présentent avec leurs adjoints les relations de commutation caractérisant les opérateurs d'échelle d'un oscillateur harmonique à une dimension. Montrer que  $\hat{H}_1 = \hbar\omega_1 \left( \hat{N}_+ + \hat{N}_- + \hat{I} \right)$  où  $\hat{N}_\pm = \hat{a}_\pm^\dagger \hat{a}_\pm$ , puis retrouver d'une autre manière les valeurs propres de  $\hat{H}_1$ , ainsi que leurs dégénérescences.
- 1.3 On choisit de noter  $\hat{K}$  la projection du moment cinétique selon l'axe  $z$  de la molécule. On rappelle que cette observable s'écrit  $\hat{K} = \hbar(\hat{N}_+ - \hat{N}_-)$  (ce que l'on ne demande pas de redémontrer). Expliquer pour quelle raison physique  $\hat{K}$  commute avec  $\hat{H}_1$ .
- 1.4 On considère la base propre commune de l'ECOC  $\{\hat{H}_1, \hat{K}\}$  pour les valeurs propres  $(n+1)\hbar\omega_1$  et  $k\hbar$ , base qui sera notée simplement  $\{|n, k\rangle\}$  dans toute la suite. Montrer que  $|n, k\rangle$  est vecteur propre de  $\hat{N}_+$  et  $\hat{N}_-$  pour des valeurs propres  $n_+$  et  $n_-$  que l'on exprimera en fonction de  $n$  et  $k$ .
- 1.5 En déduire que  $k$  est un nombre entier de même parité que  $n$  et appartenant à l'intervalle  $[-n, n]$ .
- 1.6 Montrer que  $\hat{a}_\pm |n, k\rangle \propto |n-1, k \mp 1\rangle$  et  $\hat{a}_\pm^\dagger |n, k\rangle \propto |n+1, k \pm 1\rangle$ .
- 1.7 Dans toute la suite de cet exercice on suppose que le champ infrarouge est polarisé selon l'axe  $x$ . On considère la composante cartésienne selon cet axe de l'observable dipôle,  $\hat{\mu}_x = \delta q \hat{x}$ . Exprimer  $\hat{\mu}_x$  en fonction des opérateurs  $\hat{a}_\pm$  et de leurs adjoints, puis montrer que si le système est initialement dans l'état  $|n, k\rangle$ , alors le champ infrarouge ne pourra induire de transition vers l'état final  $|n', k'\rangle$  que si  $n' = n \pm 1$  et  $k' = k \pm 1$ .

On dira que la transition est soumise à la règle de sélection  $\Delta n = \pm 1$  et  $\Delta k = \pm 1$ , où le symbole  $\Delta$  ne représente pas ici l'écart type mais la différence entre les valeurs finale et initiale du nombre quantique considéré.

## 2. Couplage anharmonique entre modes vibrationnels

On s'intéresse dans cette partie au couplage anharmonique entre les modes de torsion et le mode d'élongation symétrique, couplage qui est exacerbé par ce qu'on appelle une *résonance de Fermi*. Celle-ci résulte de la quasi-égalité entre  $2\omega_1/(2\pi) = 40.0$  THz et  $\omega_2/(2\pi) = 40.1$  THz. Pour simplifier, nous allons remplacer dans cette partie  $\omega_2$  par  $2\omega_1$ . De plus, le mode d'élongation antisymétrique ne sera pas pris en compte, ce qui revient à se placer dans l'espace  $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2 = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^2) \otimes \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ . On utilisera la base tensorielle  $\{|n_1, k; n_2\rangle = |n_1, k\rangle \otimes |n_2\rangle\}$ , où  $\{|n_1, k\rangle\}$  est la base propre commune de  $\hat{H}_1$  et  $\hat{K}$  introduite dans la partie précédente (avec  $k \in \{-n_1, -n_1 + 2, \dots, n_1\}$ ), et où  $\{|n_2\rangle\}$  est la base propre de l'Hamiltonien  $\hat{H}_2$  de l'oscillateur harmonique de fréquence  $\omega_2 = 2\omega_1$  associé au mode d'élongation symétrique. Le couplage anharmonique sera pris en compte à l'aide d'un terme supplémentaire  $\hat{W}$  à ajouter à l'Hamiltonien non perturbé  $\hat{H}_1 + \hat{H}_2$ . L'effet de  $\hat{W}$  sera traité au premier ordre de la méthode des perturbations indépendante du temps. Par symétrie, on admettra que tous les termes diagonaux du type  $\langle n_1, k; n_2 | \hat{W} | n_1, k; n_2 \rangle$  sont nuls.

- 2.1 Ecrire l'action de  $\hat{H}_1 + \hat{H}_2$  sur  $|n_1, k; n_2\rangle$ , puis exprimer en fonction de  $\hbar\omega_1$  l'énergie des trois premiers niveaux en l'absence de perturbation. Pour chaque niveau, on donnera les vecteurs de la base tensorielle engendrant l'espace propre correspondant.
- 2.2 En procédant comme à la question 2 de l'exercice 1, montrer que la probabilité de trouver le système dans le premier niveau excité n'est pas totalement négligeable.
- 2.3 Expliquer pour quelle raison l'opérateur  $\hat{K}$  commute avec  $\hat{W}$ .
- 2.4 Calculer  $\langle n_1, k; n_2 | [\hat{W}, \hat{K}] | n'_1, k'; n'_2 \rangle$  de deux manières différentes puis en déduire que les éléments de matrice  $\langle n_1, k; n_2 | \hat{W} | n'_1, k'; n'_2 \rangle$  sont nuls dès lors que  $k \neq k'$ .
- 2.5 Montrer que  $\hat{W}$  est – au premier ordre de la méthode des perturbations – sans effet sur les deux premiers niveaux d'énergie.
- 2.6 On considère maintenant l'effet de  $\hat{W}$  sur le troisième niveau d'énergie, toujours au premier ordre de la méthode des perturbations. En classant les vecteurs de base dans un ordre approprié, montrer que la matrice à considérer est bloc-diagonale, puis déterminer la nouvelle position des niveaux d'énergie ainsi que la base propre correspondante. On posera  $\hbar\Omega = \langle 2, 0; 0 | \hat{W} | 0, 0; 1 \rangle$ , grandeur qui sera supposée réelle.
- 2.7 Représenter sur un schéma la position des états discutés en 2.5 et 2.6, en tenant compte de l'effet de la perturbation  $\hat{W}$ . Pour chaque état, la position horizontale du niveau correspondra à la valeur de  $k$  tandis que la position verticale du niveau correspondra à son énergie. En vous aidant des règles de sélection établies en 1.7, représenter à l'aide de flèches les transitions autorisées sous l'action du champ infrarouge.
- 2.8 Le spectre d'absorption du  $\text{CO}_2$  au voisinage de la fréquence  $\omega_1$  est représenté Fig. 3. On ne s'intéresse ici qu'aux raies principales repérées par des lignes verticales pointillées (l'interprétation des raies beaucoup plus serrées apparaissant de part et d'autre de ces raies principales étant reportée à l'exercice suivant). En vous aidant du schéma de niveaux construit à la question précédente, interpréter l'origine physique des raies observées à 20, 18.5 et 21.6 THz. L'ordre de grandeur de l'amplitude de ces deux dernières raies vous semble-t-il en accord avec le modèle théorique ?
- 2.9 Proposer une hypothèse permettant d'expliquer qualitativement l'origine physique des raies observées à 16.3 et 23.7 THz.

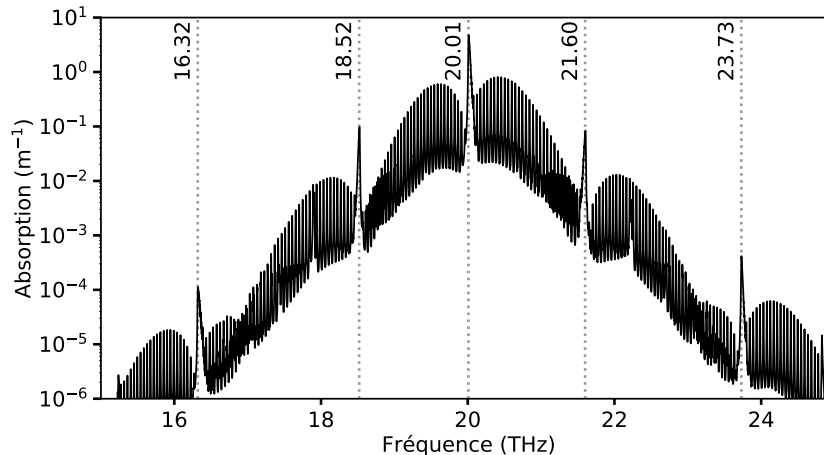


FIGURE 3 – Représentation en échelle semi-logarithmique du spectre d'absorption infrarouge du  $\text{CO}_2$  au voisinage de la fréquence  $\omega_1$ .

Exercice 3 (8 points  $\frac{1}{2}$ )  
Spectre de vibration-rotation du  $\text{CO}_2$

L'objet de cet exercice est de prendre en compte le mouvement de rotation de la molécule de  $\text{CO}_2$ , afin d'aboutir à une description complète de son spectre infrarouge.

### 1. Modèle du rotateur rigide

On se place dans un premier temps dans le cadre du modèle du rotateur rigide, qui fait abstraction des vibrations de la molécule. Les seuls degrés de liberté restants sont alors associés à l'orientation de la molécule dans l'espace, repérée à l'aide des coordonnées sphériques  $\theta$  et  $\varphi$  comme représenté Fig. 4. L'axe de la molécule est ainsi porté par le vecteur unitaire  $\vec{u}$  défini par l'expression habituelle

$$\vec{u} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (5)$$

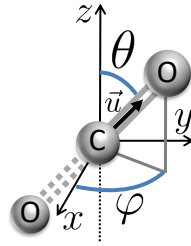


FIGURE 4 – Représentation de la molécule de  $\text{CO}_2$  considérée comme un rotateur rigide dont l'orientation est repérée par la colatitude  $\theta \in [0, \pi]$  et la longitude  $\varphi \in [0, 2\pi[$ .

On se place dans l'espace de Hilbert  $\mathcal{E}_{\text{rot}}$ , l'état du système étant entièrement déterminé par un ket  $|Y\rangle \in \mathcal{E}_{\text{rot}}$  associé à la fonction d'onde angulaire  $Y(\theta, \varphi)$ . On rappelle que l'espace  $\mathcal{E}_{\text{rot}}$  est muni du produit scalaire hermitien

$$\langle Y_1 | Y_2 \rangle = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_1^*(\theta, \varphi) Y_2(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta d\varphi. \quad (6)$$

L'Hamiltonien associé au mouvement de rotation de la molécule s'écrit alors

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{L}^2}{2I} = \hbar B \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}, \quad (7)$$

où  $\hat{L}$  est l'observable moment cinétique et  $I$  est le moment d'inertie de la molécule. La grandeur  $B = \hbar/(2I)$  est appelée constante de rotation de la molécule.

- 1.1 Dans la suite, on utilisera la base propre  $|\ell, m\rangle$  de  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$  constituée des harmoniques sphériques  $Y_{\ell, m}(\theta, \varphi)$ , avec  $\ell \in \mathbb{N}$ . Rappeler les valeurs propres de  $\hat{L}^2$  ainsi que les valeurs possibles de  $m$ .
- 1.2 Exprimer à l'aide de la constante de rotation  $B$  les valeurs de l'énergie  $E_\ell$  du système, ainsi que les dégénérescences associées.
- 1.3 Montrer de deux manières différentes que les noyaux d'oxygène considérés ici sont des bosons.
- 1.4 L'échange des deux noyaux revient à effectuer une symétrie centrale par rapport à l'origine, ce qui est décrit par l'opérateur parité  $\hat{\Pi}$ . Sachant que  $\hat{\Pi}|\ell, m\rangle = (-1)^\ell |\ell, m\rangle$ , que peut-on en déduire sur les valeurs autorisées de  $\ell$  lorsqu'on prend en compte la nature indiscernable des noyaux d'oxygène ?
- 1.5 Dans le cadre du modèle du rotateur rigide, pensez-vous que la molécule de  $\text{CO}_2$  puisse absorber un rayonnement électromagnétique ?

### 2. Spectre de vibration-rotation associé au mode d'élongation antisymétrique

On combine maintenant les mouvements de rotation et de vibration. Pour simplifier, on ne considère pour l'instant qu'un seul mode de vibration, à savoir le mode d'élongation antisymétrique de fréquence  $\omega_3$ . On se place donc dans l'espace des états  $\mathcal{E}_3 \otimes \mathcal{E}_{\text{rot}}$ , où  $\mathcal{E}_3 = \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ . Le mode vibrationnel considéré est celui représenté Fig. 1(e), à la nuance près que la molécule est dorénavant alignée selon le vecteur  $\vec{u}$  introduit plus haut. En conséquence, l'éq. 4 exprimant l'opérateur dipôle doit être remplacée par

$$\hat{\vec{\mu}} = \mu_3(\hat{a}_3 + \hat{a}_3^\dagger)\hat{u}, \quad (8)$$

où  $\hat{a}_3$  agit dans  $\mathcal{E}_3$  tandis que  $\hat{u}$  est désormais une observable agissant dans  $\mathcal{E}_{\text{rot}}$ . L'Hamiltonien du système s'écrit  $\hat{H} = \hat{H}_3 + \hat{H}_{\text{rot}}$ , où  $\hat{H}_3$  est défini par l'éq. 3 et  $\hat{H}_{\text{rot}}$  est défini par l'éq. 7.

**2.1** Ecrire la valeur de l'énergie  $E_{n,\ell}$  associée à l'état propre  $|n\rangle \otimes |\ell, m\rangle$ .

**2.2** Rappeler sans calcul la parité des fonctions propres de l'oscillateur harmonique à une dimension, puis en déduire l'action sur l'état  $|n\rangle \otimes |\ell, m\rangle$  de l'opérateur échangeant les deux noyaux d'oxygène.

**2.3** En déduire les valeurs autorisées pour  $\ell$  selon les valeurs prises par  $n$ .

**2.4** On admet qu'à température ambiante le système peut être de manière aléatoire dans l'un des états  $|0\rangle \otimes |\ell, m\rangle$ , où  $\ell$  satisfait la condition obtenue à la question précédente. Calculer l'élément de matrice  $\langle n' | \otimes \langle \ell', m' | \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{\mathcal{E}}_0 | 0 \rangle \otimes |\ell, m\rangle$ , où l'on supposera que le champ électrique  $\vec{\mathcal{E}}_0$  est aligné selon l'axe  $z$ , puis identifier les états  $|n'\rangle \otimes |\ell', m'\rangle$  accessibles suite à l'interaction avec un rayonnement infrarouge. On pourra utiliser la relation

$$Y_{\ell,m}(\theta) \cos \theta = \alpha_{\ell,m} Y_{\ell+1,m}(\theta) + \beta_{\ell,m} Y_{\ell-1,m}(\theta), \quad (9)$$

où  $\alpha_{\ell,m}$  et  $\beta_{\ell,m}$  sont des coefficients réels connus dont l'expression explicite en fonction de  $\ell$  et  $m$  ne sera pas nécessaire. On a évidemment  $\beta_{\ell,\ell} = 0$ .

**2.5** Exprimer en fonction de  $\omega_3$  et  $B$  les différences d'énergie correspondantes,  $E_{n',\ell'} - E_{0,\ell}$ , selon les valeurs autorisées de  $\Delta\ell = \ell' - \ell$ .

**2.6** A l'aide des résultats précédents, discuter le spectre infrarouge représenté Fig. 5. On pourra

- expliquer qualitativement la forme générale du spectre d'absorption,
- déduire du spectre les valeurs numériques de  $B$  et de la longueur de la liaison CO,
- expliquer la croissance puis la décroissance de l'enveloppe du spectre lorsqu'on s'éloigne de la fréquence centrale (pour simplifier on supposera que  $\alpha_{\ell,m}$  et  $\beta_{\ell,m}$  sont indépendants de  $\ell$  et  $m$ ),
- discuter les caractéristiques du spectre infrarouge qui ne sont pas prévues par le modèle théorique simplifié développé dans cet exercice.

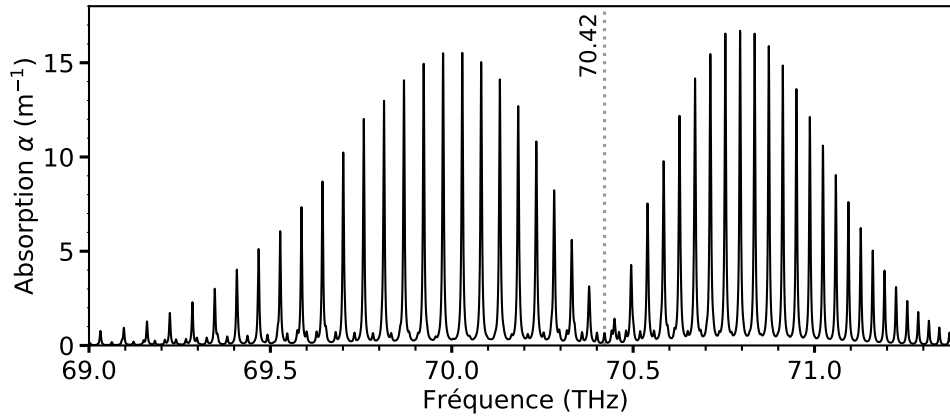


FIGURE 5 – Spectre d'absorption infrarouge du  $\text{CO}_2$  au voisinage de la fréquence  $\omega_3$ .

### 3. Spectre de vibration-rotation associé aux modes de torsion

Cette dernière partie utilise certains des résultats démontrés dans l'exercice 2.

On combine maintenant le mouvement de rotation avec les deux modes de torsion de fréquence  $\omega_1$  (en négligeant cette fois les modes d'élongation). Le traitement théorique est sensiblement plus compliqué car les mouvements de rotation et de torsion contribuent tous deux au moment cinétique total  $\hat{\vec{L}}$  de la molécule. On admet que  $\hat{\vec{L}}$  commute avec sa projection  $\hat{K} = \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{u}} = \hat{\vec{u}} \cdot \hat{\vec{L}}$  selon l'axe  $\vec{u}$  de la molécule. On admet également que cette projection correspond au moment cinétique  $\hat{K}$  déjà étudié dans l'exercice 2. On appelle  $\hat{\vec{L}}_{\perp} = \hat{\vec{L}} - \hat{K} \hat{\vec{u}}$  la projection du moment cinétique dans le plan perpendiculaire à l'axe de la molécule. L'Hamiltonien s'écrit maintenant

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hbar B \frac{\hat{L}_{\perp}^2}{\hbar^2}, \quad (10)$$

où  $B$  est la constante de rotation introduite plus haut. Les observables  $\hat{H}_1$ ,  $\hat{K}$ ,  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$  commutent entre elles et peuvent être diagonalisées dans une même base  $\{|n, k; \ell, m\rangle\}$ , avec les mêmes valeurs propres que celles obtenues dans la partie 1 de l'exercice 2 et la partie 1 de cet exercice. Toutefois, compte tenu du mouvement plus complexe de la molécule, les fonctions d'onde correspondantes ne sont plus proportionnelles aux harmoniques sphériques  $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ , de sorte que les règles de sélection établies en 2.4 se trouvent modifiées. On admet que les transitions infrarouges sont désormais possibles pour  $\Delta\ell = -1, 0$ , ou  $+1$ .

- 3.1** Sachant que  $\hat{L}^2 = \hat{L}_\perp^2 + \hat{K}^2$ , montrer que  $|n, k; \ell, m\rangle$  est vecteur propre de  $\hat{L}_\perp^2$  pour une valeur propre que l'on déterminera, puis en déduire l'expression de l'énergie  $E_{n,k,\ell}$  associée à l'Hamiltonien total  $\hat{H}$ .
- 3.2** On suppose que le champ électrique associé au rayonnement infrarouge est polarisé selon l'axe  $z$ . Expliquer pour quelle raison  $\hat{\mu}_z$  commute avec  $\hat{L}_z$ , puis en déduire qu'une transition infrarouge doit respecter la règle de sélection  $\Delta m = 0$ .
- 3.3** On considère une transition d'un état  $|0, 0; \ell, m\rangle$  vers l'état  $|1, k; \ell + \Delta\ell, m\rangle$ . Rappeler les valeurs possibles de  $k$  puis en déduire les fréquences de transition dans les trois cas  $\Delta\ell = -1, 0$  ou  $1$ . En vous appuyant sur ces résultats, interpréter la partie du spectre représenté Fig. 3 située entre 19 et 21 THz.
- 3.4** En vous aidant des résultats obtenus à l'exercice précédent, expliquer la forme générale de l'ensemble du spectre représenté Fig. 3.
- 3.5** La Fig. 6 représente le spectre infrarouge émis par la Terre vers l'espace (encore appelé émittance spectrale), calculé à l'aide d'un modèle de transfert radiatif simplifié<sup>2</sup>. Les spectres d'émission, représentés au voisinage de  $\omega_1$ , s'appuient sur trois modèles de spectres d'absorption du  $\text{CO}_2$  : le premier (a) ne prend en compte que la vibration à  $\omega_1$ , le second (b) inclut les rotations de la molécule mais sans tenir compte de la résonance de Fermi, tandis que le troisième (c) utilise le spectre représenté Fig. 3, qui inclut en plus la résonance de Fermi étudiée à l'exercice 2. La puissance absorbée (appelée forçage radiatif) supplémentaire suite à un doublement de la concentration de  $\text{CO}_2$  selon ces trois modèles vaut respectivement (a) 0.1, (b) 1.8 et (c) 4.1  $\text{W/m}^2$ . Commenter ces résultats en vous aidant des Fig. 3 et 6 puis conclure.

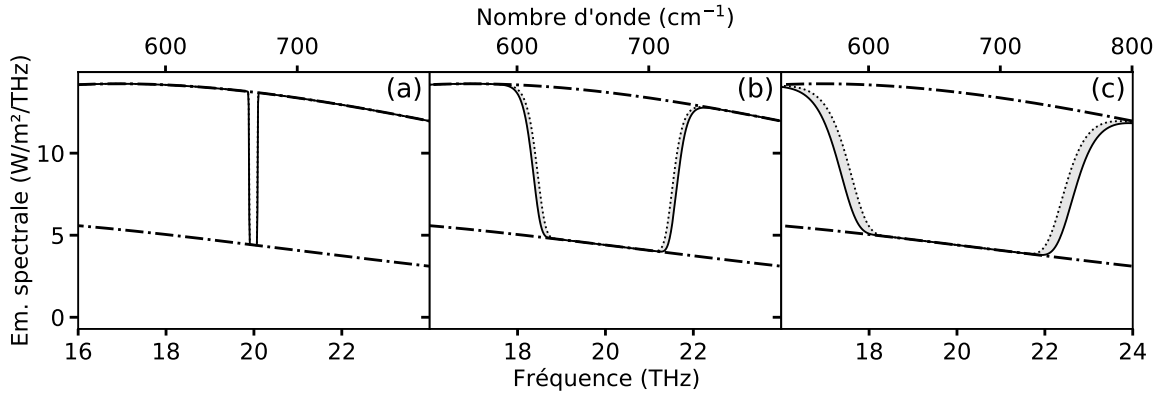


FIGURE 6 – Représentation de l'émittance spectrale de la Terre au voisinage de  $\omega_1$  pour une concentration de  $\text{CO}_2$  de 280 (pointillé) et 560 ppm (trait continu). Le modèle théorique prend en compte uniquement la vibration à  $\omega_1$  (a), les vibrations et rotations sans (b) ou avec (c) résonance de Fermi. Les courbes en trait mixte représentent le spectre d'émission du corps noir pour des températures de 288 K (courbe supérieure) et de 216 K (courbe inférieure). Cette dernière valeur correspond à la température au sommet de l'atmosphère.

2. D. Louapre, [github.com/scienceetonnante/RadiativeForcing](https://github.com/scienceetonnante/RadiativeForcing) (2023).

# Spectre infrarouge du dioxyde de carbone

## Correction

### Exercice 1

#### Modes de vibration du CO<sub>2</sub>

1. On a  $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega_3$ , où  $n \in \mathbb{N}$ . Pour un oscillateur harmonique à une dimension, les niveaux d'énergie sont non dégénérés.

2. Posons  $k_B T = \hbar\omega_T$ , où  $\omega_T$  est une fréquence caractéristique de l'agitation thermique. On obtient  $\omega_T/(2\pi) = k_B T/h \approx 6$  THz, ce qui est très petit devant la fréquence de transition  $\omega_3/(2\pi) \approx 70$  THz. On peut donc en déduire que la probabilité d'excitation thermique du niveau  $n = 1$  sera très faible. Plus précisément, le facteur de Boltzmann s'écrit

$$\exp\left(-\frac{E_1 - E_0}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\omega_3}{\omega_T}\right) \approx \exp\left(-\frac{70.4}{6}\right) \approx 8 \times 10^{-6} \ll 1.$$

On peut donc considérer que seul l'état fondamental est peuplé à la température de l'atmosphère.

3. La molécule étant neutre, on peut affirmer que chaque atome d'oxygène porte une charge  $-\delta q/2$ . On a donc

$$\vec{\mu} = \left(\delta q z_c - \frac{\delta q}{2} z_1 - \frac{\delta q}{2} z_2\right) \vec{u}_z = \delta q \zeta \vec{u}_z.$$

Par ailleurs,

$$\hat{a}_3 + \hat{a}_3^\dagger = \sqrt{\frac{2m_r\omega_3}{\hbar}} \hat{\zeta}.$$

On en déduit

$$\hat{\vec{\mu}} = \delta q \sqrt{\frac{\hbar}{2m_r\omega_3}} (\hat{a}_3 + \hat{a}_3^\dagger) \vec{u}_z,$$

soit  $\mu_3 = \delta q \sqrt{\hbar/(2m_r\omega_3)}$ .

4. Sachant que seul l'état  $|0\rangle$  est initialement peuplé, calculons l'élément de matrice permettant d'effectuer une transition vers l'état  $|n\rangle$ . On a

$$\langle n | \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{\mathcal{E}}_0 | 0 \rangle = \mu_3 \mathcal{E}_{0z} \langle n | (\hat{a}_3 + \hat{a}_3^\dagger) | 0 \rangle = \mu_3 \mathcal{E}_{0z} \langle n | 1 \rangle.$$

On en déduit que seul l'état  $|1\rangle$  peut être excité à partir de l'état  $|0\rangle$ , la fréquence de transition correspondante étant  $(E_1 - E_0)/\hbar = \omega_3$ .

5. Dans le cas du mode symétrique, on a  $\hat{z}_1 + \hat{z}_2 = 0$  tandis que  $\hat{z}_c = 0$  (car le centre de masse est immobile et l'atome de carbone reste immobile à l'origine). On en déduit que l'observable dipôle est nulle.

6. On observe une forte absorption infrarouge à la fréquence  $\omega_3/(2\pi) \approx 70$  THz, que l'on donc peut attribuer au mode d'élongation antisymétrique. On observe également une absorption à la fréquence  $\omega_1/(2\pi) \approx 20$  THz, que l'on peut attribuer au dipôle oscillant dans le plan  $xy$ , induit par les composantes du champ infrarouge oscillant dans ce plan. Comme attendu, on n'observe pas d'absorption à la fréquence du mode d'élongation symétrique  $\omega_2/(2\pi) \approx 40$  THz. En effet, le dipôle étant nul la probabilité de transition est également nulle, et ce mode de vibration n'est donc pas couplé au rayonnement infrarouge. Le mode de fréquence  $\omega_3$  étant au-delà du spectre d'émission du corps noir de la Terre, on peut en conclure que seuls les deux modes de torsion, de fréquence  $\omega_1$ , auront un impact sur le climat.

7. La longueur requise doit être supérieure à  $-\ln(10^{-6})/4.4 \approx 2.9$  m. Cette distance étant très inférieure à l'épaisseur de l'atmosphère, on peut en conclure que l'atmosphère est effectivement déjà opaque à cette fréquence. *Il importe toutefois de considérer l'ensemble du spectre pour conclure sur l'effet climatique d'une augmentation de la concentration en CO<sub>2</sub>.*

## Exercice 2

### Résonance de Fermi

#### 1. Oscillateur harmonique à deux dimensions

**1.1**  $\hat{H}_x$  et  $\hat{H}_y$  agissent dans deux espaces différents et commutent donc entre eux. La base tensorielle  $\{|n_x\rangle \otimes |n_y\rangle\}$  construite à partir des états propres de l'oscillateur harmonique à une dimension est donc une base propre commune de ces deux opérateurs, et donc de  $\hat{H}_1$ . On a

$$\hat{H}_1 |n_x\rangle \otimes |n_y\rangle = (n_x + 1/2 + n_y + 1/2)\hbar\omega_1 |n_x\rangle \otimes |n_y\rangle,$$

où  $n_x$  et  $n_y$  sont entiers. On obtient donc le résultat annoncé, avec  $n = n_x + n_y$ . Pour une valeur donnée de  $n$ , on a  $n_x \in \{0, 1, \dots, n\}$  et  $n_y = n - n_x$ , ce qui nous fait donc  $n + 1$  états différents. La dégénérescence de  $E_n$  est donc égale à  $n + 1$ .

**1.2** On a

$$\hat{N}_{\pm} = \frac{1}{2}(\hat{a}_x^{\dagger} \pm i\hat{a}_y^{\dagger})(\hat{a}_x \mp i\hat{a}_y) = \frac{1}{2}(\hat{a}_x^{\dagger}\hat{a}_x + \hat{a}_y^{\dagger}\hat{a}_y) \pm \frac{i}{2}(\hat{a}_y^{\dagger}\hat{a}_x - \hat{a}_x^{\dagger}\hat{a}_y).$$

On en déduit que  $\hat{N}_+ + \hat{N}_- = \hat{a}_x^{\dagger}\hat{a}_x + \hat{a}_y^{\dagger}\hat{a}_y$ , ce qui permet d'établir l'expression de  $\hat{H}_1$  annoncée. On en déduit que les valeurs propres sont de la forme  $(n + 1)\hbar\omega_1$  avec  $n = n_+ + n_-$ , ce qui permet de retrouver la dégénérescence annoncée car  $n_+ \in \{0, 1, \dots, n\}$  et  $n_- = n - n_+$ .

**1.3** Le système étant invariant par rotation autour de l'axe  $z$ , on a  $[\hat{K}, \hat{H}_1] = 0$ .

**1.4** On a  $(\hat{N}_+ + \hat{N}_-) |n, k\rangle = n |n, k\rangle$  et  $(\hat{N}_+ - \hat{N}_-) |n, k\rangle = k |n, k\rangle$ . Par combinaison linéaire de ces expressions, on en déduit

$$\begin{aligned}\hat{N}_+ |n, k\rangle &= \frac{n+k}{2} |n, k\rangle \\ \hat{N}_- |n, k\rangle &= \frac{n-k}{2} |n, k\rangle,\end{aligned}$$

ce qui établit le résultat demandé avec  $n_{\pm} = (n \pm k)/2$ .

**1.5** On en déduit que  $k = n_+ - n_- = 2n_+ - n$ . Le nombre  $n_+$  étant un entier compris entre 0 et  $n$ , on en déduit que  $k$  est un entier compris entre  $-n$  et  $n$ , de même parité que  $n$  car  $n + k = 2n_+$  est pair.

**1.6** On sait que  $|n, k\rangle$  est vecteur propre des observables  $\hat{N}_{\pm}$  pour les valeurs propres  $n_{\pm} = (n \pm k)/2$ . Donc  $\hat{a}_+ |n, k\rangle$  est vecteur propre de  $\hat{N}_+$  et  $\hat{N}_-$  pour les valeurs propres  $n_+ - 1$  et  $n_-$ , ce qui signifie que  $n = n_+ + n_-$  diminue de 1 de même que  $k = n_+ - n_-$ . Donc  $\hat{a}_+ |n, k\rangle$  est vecteur propre de  $\hat{N} = \hat{N}_+ + \hat{N}_-$  et  $\hat{K}$  pour les valeurs propres respectives  $n - 1$  et  $k - 1$ . Il est donc proportionnel à  $|n - 1, k - 1\rangle$ . On peut faire le même raisonnement pour l'action de  $\hat{a}_-$ , ce qui revient à échanger les rôles de  $n_+$  et  $n_-$ . Le nombre  $n = n_+ + n_-$  diminue toujours d'une unité tandis que  $k$  augmente cette fois de 1. On obtient donc un vecteur proportionnel à  $|n - 1, k + 1\rangle$ . Concernant l'action de  $\hat{a}_{\pm}^{\dagger}$ , le nombre  $n_{\pm}$  est incrémenté, ce qui incrémente  $n$  et ajoute  $\pm 1$  à  $k = n_+ - n_-$ . On en déduit les relations demandées.

On pouvait aussi écrire  $|n, k\rangle = |n_+ = (n + k)/2, n_- = (n - k)/2\rangle$  puis

$$\begin{aligned}\hat{a}_+ |n, k\rangle &= \hat{a}_{\pm} |n_+ = \frac{n+k}{2}, n_- = \frac{n-k}{2}\rangle \\ &= \sqrt{\frac{n+k}{2}} |n_+ = \frac{n+k}{2} - 1, n_- = \frac{n-k}{2}\rangle \\ &= \sqrt{\frac{n+k}{2}} |n - 1, k - 1\rangle,\end{aligned}$$

et ainsi de suite.

**1.7** On a

$$\hat{a}_x + \hat{a}_x^{\dagger} = \sqrt{\frac{2m_r\omega_1}{\hbar}} \hat{x}$$

Or  $\hat{a}_x = (\hat{a}_+ + \hat{a}_-)/\sqrt{2}$ . On en déduit

$$\hat{\mu}_x = \delta q \sqrt{\frac{\hbar}{4m_r\omega_1}} (\hat{a}_+ + \hat{a}_- + \hat{a}_+^{\dagger} + \hat{a}_-^{\dagger})$$

En utilisant le résultat de la question précédente, on en déduit que l'élément de matrice  $\langle n', k' | \hat{\mu}_x | n, k \rangle$  ne pourra être non nul que si  $n' = n \pm 1$  et  $k' = k \pm 1$ , ce qui établit bien la règle de sélection annoncée.

## 2. Couplage anharmonique entre modes vibrationnels

2.1 On a

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2) |n_1, k; n_2\rangle = ((n_1 + 1)\hbar\omega_1 + (n_2 + 1/2)\hbar\omega_2) |n_1, k; n_2\rangle = (n_1 + 2n_2 + 2)\hbar\omega_1 |n_1, k; n_2\rangle.$$

Le niveau fondamental a donc pour énergie  $E_0 = 2\hbar\omega_1$ . Il n'est pas dégénéré et le vecteur propre correspondant s'écrit  $|0, 0; 0\rangle$ . Le premier niveau excité a pour énergie  $E_0 + \hbar\omega_1$ . Il est dégénéré deux fois, et admet la base propre  $\{|1, -1; 0\rangle, |1, 1; 0\rangle\}$ . Le deuxième niveau excité a pour énergie  $E_0 + 2\hbar\omega_1$ . Il est dégénéré 4 fois, et admet la base propre  $\{|2, -2; 0\rangle, |2, 2; 0\rangle, |2, 0; 0\rangle, |0, 0; 1\rangle\}$

2.2 Comme la différence d'énergie entre le premier état excité et l'état fondamental est  $\hbar\omega_1$ , le facteur de Boltzmann s'écrit maintenant

$$\exp\left(-\frac{\omega_1}{\omega_T}\right) \approx \exp\left(-\frac{20}{6}\right) \approx 3.6 \times 10^{-2},$$

ce qui n'est pas négligeable.

2.3 L'opérateur  $\hat{K}$  correspond au moment cinétique de l'ensemble du système (car il n'y a pas de contribution au moment cinétique pour le mode d'élongation, dont l'état est évidemment inchangé par rotation). En raison de l'invariance par rotation du système, on peut en déduire que  $\hat{K}$  commute avec  $\hat{W}$ .

2.4 On a

$$\begin{aligned} \langle n_1, k; n_2 | [\hat{W}, \hat{K}] | n'_1, k'; n'_2 \rangle &= \langle n_1, k; n_2 | (\hat{W}k' - k\hat{W}) | n'_1, k'; n'_2 \rangle \\ &= (k - k') \langle n_1, k; n_2 | \hat{W} | n'_1, k'; n'_2 \rangle. \end{aligned}$$

Par ailleurs, la quantité ci-dessus est évidemment nulle puisque  $[\hat{W}, \hat{K}] = 0$ . On en déduit que l'élément de matrice de  $\hat{W}$  est nul dès que  $k \neq k'$ .

2.5 Le niveau fondamental est non dégénéré. Le déplacement du niveau d'énergie au premier ordre est donc simplement égal à  $\langle 0, 0; 0 | \hat{W} | 0, 0; 0 \rangle$ , nul par hypothèse.

Le premier niveau excité est dégénéré deux fois. Il faut donc diagonaliser la restriction de  $\hat{W}$  à l'espace engendré par  $|1, 1; 0\rangle$  et  $|1, -1; 0\rangle$ . Or les éléments de matrice diagonaux sont nuls par hypothèse, tandis que les éléments non diagonaux  $\langle 1, 1; 0 | \hat{W} | 1, -1; 0 \rangle$  sont nuls d'après le résultat de la question précédente. La restriction de  $\hat{W}$  est donc nulle et la perturbation est sans effet sur ce niveau.

2.6 D'après la question 2.4, les seuls éléments de matrice non nuls de la restriction de  $\hat{W}$  sont ceux connectant des états de même valeur de  $k$ . Les états correspondant à  $k = \pm 2$  ne sont donc pas couplés aux autres. On en déduit que la matrice de la restriction de  $\hat{W}$  dans la base  $\{|2, -2; 0\rangle, |2, 2; 0\rangle, |2, 0; 0\rangle, |0, 0; 1\rangle\}$  s'écrit

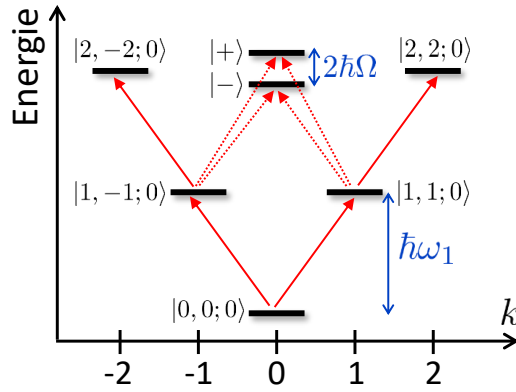
$$\hat{W} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \hbar\Omega \\ 0 & 0 & \hbar\Omega & 0 \end{pmatrix}.$$

C'est bien une matrice bloc-diagonale. Les deux premiers états,  $\{|2, \pm 2; 0\rangle$ , sont donc non perturbés, avec une énergie totale qui reste égale à  $E_0 + 2\hbar\omega_1$ . La diagonalisation de la matrice  $2 \times 2$  restante nous donne les deux états

$$|\pm\rangle = \frac{|2, 0; 0\rangle \pm |0, 0; 1\rangle}{\sqrt{2}},$$

d'énergie totale  $E_0 + 2\hbar\omega_1 \pm \hbar\Omega$ .

2.7 On obtient le schéma représenté ci-dessous. D'après ce que nous avons vu en 1.7, les transitions infrarouges autorisées correspondent à  $\Delta n = \pm 1$  et  $\Delta k = \pm 1$ .

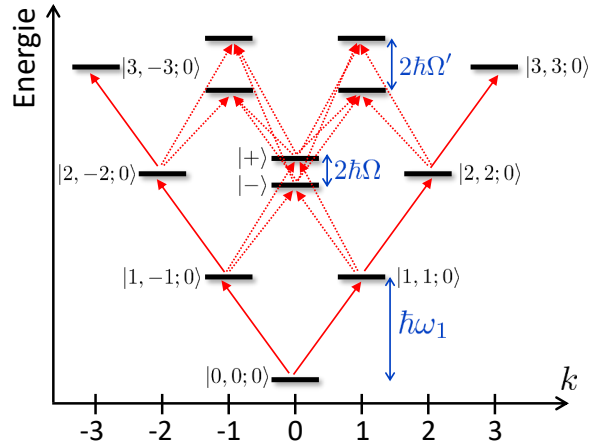


**2.8** Les deux nouvelles transitions à  $\omega_1 \pm \Omega$  (tracées en pointillés) expliquent les raies d'absorption situées symétriquement de part et d'autre de la transition à  $\omega_1$ . On vérifie que les différences de fréquences  $20.01 - 18.52 = 1.49$  THz et  $21.6 - 20.01 = 1.59$  THz sont quasiment identiques, en accord avec les fréquences attendues à  $\omega_1 \pm \Omega$ . On en déduit  $\Omega/(2\pi) \approx 1.55$  THz.

Au niveau de l'amplitude des raies, le graphe nous donne un facteur 0.020 (resp. 0.017) d'atténuation pour la raie de gauche (resp. droite). Au niveau théorique, on a d'après la question 2.2 un facteur de Boltzmann égal à  $\exp(-20/6) \approx 0.036$ . A un facteur 2 près, on explique bien l'atténuation des raies latérales d'environ deux ordres de grandeur.

*Si on veut être un peu plus complet, l'amplitude des raies doit être multipliée par 2 parce qu'on a 2 fois plus d'état de départ possibles ( $k = \pm 1$ ), puis divisée par 2 parce qu'on a 2 fois moins d'états d'arrivée possibles (seulement  $k = 0$  au lieu de  $k = \pm 1$ ), puis multipliée par 2 parce que les éléments de matrice de l'oscillateur harmonique varient en  $\sqrt{n}$ , et enfin divisée par 2 parce que l'état d'arrivée est mélangé avec le mode d'élongation symétrique non couplé à la lumière. Finalement, ces 4 facteurs 2 se compensent.*

**2.9** On aura de même un clivage du niveau d'énergie  $E_0 + 3\hbar\omega_1$  (initialement dégénéré 6 fois), comme représenté ci-dessous, avec  $\hbar\Omega' = \langle 3, 1; 0 | \hat{W} | 1, 1; 1 \rangle$ . On s'attend à des raies supplémentaires de fréquences  $\omega_1 \pm \Omega'$ ,  $\omega_1 \pm (\Omega' - \Omega)$  et  $\omega_1 \pm (\Omega' + \Omega)$ . Compte tenu du facteur de Boltzmann maintenant égal à  $\exp(-40/6) \approx 10^{-3}$ , ces raies seront encore moins intenses. On peut s'attendre à ce que seules les raies les plus éloignées, de fréquence  $\omega_1 \pm (\Omega' + \Omega)$  soient visibles (à 16.32 et 23.73 THz), tandis que les 4 autres sont noyées dans le fond rotationnel. Les valeurs mesurées pour  $(\Omega + \Omega')/(2\pi)$  sont presque identiques de part et d'autre, soit 3.69 et 3.72 THz, ce qui nous donne  $\Omega'/\Omega \approx 1.4$ .



Connaissant cette valeur de  $\Omega'$ , on peut identifier les raies à  $\omega_1 \pm \Omega'$  à 17.8 et 22.2 THz, émergeant légèrement du fond rotationnel.

### Exercice 3 Spectre de vibration-rotation du $\text{CO}_2$

#### 1. Modèle du rotateur rigide

**1.1** On a  $\hat{L}^2 |\ell, m\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2 |\ell, m\rangle$ , où  $\ell$  est entier. Les valeurs possibles de  $m$  sont les  $2\ell+1$  nombres entiers compris entre  $-\ell$  et  $+\ell$ .

**1.2** On a

$$E_\ell = \ell(\ell+1)\hbar B,$$

avec  $\ell$  entier. La dégénérescence de chaque niveau est égale à  $2\ell+1$ .

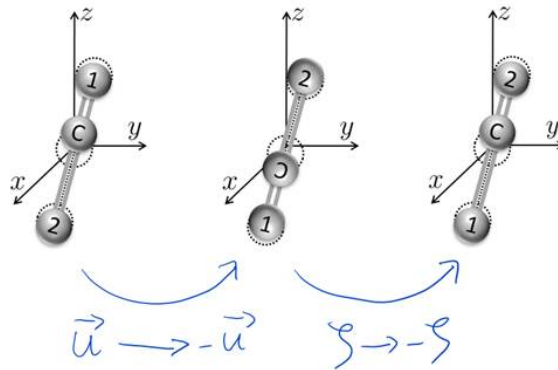
- 1.3** Le noyau d'oxygène 16 comporte 16 fermions, ce qui est un nombre pair. C'est donc un boson.
- 1.4** Selon le postulat de symétrisation, on doit se limiter aux vecteurs d'état inchangés par échange des deux noyaux, c'est à dire aux états pour lesquels  $\ell$  est pair.
- 1.5** Si on note  $r_0$  la longueur de la liaison CO, on peut écrire l'opérateur dipôle selon l'expression  $\hat{\vec{\mu}} = \delta q \times 0 - (\delta q/2)r_0\hat{\vec{u}} + (\delta q/2)r_0\hat{\vec{u}} = 0$ . Suite à la symétrie du problème, on trouve ainsi que l'opérateur dipôle est nul. Selon l'éq. 1, la probabilité d'absorption est donc nulle.

## 2. Spectre de vibration-rotation associé au mode d'élongation antisymétrique

**2.1** On a

$$E_{n,\ell} = (n + 1/2)\hbar\omega_3 + \ell(\ell + 1)\hbar B.$$

**2.2** On sait que les fonctions propres de l'oscillateur harmonique à une dimension sont alternativement paires et impaires. Comme le montre le schéma ci-dessous, l'échange des deux noyaux d'oxygène revient à changer  $\vec{u}$  en  $-\vec{u}$  puis à changer  $\zeta$  et  $-\zeta$ .



On en déduit

$$\hat{P}_{12} |n\rangle \otimes |\ell, m\rangle = (-1)^n (-1)^\ell |n\rangle \otimes |\ell, m\rangle = (-1)^{n+\ell} |n\rangle \otimes |\ell, m\rangle.$$

- 2.3** Comme plus haut, on doit avoir  $\hat{\Pi} |\psi\rangle = |\psi\rangle$  pour tout état physiquement acceptable  $|\psi\rangle$ . On en déduit que  $n + \ell$  doit être pair pour que l'état soit physiquement acceptable. Les valeurs autorisées pour  $\ell$  sont donc les nombres pairs lorsque  $n$  est pair et les nombres impairs lorsque  $n$  est impair.
- 2.4** On a  $\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{\mathcal{E}}_0 = \mathcal{E}_0 \hat{\mu}_z = \mu_3 \mathcal{E}_0 (\hat{a}_3 + \hat{a}_3^\dagger) \hat{u}_z$ , soit

$$\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{\mathcal{E}}_0 |0\rangle \otimes |\ell, m\rangle = \mu_3 \mathcal{E}_0 |1\rangle \otimes \hat{u}_z |\ell, m\rangle.$$

L'élément de matrice recherché fait donc apparaître le produit scalaire  $\langle n|1\rangle$ , ce qui impose  $n = 1$ . Par ailleurs, on obtient l'élément de matrice

$$\begin{aligned} \langle \ell', m' | \hat{u}_z | \ell, m \rangle &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell', m'}(\theta) \cos \theta Y_{\ell, m}(\theta) \sin \theta d\theta d\varphi \\ &= \alpha_{\ell, m} \langle \ell', m' | \ell + 1, m \rangle + \beta_{\ell, m} \langle \ell', m' | \ell - 1, m \rangle. \end{aligned}$$

Les harmoniques sphériques étant orthogonales, on en déduit que  $m' = m$  et que  $\ell' = \ell + 1$  ou  $\ell - 1$ , l'élément de matrice valant respectivement  $\alpha_{\ell, m}$  ou  $\beta_{\ell, m}$ . On en déduit que les seuls éléments de matrice non nuls sont

$$\langle 1 | \otimes \langle \ell + 1, m | \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{\mathcal{E}}_0 | 0 \rangle \otimes |\ell, m\rangle = \mu_3 \mathcal{E}_0 \alpha_{\ell, m}$$

et

$$\langle 1 | \otimes \langle \ell - 1, m | \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{\mathcal{E}}_0 | 0 \rangle \otimes |\ell, m\rangle = \mu_3 \mathcal{E}_0 \beta_{\ell, m}.$$

**2.5** Les valeurs autorisées de  $\Delta\ell$  sont  $\pm 1$ . Pour  $\Delta\ell = +1$ , on obtient

$$E_{1, \ell+1} - E_{0, \ell} = \hbar\omega_3 + \hbar B ((\ell + 1)(\ell + 2) - \ell(\ell + 1)) = \hbar\omega_3 + 2(\ell + 1)\hbar B,$$

tandis que pour  $\Delta\ell = -1$  (et  $\ell \geq 2$ ), on obtient

$$E_{1, \ell-1} - E_{0, \ell} = \hbar\omega_3 + \hbar B ((\ell - 1)\ell - \ell(\ell + 1)) = \hbar\omega_3 - 2\ell\hbar B.$$

**2.6** On s'attend donc à observer une série de raies régulièrement espacées, à une fréquence supérieure (resp. inférieure) à  $\omega_3$  lorsque  $\Delta\ell = +1$  (resp.  $-1$ ). Les fréquences de transition attendues pour  $\Delta\ell = +1$  sont  $\omega_3 + 2(\ell+1)B$  avec  $\ell \in \{0, 2, 4, \dots\}$ , soit  $\omega_3 + 2B, \omega_3 + 6B, \omega_3 + 10B$ , etc. De même, pour  $\Delta\ell = -1$  les fréquences attendues sont  $\omega_3 - 2\ell B$  avec  $\ell \in \{2, 4, \dots\}$ , soit  $\omega_3 - 4B, \omega_3 - 8B$ , etc. C'est exactement ce que l'on observe sur la figure, avec des raies régulièrement espacées d'une quantité égale à  $4B$  (au moins pour les premières raies de part et d'autre de la fréquence centrale). Pour déterminer l'écart entre les raies d'absorption, on mesure 247 (resp. 223) GHz pour les 5 premières périodes en dessous (resp. au dessus) de  $\omega_3$ . En prenant la moyenne et en divisant par 5, on en déduit un écartement  $4B/(2\pi)$  d'environ 47 GHz soit  $B/(2\pi) \approx 11.8$  GHz. Pour déterminer la valeur de la longueur  $r_0$  de la liaison CO on peut écrire  $I = 2m_O r_0^2$  et utiliser l'expression  $B = \hbar/(2I) = \hbar/(4m_O r_0^2)$ . On en déduit

$$r_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{4m_O B}} = \sqrt{\frac{1.05 \times 10^{-34}}{4 \times 16 \times 1.67 \times 10^{-27} \times 2\pi \times 11.8 \times 10^9}} \approx 115 \text{ pm.}$$

Selon l'hypothèse proposée dans l'énoncé, les éléments de matrice de transition sont tous identiques. L'amplitude de chaque raie d'absorption est alors simplement proportionnelle au nombre d'états initiaux possible, i.e. la dégénérescence  $2\ell + 1$ , soit  $|\alpha|^2, 5|\alpha|^2, 9|\alpha|^2, \dots$  pour  $\omega > \omega_3$  et  $5|\beta|^2, 9|\beta|^2, \dots$  pour  $\omega < \omega_3$ . Cette variation affine de l'amplitude des raies avec  $\omega$  est parfaitement vérifiée sur la figure jusqu'à  $\ell = 8$ . Pour rendre compte de la décroissance du spectre d'absorption pour de plus grandes valeurs de  $\ell$ , il faut tenir compte du facteur de Boltzmann  $\exp(-(E_{0,\ell} - E_{0,0})/(k_B T)) = \exp(-\ell(\ell+1)B/\omega_T)$ . Pour de faible valeur de  $\ell$ , ce facteur est proche de 1 : par exemple, pour  $\ell = 8$ , on obtient  $\exp(-8 \times 9 \times 11.5/6000) \approx B/\omega_T \approx 0.87$ , ce qui explique la variation affine déjà discutée plus haut. Pour  $\ell \gg 1$ , on peut écrire  $\ell \approx |\omega - \omega_3|/(2B)$  et  $(E_{0,\ell} - E_{0,0})/\hbar \approx \ell^2 B \approx (\omega - \omega_3)^2/(4B)$ . On obtient donc

$$\exp(-(E_{0,\ell} - E_{0,0})/(k_B T)) \approx \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_3)^2}{4B\omega_T}\right),$$

soit une loi gaussienne d'écart type  $\Delta\omega/(2\pi) = \sqrt{2B\omega_T}/(2\pi) \approx 370$  GHz. En tenant compte du facteur de dégénérescence en  $2\ell + 1 \propto |\omega - \omega_3|$ , on s'attend donc à une loi en  $|\omega - \omega_3| \exp(-(\omega - \omega_3)^2/(2\Delta\omega^2))$ , ce qui correspond exactement à la fonction observée. On s'attend à ce que cette fonction atteigne son maximum en  $|\omega - \omega_3| = \Delta\omega$ , ce qui est en excellent accord avec le spectre d'absorption observé (on mesure approximativement 390 GHz au lieu de 370 GHz).

Enfin, on peut remarquer que les raies d'absorption ne sont pas tout à fait équidistantes pour de grandes valeurs de  $\ell$ , avec un écartement qui diminue lorsque la fréquence du photon absorbé augmente. Pour expliquer ce désaccord avec notre modèle, on peut avancer l'hypothèse que la constante de rotation (i.e. le moment d'inertie) n'est peut-être pas la même selon qu'on est dans l'état vibrationnel fondamental ou excité.

### 3. Spectre de vibration-rotation associé aux modes de torsion

**3.1** Sachant que  $\hat{L}_\perp^2 = \hat{L}^2 - \hat{K}^2$ , on peut écrire

$$\hat{L}_\perp^2 |n; k, \ell, m\rangle = (\ell(\ell+1)\hbar^2 - (k\hbar)^2) |n; k, \ell, m\rangle = (\ell(\ell+1) - k^2)\hbar^2 |n; k, \ell, m\rangle$$

On obtient donc

$$E_{n,k,\ell,m} = (n+1)\hbar\omega_1 + (\ell(\ell+1) - k^2)\hbar B.$$

Expliquons pour mémoire les relations de commutation admises dans l'énoncé. L'observable  $\hat{\vec{u}}$  étant une observable vectorielle, elle obéit à la relation de commutation  $[\hat{L}_i, \hat{u}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{u}_k$ , où  $\epsilon_{ijk}$  est le tenseur de Levi-Civita. On en déduit notamment  $[\hat{u}_i, \hat{L}_j\hat{u}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{u}_k\hat{u}_j = 0$  (car  $\hat{\vec{u}} \times \hat{\vec{u}} = 0$ ). Par ailleurs,  $[\hat{L}_i, \hat{K}] = [\hat{L}_i, \hat{L}_j\hat{u}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{L}_k\hat{u}_j + \hat{L}_j i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{u}_k = 0$  et  $[\hat{K}, \hat{u}_i] = [\hat{L}_j\hat{u}_j, \hat{u}_i] = i\hbar\epsilon_{jik}\hat{u}_k\hat{u}_j = 0$ . On obtient donc

$$\hat{L}_\perp \cdot \hat{K}\hat{\vec{u}} = \hat{L} \cdot \hat{K}\hat{\vec{u}} - \hat{K}\hat{\vec{u}} \cdot \hat{K}\hat{\vec{u}} = \hat{L} \cdot \hat{\vec{u}} \hat{K} - \hat{K}^2\hat{\vec{u}}^2 = 0$$

et

$$\hat{K}\hat{\vec{u}} \cdot \hat{L}_\perp = \hat{K}\hat{\vec{u}} \cdot \hat{L} - \hat{K}^2 = 0.$$

On en déduit  $\hat{L}^2 = (\hat{L}_\perp + \hat{K}\hat{\vec{u}})^2 = \hat{L}_\perp^2 + \hat{K}^2$ .

**3.2** Si le champ est polarisé selon l'axe  $z$ , le système sera invariant par une rotation autour de l'axe  $z$ . De fait, il est immédiat que l'observable  $\hat{\mu}_z$  est invariante sous l'action d'une rotation autour de l'axe  $z$ , et commute donc avec  $\hat{L}_z$ . De manière similaire au raisonnement déjà effectué dans l'exercice 2 (question 2.4), on en déduit que les éléments de matrice de  $\hat{\mu}_z$  ne peuvent coupler que des états de même valeur de  $m$ , d'où l'on déduit la règle de sélection  $\Delta m = 0$  pour que l'élément de matrice intervenant dans l'éq. 1 soit non nul.

**3.3** On a vu à l'exercice précédent que pour le niveau  $n = 1$  de l'oscillateur harmonique on avait  $k = \pm 1$ , soit  $k^2 = 1$ . On en déduit :

Pour  $\Delta\ell = 1$ ,

$$E_{1,\pm 1,\ell+1} - E_{0,0,\ell} = \hbar\omega_1 + ((\ell+1)(\ell+2) - 1 - \ell(\ell+1))\hbar B = \hbar\omega_1 + (2\ell+1)\hbar B.$$

Pour  $\Delta\ell = 0$ ,

$$E_{1,\pm 1,\ell} - E_{0,0,\ell} = \hbar\omega_1 + (\ell(\ell+1) - 1 - \ell(\ell+1))\hbar B = \hbar\omega_1 - \hbar B.$$

Pour  $\Delta\ell = -1$ ,

$$E_{1,\pm 1,\ell-1} - E_{0,0,\ell} = \hbar\omega_1 + ((\ell-1)\ell - 1 - \ell(\ell+1))\hbar B = \hbar\omega_1 - (2\ell+1)\hbar B.$$

A part un léger décalage de fréquence, les deux cas  $\Delta\ell = \pm 1$  sont similaires à ce que nous avons obtenu pour le mode d'élongation, ce qui donne lieu aux raies très serrées observées Fig. 3. On compte 18 raies rotationnelles pour 860 GHz, ce qui nous donne une valeur similaire à celle déjà obtenue,  $B/(2\pi) \approx 12$  GHz, en accord avec notre modèle théorique. Toutefois, on observe maintenant une nouvelle transition correspondant à  $\Delta\ell = 0$  proche de  $\omega_1$ , indépendante de  $\ell$ . Cette nouvelle transition est beaucoup plus intense car tous les états absorbent à la même fréquence. Notre modèle est donc en excellent accord avec la partie centrale du spectre d'absorption représenté Fig. 3

**3.4** D'après ce que nous venons de voir, chaque transition vibrationnelle donnera lieu à une raie centrale ( $\Delta\ell = 0$ ) et à des raies rotationnelles de part et d'autre ( $\Delta\ell = \pm 1$ ). Il en ira de même pour les nouvelles transitions apparaissant suite aux résonances de Fermi. On obtiendra ainsi des transitions depuis l'état  $|1; \pm 1, \ell, m\rangle$  vers les deux combinaisons linéaires possibles entre les états  $|2; 0, \ell + \Delta\ell, m\rangle$  et l'état  $|1\rangle$  du mode d'élongation symétrique, ce qui donnera lieu aux deux transitions intenses observées à 18.5 et 21.6 THz (pour  $\Delta\ell = 0$ ) mais aussi aux raies très serrées de part et d'autre (pour  $\Delta\ell = \pm 1$ ). Le même phénomène se répétera pour les transition de  $n = 2$  vers  $n = 3$ , donnant finalement lieu au spectre de forme triangulaire (en échelle semi-logarithmique) observé Fig. 3.

**3.5** Dans les trois cas, on distingue deux régions sur les spectres représentés Fig. 6 : loin de la bande d'absorption du  $\text{CO}_2$ , l'atmosphère est transparente, de sorte que l'on observe le rayonnement du corps noir émis par la surface terrestre, à une température de 288 K. Au centre de la bande d'absorption, l'atmosphère est totalement opaque, de sorte que le rayonnement émis vers l'espace résulte uniquement du rayonnement du corps noir émis par la couche supérieure de l'atmosphère, à une température de 216 K. Dans le cas (a), le spectre d'absorption – constitué de la seule raie vibrationnelle à  $\omega_1$  – est très étroit et le forçage radiatif est extrêmement faible, en accord avec cette idée simpliste d'une "saturation" de l'effet de serre. Dans le cas (b), le spectre infrarouge du  $\text{CO}_2$  (zone centrale du spectre représenté Fig. 3) est beaucoup plus large, avec une forme parabolique en échelle semi-logarithmique. L'atmosphère est maintenant totalement opaque sur une bande d'environ 3 THz de large. Lorsqu'on double la concentration de  $\text{CO}_2$ , le coefficient d'absorption est doublé, de sorte que la bande d'opacité s'élargit légèrement, donnant lieu à une augmentation significative de la puissance absorbée. Enfin, dans le cas (c), la résonance de Fermi donne lieu à un élargissement considérable du spectre d'absorption du  $\text{CO}_2$ , en raison des nouvelles transitions émanant de niveaux vibrationnels excités. Le spectre prend la forme triangulaire en échelle semi-logarithmique représentée Fig. 3, de sorte que la bande d'opacité est maintenant beaucoup plus large et couvre environ 5 THz. Cette bande est aussi susceptible de s'élargir encore plus suite à un doublement du  $\text{CO}_2$ , en raison de la décroissance plus lente du spectre d'absorption liée à sa forme triangulaire. Comme le montre la Fig. 6(c), la transition entre totale opacité et totale transparence couvre une bande spectrale beaucoup plus large, donnant lieu à un forçage radiatif plus important. C'est donc bien la combinaison entre rotation de la molécule et résonance de Fermi qui donne lieu à l'impact très important du  $\text{CO}_2$  sur le climat.

La valeur obtenue dans le cadre de ce modèle très simple,  $4.1 \text{ W/m}^2$ , est remarquablement proche de la valeur exacte,  $3.7 \text{ W/m}^2$ , obtenue à l'aide de modèles climatiques beaucoup plus élaborés. Par ailleurs, la forme quasi-triangulaire (en échelle semi-logarithmique) du spectre d'absorption du  $\text{CO}_2$  représenté Fig. 3 permet de retrouver la variation logarithmique bien connue du forçage radiatif en fonction de la concentration en  $\text{CO}_2$  (voir par exemple les cours *Engineering sustainability*, CCH\_40002, et *Energie et environnement*, PHY\_51055). En effet, multiplier la concentration de  $\text{CO}_2$  par un facteur  $\lambda$  revient à décaler sur le graphe en échelle semi-logarithmique le spectre d'absorption vers le haut d'une quantité proportionnelle à  $\log \lambda$ , ce qui – compte tenu de la forme triangulaire du spectre – élargit la bande d'opacité d'une quantité également proportionnelle à  $\log \lambda$ . L'augmentation d'énergie absorbée par le  $\text{CO}_2$  est donc bien proportionnelle au logarithme de sa concentration.

Pour en savoir plus, on pourra consulter

- R. Wordsworth, J.T. Seeley, K.P. Shine, *Fermi resonance and the quantum mechanical basis of global warming*, Planetary Science Journal **5**, 67 (2024), [arxiv.org/abs/2401.15177](https://arxiv.org/abs/2401.15177).
- D. Louapre, *Saturation de l'effet de serre : le réchauffement a-t-il atteint sa limite ?*, Science étonnante (2023), [www.youtube.com/watch?v=ewc8FBtEKPs](https://www.youtube.com/watch?v=ewc8FBtEKPs).
- D. M. Romps, J.T. Seeley, J.P. Edman, *Why the forcing from carbon dioxide scales as the logarithm of its concentration*, Journal of Climate **35**, 4027 (2022).
- IPCC's sixth assessment report (AR6), *the physical science basis* (2021).
- J.L. Dufresne, V. Eymet, C. Crevoisier, J.Y. Grandpeix, *Greenhouse effect: the relative contributions of emission height and total absorption*, Journal of Climate **33**, 3827 (2020).
- D.J. Wilson, J. Gea-Banacloche, *Simple model to estimate the contribution of atmospheric  $\text{CO}_2$  to the Earth's greenhouse effect*, Am. J. Phys. **80**, 306 (2012).
- R. Pierrehumbert, *What Ångström didn't know*, [realclimate.org](https://realclimate.org) (2007).
- D.M. Dennison, *The infrared spectra of polyatomic molecules, part I*, Rev. Mod. Phys. **3**, 280 (1931), *The infrared spectra of polyatomic molecules, part II*, Rev. Mod. Phys. **12**, 175 (1940).
- E. Fermi, *Über den Ramaneffekt des Kohlendioxyds*, Zeit. Phys. **71**, 250 (1931).