

Spectroscopie rovibrationnelle et laser

Ce sujet se décompose en trois parties relativement indépendantes :

- la première partie s'intéresse à la dynamique vibrationnelle, puis rovibrationnelle, de la molécule HCl, sondée à l'aide d'un rayonnement infrarouge. Cette partie comprend des aspects théoriques et expérimentaux en relation avec la spectroscopie rovibrationnelle ;
- les deuxième et troisième parties sont dédiées à l'étude de deux éléments clés dans la compréhension du fonctionnement du laser (dispositif d'amplification de la lumière par émission stimulée de radiation) : sa cavité et son milieu amplificateur (figure 1).

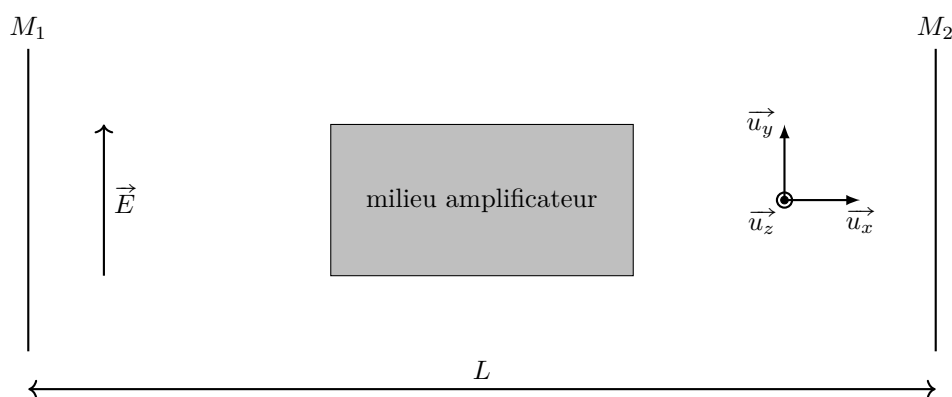


Figure 1 – Schéma simplifié d'un milieu amplificateur à l'intérieur d'une cavité linéaire délimitée par deux miroirs M_1 et M_2 .

Des données et un formulaire sont regroupés en fin d'énoncé.

Certaines questions, peu ou pas guidées, demandent de l'initiative de la part du candidat. Elles sont repérées par un soulignement de leur numéro. Il est alors demandé d'expliciter clairement la démarche, les choix et de les illustrer, le cas échéant, par un schéma. Le barème valorise la prise d'initiative et tient compte du temps nécessaire à la résolution de ces questions.

Partie A – Spectroscopie rovibrationnelle

Le rayonnement infrarouge, produit par un laser ou une autre source comme une lampe, peut être utilisé pour sonder la matière à l'échelle atomique ou moléculaire et ceci à très haute résolution.

Dans cette partie, on s'intéresse à l'analyse de la structure microscopique de la molécule HCl par spectroscopie infrarouge rovibrationnelle : elle fait intervenir un mouvement combiné de vibration interne et de rotation globale de la molécule (rotation-vibration).

I – Vibration de HCl

Cette sous-partie concerne uniquement l'étude théorique de la vibration interne de la molécule HCl.

HCl est une molécule diatomique constituée d'un atome d'hydrogène et d'un atome de chlore associés par une liaison covalente. La longueur de cette liaison est de l'ordre de 10^{-10} m, mais elle peut osciller au cours du temps : on parle de vibration moléculaire.

- Q1.** Écrire l'équation différentielle satisfaite par $x(t)$, position par rapport à l'équilibre, pour un oscillateur harmonique classique de pulsation propre ω_0 , puis rappeler l'expression générale de ses solutions.

On choisit la référence pour l'énergie potentielle de l'oscillateur harmonique classique à la position $x = 0$.

- Q2.** Préciser, avec justification, les valeurs minimales possibles des énergies cinétique, potentielle et mécanique moyennes dans le cas d'un oscillateur harmonique classique.

On adopte un modèle quantique unidimensionnel pour étudier la vibration d'élongation de la molécule HCl : un oscillateur harmonique quantique constitué d'une particule quantique non relativiste de masse μ astreinte à se déplacer le long de l'axe (Ox) avec une énergie potentielle $E_p(x) = \frac{1}{2} \mu \omega_0^2 x^2$ où ω_0 est une constante strictement positive. L'origine O de l'axe est confondue avec la position d'équilibre de l'oscillateur.

On note respectivement Δx et Δp_x les écarts-types sur la position x et la quantité de mouvement p_x de la particule selon l'axe (Ox) .

- Q3.** Montrer que les énergies potentielle et cinétique moyennes, notées $\langle E_p \rangle$ et $\langle E_c \rangle$, peuvent s'écrire :

$$\langle E_p \rangle = K_1 \Delta x^2 \quad \text{et} \quad \langle E_c \rangle = K_2 \Delta p_x^2$$

avec K_1 et K_2 deux constantes à expliciter en fonction des données du problème.

- Q4.** Montrer que l'inégalité spatiale d'Heisenberg impose à l'énergie mécanique moyenne de l'oscillateur harmonique quantique de ne pas être inférieure à une énergie particulière, notée $\langle E_m \rangle_{\min}$, à expliciter en fonction de $\hbar$ et ω_0 . Commenter le résultat relativement au cas de l'oscillateur harmonique classique précédent.

On suppose que l'amplitude a_0 des oscillations s'écrit comme d'une loi de puissance de la forme suivante : $a_0 = \hbar^\alpha \omega_0^\beta \mu^\delta$ avec α , β et δ des constantes réelles.

- Q5.** Déterminer les exposants α , β et δ , puis évaluer un ordre de grandeur de a_0 . On supposera que la masse μ est quasiment égale à celle de l'atome d'hydrogène et on prendra $\omega_0 \approx 10^{15}$ rad/s.

La détermination des énergies de vibration s'effectue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps et en faisant le double changement de variables $u = x/a_0$ et $\varepsilon = E/(\hbar\omega_0)$ où E est l'énergie de vibration de la molécule. On note $\Psi(x, t) = \varphi(u) \chi(t)$ la fonction d'onde de la particule de masse μ .

- Q6.** Rappeler la forme de $\chi(t)$. Obtenir la relation vérifiée par $\varphi(u)$, sa dérivée seconde $\varphi''(u)$, u et ε .

On cherche $\varphi(u)$ sous la forme $\varphi(u) = \mathcal{H}(u) e^{-\frac{u^2}{2}}$, avec $\mathcal{H}(u)$ un polynôme de degré n :

$$\mathcal{H}(u) = c_n u^n + c_{n-1} u^{n-1} + \dots + c_0.$$

- Q7.** Montrer que $\mathcal{H}$ vérifie l'équation différentielle :

$$\mathcal{H}''(u) - 2u \mathcal{H}'(u) + (2\varepsilon - 1) \mathcal{H}(u) = 0.$$

- Q8.** En raisonnant sur le monôme de degré n de cette équation, montrer qu'il existe une relation simple entre ε et n . En déduire l'expression des énergies de vibration de la molécule.

II – Rovibration de HCl

La molécule HCl possède non seulement un degré de liberté en élongation, mais également deux degrés de liberté en rotation. Afin d'étudier cette rotation, on suppose que HCl est dans un état de vibration donné et que la vibration n'affecte pas la rotation de la molécule. Dans ce sens, on met de côté la vibration interne de la molécule que l'on assimile à un rotateur rigide dans lequel les deux atomes sont distants d'une longueur d_0 fixe. La résolution quantique d'un tel modèle indique que les énergies associées aux états de rotation sont données par la formule

$$E_J = B J(J+1)$$

avec $B = \frac{\hbar^2}{2\mu d_0^2}$ la constante rotationnelle et J le nombre quantique de rotation (J est un entier naturel).

- Q9.** Déterminer la différence d'énergie $\Delta E_J = E_{J+1} - E_J$ entre deux niveaux rotationnels voisins en fonction de B et J .

La spectroscopie FTIR (transformée de Fourier dans l'infrarouge) utilise une source lumineuse infrarouge, typiquement une lampe à filament, qui émet dans le domaine infrarouge pour irradier des molécules. Une partie du rayonnement est absorbée par la molécule qui passe alors d'un niveau fondamental à un niveau plus excité (figure 2). Suite à cette absorption, la lumière est appauvrie en composantes spectrales. Cette lumière est analysée par transformée de Fourier pour produire un spectre de transmittance comme celui représenté à la figure 3.

Sur le spectre de la figure 3, les rayonnements absorbés correspondent à des transitions entre des niveaux rotationnels de l'état vibrationnel fondamental de HCl et des niveaux rotationnels de son premier état vibrationnel excité (figure 2).

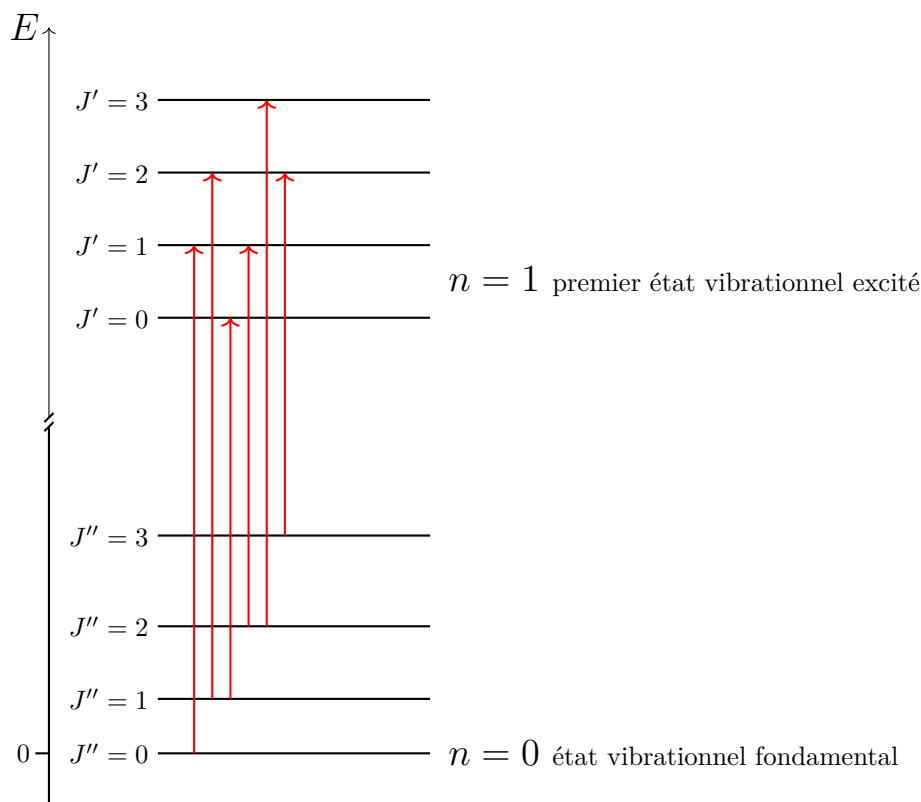


Figure 2 – Schéma énergétique de quelques niveaux rotationnels des deux premiers niveaux vibrationnels de HCl et quelques transitions rovibrationnelles entre eux (flèches rouges). L'axe vertical est coupé puisque la différence en énergie entre les niveaux vibrationnels est très supérieure à l'écart entre deux niveaux rotationnels consécutifs ($B \ll \hbar\omega_0$).

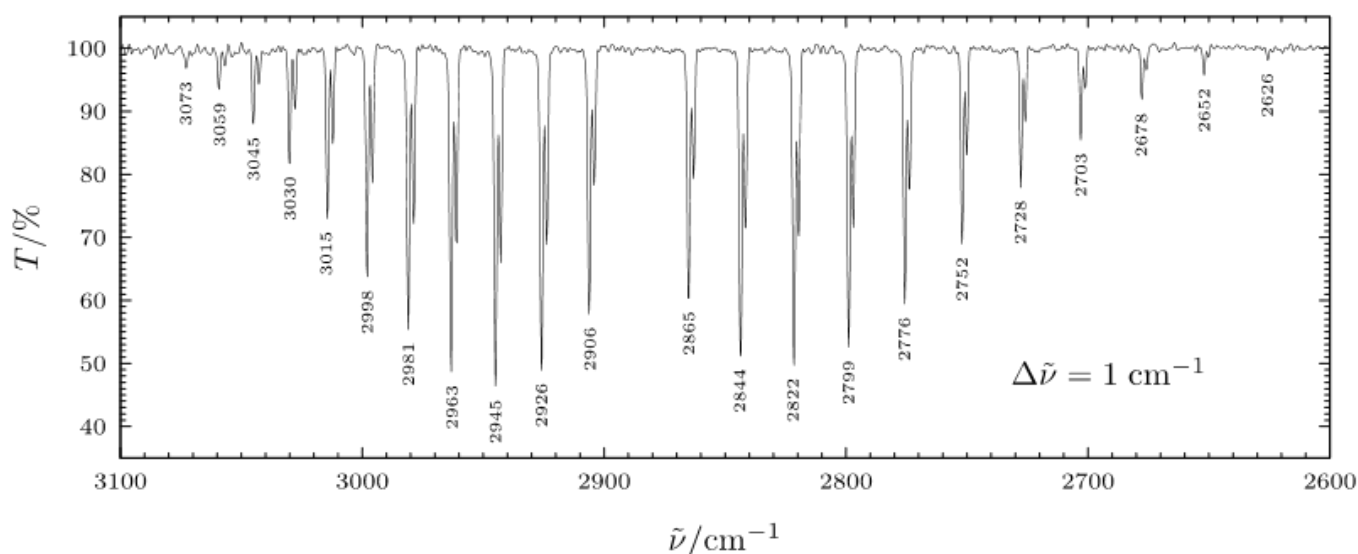


Figure 3 – Spectre de transmittance de HCl produit par FTIR [1]. Les nombres d'onde de certaines transitions sont indiqués (le nombre d'onde, noté ici $\tilde{\nu}$, est l'inverse de la longueur d'onde). Leurs incertitudes-types associées sont de 1 cm^{-1} . Aucune raie d'absorption n'est observée en dehors de l'intervalle de mesure présenté.

Les états rotationnels du niveau fondamental et du premier niveau excité sont respectivement identifiés par leurs nombres quantiques J'' et J' . On suppose qu'ils ont la même constante rotationnelle.

Des règles de sélection, issues d'un calcul quantique, indiquent que les seules transitions possibles sont pour

$$\Delta J = J' - J'' = +1 \quad (\text{branche R}) \quad \text{ou} \quad \Delta J = J' - J'' = -1 \quad (\text{branche P}).$$

Q10. En s'appuyant sur la figure 3, identifier les intervalles en nombre d'onde qui correspondent aux branches R et P.

Q11. Identifier les valeurs des nombres quantiques J'' et J' pour les transitions associées aux raies d'absorption à 2926 cm^{-1} , 2906 cm^{-1} , 2865 cm^{-1} et 2844 cm^{-1} sur la figure 3.

Q12. Expliquer pourquoi on n'observe pas de raie d'absorption en dehors de l'intervalle $[2600 ; 3100] \text{ cm}^{-1}$.

Q13. Déduire, à partir de la figure 3, des valeurs expérimentales avec incertitudes-types pour la distance d_0 et de la pulsation propre ω_0 de vibration de la molécule HCl.

On observe que les raies sur la figure 3 sont en fait dédoublées.

Q14. Proposer une explication de cette observation de raies doubles et non simples.

Partie B – Cavité d'un laser

Cette partie s'intéresse au rôle d'une cavité laser linéaire de longueur L , délimitée par deux miroirs plans M_1 et M_2 supposés infinis et placés respectivement en $x = 0$ et $x = L$. On suppose dans cette partie que la cavité est totalement vide (figure 1, sans milieu amplificateur) et que les ondes électromagnétiques qui s'y propagent sont planes, progressives, harmoniques de pulsation ω et de vecteurs d'onde de norme k .

I – Cavité sans pertes

On suppose pour commencer que les miroirs M_1 et M_2 sont des conducteurs parfaits d'épaisseur nulle.

Q15. Donner les équations de Maxwell dans le vide.

Q16. Montrer que, dans le vide, le champ électrique $\vec{E}$ obéit à une équation d'onde de d'Alembert dont on précisera la célérité.

Les champs électriques associés aux ondes progressives qui se propagent respectivement vers la droite et vers la gauche dans la cavité s'écrivent respectivement

$$\vec{E}_+(x, t) = \underline{E}_{0+} e^{j(\omega t - kx)} \vec{u}_y \quad \text{et} \quad \vec{E}_-(x, t) = \underline{E}_{0-} e^{j(\omega t + kx)} \vec{u}_y$$

en notation complexe; les facteurs $\underline{E}_{0+}$ et $\underline{E}_{0-}$ sont appelés *amplitudes complexes* de ces deux ondes (*sous-entendu en champ électrique, comme dans toute la suite*).

On suppose par ailleurs que le champ électromagnétique est nul en dehors de la cavité.

Q17. Établir la relation de dispersion des ondes électromagnétiques dans le vide.

Q18. En exploitant les conditions aux limites imposées au champ électrique au niveau des miroirs M_1 ($x = 0$) et M_2 ($x = L$), déterminer deux relations entre $\underline{E}_{0+}$, $\underline{E}_{0-}$, k et L . Les relations de passage du champ électrique sont rappelées dans le formulaire en fin d'énoncé.

Les rayonnements vérifiant les équations de Maxwell et les conditions aux limites précédentes constituent les modes de la cavité.

Q19. Montrer que les fréquences des modes de la cavité s'écrivent sous la forme $\nu_m = m \times \text{FSR}_\nu$ où m est un entier naturel non nul et $\text{FSR}_\nu = \frac{c}{2L}$.

L'acronyme FSR, pour « *Free Spectral Range* » en anglais, est appelé « Intervalle Spectral Libre » en français; la grandeur FSR_ν est l'Intervalle Spectral Libre en fréquence de la cavité. L'entier m est le « numéro de mode ».

II – Cavité avec pertes

Le modèle de la sous-partie précédente ne permet pas d'obtenir un rayonnement sortant de la cavité. On le modifie en remplaçant le miroir M_1 par un miroir très partiellement transparent pour permettre à une partie du rayonnement de sortir effectivement de la cavité ; le miroir M_2 est inchangé (figure 4).

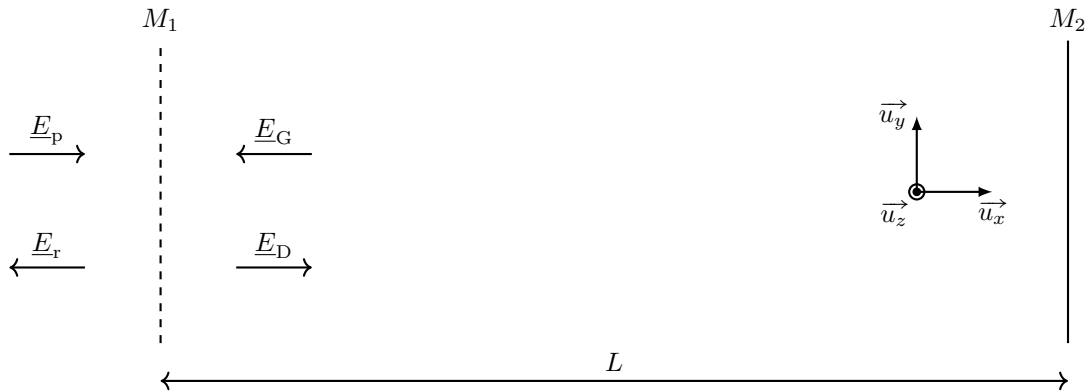


Figure 4 – Schéma d'une cavité laser avec pertes. Les flèches sous les amplitudes complexes des champs électriques indiquent la direction et le sens de propagation des ondes associées.

Le miroir M_1 est maintenant caractérisé par des coefficients de réflexion et de transmission en intensité R et T tels que $R = \frac{I_r}{I_i}$ et $T = \frac{I_t}{I_i}$, où I_i , I_r et I_t sont respectivement les intensités des ondes incidente, réfléchie et transmise. On admet sans démonstration que $R + T = 1$.

Pour caractériser la réflexion et la transmission du miroir M_1 , on peut aussi introduire les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude relatifs à des ondes planes progressives harmoniques : $\underline{r} = \frac{\underline{E}_r}{\underline{E}_i}$ et $\underline{\tau} = \frac{\underline{E}_t}{\underline{E}_i}$, avec $\underline{E}_i$, $\underline{E}_r$ et $\underline{E}_t$ les amplitudes complexes des ondes incidente, réfléchie et transmise au niveau du miroir M_1 .

Le rayonnement d'amplitude complexe $\underline{E}_i$ est issu d'un autre laser, appelé laser de pompe (le processus de pompage est explicité dans la dernière partie du sujet). Pour cette partie, il suffit de savoir que ce rayonnement est à l'origine de l'effet laser qui a lieu dans le milieu amplificateur.

On admet que $\underline{r}$ et $\underline{\tau}$ sont ici réels et tels que $\underline{r} = -\sqrt{R}$ et $\underline{\tau} = \sqrt{T}$. Ces coefficients ne dépendent pas du sens de traversée du miroir.

Les ondes électromagnétiques considérées sont supposées planes progressives harmoniques à l'intérieur et à l'extérieur de la cavité :

- dans la cavité, on note $\underline{E}_D$ et $\underline{E}_G$ les amplitudes complexes des ondes qui se propagent respectivement vers la droite et vers la gauche ;
-   l'extérieur de la cavité, on note $\underline{E}_p$ et $\underline{E}_r$ les amplitudes complexes respectives des ondes incidente et réfléchie sur le miroir M_1 .

On a vu dans la sous-partie précédente sur la cavité sans pertes que seulement certains rayonnements (modes de la cavité) peuvent s'y propager. Il s'agit à présent de déterminer s'il en est de même pour une cavité avec pertes.

Afin d'y parvenir, on va comparer l'intensité lumineuse I_D se propageant vers la droite dans la cavité à l'intensité lumineuse I_p du laser de pompe. L'idée est que plus le rapport $\frac{I_D}{I_p}$ est grand, meilleure est la pénétration du laser pompe dans la cavité, ce qui permet d'optimiser l'effet laser une fois que l'on introduit le milieu amplificateur à l'intérieur de la cavité (voir partie C).

Q20. Proposer une interprétation physique pour la relation $R + T = 1$.

On peut montrer que le champ électrique $\underline{E}_D$ s'écrit :

$$\underline{E}_D = \underline{\tau} \underline{E}_p + \underline{r} \underline{E}_G.$$

Q21. Expliquer l'origine physique de cette relation.

Q22. Exprimer $\underline{E}_G$ en fonction de $\underline{E}_D$, k et L .

Q23. En déduire une expression du rapport $\frac{\underline{E}_D}{\underline{E}_p}$ en fonction de R , k et L .

Q24. Montrer que le rapport des intensités pour les ondes correspondantes en indigage s'écrit alors :

$$\frac{I_D}{I_p} = \frac{g}{1 + \frac{4\sqrt{R}}{(1-\sqrt{R})^2} \sin^2 kL}$$

avec g une constante à exprimer en fonction de R .

On considère pour la suite que $R = 96,0 \%$ (cas à fort coefficient de réflexion en intensité avec $R \gg T$).

Q25. Montrer que le rapport $\frac{I_D}{I_p}$ est toujours quasiment nul, sauf pour certaines valeurs de k à expliciter.

Q26. Représenter graphiquement $\frac{I_D}{I_p}$ en fonction du produit kL .

Q27. Identifier alors les modes de la cavité et les fréquences correspondantes, c'est-à-dire celles qui maximisent le rapport $\frac{I_D}{I_p}$. En déduire l'Intervalle Spectral Libre en fréquence FSR'_ν de cette cavité avec pertes en identifiant les modes de la cavité. Comparer au cas sans pertes (question **Q19**).

Les modes de la cavité avec pertes apparaissent comme des pics de résonance. On note $\Delta\nu_c$ la largeur totale à mi-hauteur d'un pic de résonance de la cavité que l'on suppose négligeable devant l'Intervalle Spectral Libre. On définit la finesse $\mathcal{F}$ de la cavité par la relation $\mathcal{F} = \frac{\text{FSR}'_\nu}{\Delta\nu_c}$.

Q28. Déterminer $\mathcal{F}$ en fonction de R . Faire l'application numérique.

Q29. Préciser un avantage à avoir un laser possédant une très grande finesse vis-à-vis des applications en interférométrie.

Partie C – Milieu amplificateur d'un laser

I – Évolution de populations

On peut modéliser l'ensemble des processus d'interaction lumière-matière qui se déroulent dans le milieu amplificateur de la cavité laser (figure 1) par un réseau de réactions photochimiques d'ordre 1 (figure 5).

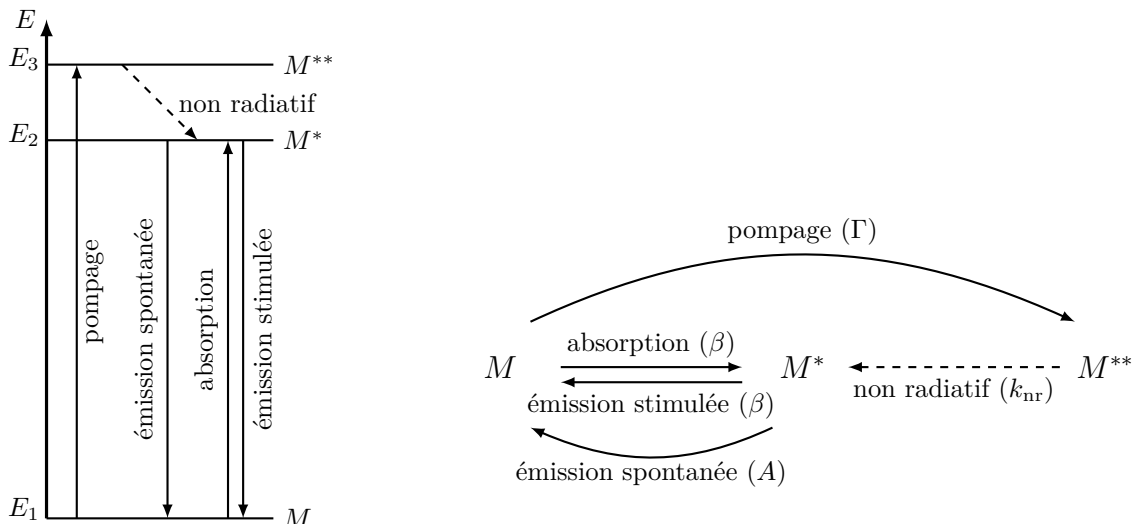


Figure 5 – Gauche : Diagramme des états d'énergie de l'espèce M présente dans le milieu amplificateur et transitions possibles.

Droite : réseau de « réactions chimiques d'ordre 1 » modélisant les processus d'interaction dans le milieu amplificateur avec mention des « constantes de vitesse » A , β , Γ et k_{nr} associées.

On suppose le milieu amplificateur constitué d'une espèce chimique notée M dans son niveau fondamental d'énergie E_1 . Cette espèce peut également se trouver dans un état excité, noté M^* d'énergie E_2 , ou même doublement excité, noté M^{**} d'énergie E_3 .

On note n_1 , n_2 et n_3 les concentrations de l'espèce M respectivement dans les états fondamental, simplement excité et doublement excité; ces concentrations sont appelées « populations » des différents états.

Les différents processus d'interaction ayant lieu dans le milieu amplificateur sont les suivants (figure 5) :

1. *Pompage* : des espèces sont amenées de l'état fondamental dans l'état doublement excité ($M \rightarrow M^{**}$) par une source d'énergie extérieure (lumineuse, électrique, chimique, etc.). On modélise ce processus par une réaction chimique d'ordre 1 de vitesse v_{pomp} et de constante de vitesse Γ .
2. *Désexcitation non radiative* : les espèces doublement excitées accèdent à l'état simplement excité ($M^{**} \rightarrow M^*$) par un processus non radiatif (sans émission de photon), typiquement grâce à des collisions. Ce processus, très rapide, est modélisé par une réaction chimique d'ordre 1 de vitesse v_{nr} de constante de vitesse k_{nr} .
3. *Absorption* : les espèces dans l'état fondamental gagnent le premier état excité ($M \rightarrow M^*$) en absorbant un photon d'énergie $\hbar\omega = E_2 - E_1$. L'absorption est modélisée par une réaction chimique d'ordre 1 de vitesse v_{abs} et de constante de vitesse β .
4. *Émission stimulée* : les espèces simplement excitées regagnent l'état fondamental ($M^* \rightarrow M$) par une émission stimulée de photon. Lorsqu'un photon incident d'énergie $\hbar\omega = E_2 - E_1$ passe dans le milieu amplificateur (ce qui arrive souvent puisque la lumière fait un grand nombre d'allers-retours dans la cavité), la désexcitation ($M^* \rightarrow M$) émet un photon cohérent, c'est-à-dire ayant les mêmes caractéristiques (direction, énergie, phase...) que le photon incident. Ce processus explique comment le faisceau laser est amplifié tout en restant cohérent après avoir subi de nombreux passages. On le modélise par une réaction chimique d'ordre 1 de vitesse v_{stim} et de constante de vitesse β , identique à celle d'absorption.
5. *Émission spontanée* : les espèces simplement excitées regagnent l'état fondamental ($M^* \rightarrow M$) par une émission spontanée de photon d'énergie $\hbar\omega = E_2 - E_1$. Cette émission est aléatoire et isotrope et entre en compétition avec l'émission stimulée car les photons émis sont non cohérents avec ceux du faisceau laser. On modélise ce processus par une réaction chimique d'ordre 1 de vitesse v_{spont} et de constante de vitesse A .

Q30. Exprimer les lois de vitesse relatives aux diverses « réactions chimiques » (*i.e.* les processus d'interaction modélisés ci-dessus) ayant lieu dans le milieu amplificateur.

Q31. Proposer une justification de la relation suivante :

$$\frac{dn_1}{dt} = -\Gamma n_1 + A n_2 + \beta n_2 - \beta n_1.$$

Q32. Obtenir des relations similaires pour $\frac{dn_2}{dt}$ et $\frac{dn_3}{dt}$ en fonction des populations n_1 , n_2 et n_3 et faisant intervenir les constantes de vitesse A , β , Γ et k_{nr} .

Q33. Vérifier que $n_1 + n_2 + n_3$ est une constante. Interpréter ce résultat.

On note $\Delta n = n_2 - n_1$. On suppose désormais, et jusqu'à la fin de cette sous-partie, que le laser fonctionne en régime stationnaire.

Q34. Exprimer Δn en fonction de n_3 et des constantes de vitesse.

On parle d'inversion de population lorsque $\Delta n > 0$.

Q35. Écrire la condition requise sur les constantes de vitesse pour avoir une inversion de population. En donner une interprétation physique.

II – Bilan de puissance électromagnétique dans le milieu amplificateur

On s'intéresse à une approche énergétique simplifiée dans le milieu amplificateur.

Il s'avère que la constante de vitesse β introduite dans le modèle précédent peut être décrite par une loi de proportionnalité avec la densité volumique d'énergie électromagnétique $u_{\text{ém}}(x, t)$ de l'onde : on note $\beta = b u_{\text{ém}}(x, t)$ où b est une constante.

On suppose que le milieu amplificateur est traversé par une onde électromagnétique plane harmonique, polarisée rectilignement selon $\vec{u}_y$ et se propageant à la célérité c selon $+\vec{u}_x$. De plus, la seule composante du vecteur de Poynting instantané, notée $\Pi(x, t)$ et selon $\vec{u}_x$, vérifie $\Pi(x, t) = c u_{\text{ém}}(x, t)$.

On se propose de faire un bilan d'énergie électromagnétique sur un système de section S compris entre les abscisses x et $x + dx$ dans le milieu amplificateur. On rappelle que l'énergie d'un photon de pulsation ω s'écrit $\hbar\omega$.

Q36. Préciser si tous les processus décrits dans la sous-partie précédente contribuent au bilan. Identifier ceux qui résultent respectivement en un gain ou une perte d'énergie pour l'onde laser.

Q37. Montrer alors que le bilan d'énergie conduit à la relation

$$\frac{\partial \Pi(x, t)}{\partial x} + \frac{1}{c} \frac{\partial \Pi(x, t)}{\partial t} = \gamma(\omega) \Pi(x, t) - p(\omega)$$

où $\gamma(\omega)$ et $p(\omega)$ sont à expliciter en fonction de A , b , n_1 , n_2 , c et $\hbar\omega$.

On considère la condition $p(\omega) \ll \gamma(\omega) \Pi(x, t)$ réalisée.

Q38. Commenter cette condition au regard de la nature de la lumière que l'on souhaite obtenir avec un laser.

On se place à présent en régime stationnaire.

Q39. Déterminer la solution $\Pi(x)$ de l'équation différentielle vérifiée par la composante du vecteur de Poynting en posant $\Pi_0 = \Pi(x = 0)$.

Q40. Interpréter physiquement le terme $\gamma(\omega)$ et discuter son signe en fonction de celui de Δn . Faire le lien avec la condition donnée à la question **Q35**.

III – Considérations expérimentales pour un laser à colorant compact

Cette sous-partie concerne un type de laser appelé laser à colorant. Dans un tel laser, le milieu amplificateur est un colorant qui présente des bandes d'absorption dans son spectre d'absorption : elles s'interprètent en s'appuyant sur un schéma analogue à celui de la figure 5 dans lequel chaque niveau est plutôt un grand nombre de niveaux très proches ; cette complexification provient de la structure vibrationnelle des niveaux d'énergie des grosses molécules de colorant.

Lahoz *et al.* [2] ont enregistré un spectre d'émission laser (figure 6) issu d'un laser à colorant très particulier car très compact : sa cavité optique est linéaire de longueur L infra-millimétrique et est totalement remplie d'un colorant qui est une solution d'éthanol contenant du « Bleu de Nil A ». Cette solution a une bande d'absorption entre 550 et 620 nm environ et un indice optique pratiquement égal à celui du solvant éthanol pur à 20 °C : $n = 1,3587$.

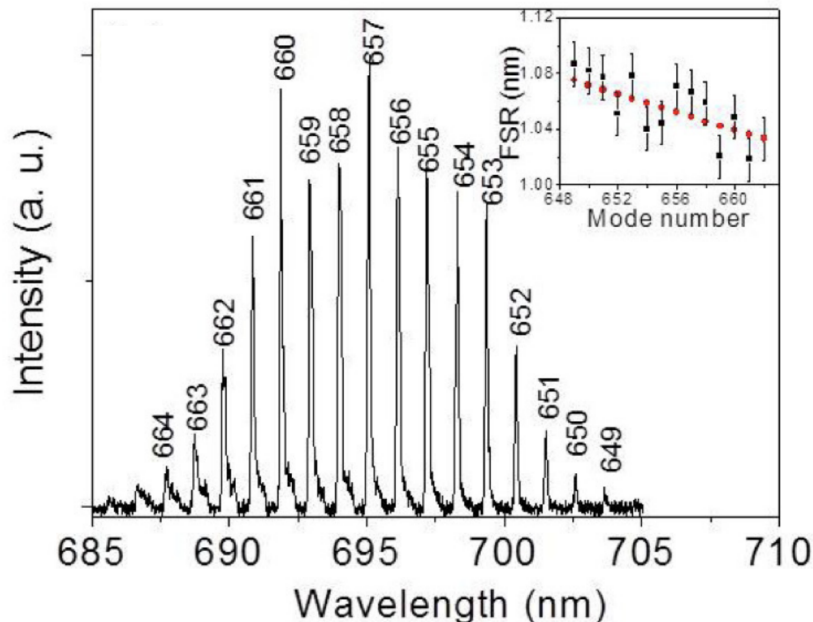


Figure 6 – Spectre d'émission laser expérimental de Lahoz *et al.* [2] en longueur d'onde.

L'intensité est en unité arbitraire. Les différents modes du rayonnement sont précisés par les numéros de mode portés au-dessus des pics correspondants. L'insert représente l'Intervalle Spectral Libre en longueur d'onde (FSR_λ) en fonction du numéro de mode.

Q41. Justifier le terme « Bleu » présent dans le nom du colorant. Préciser la couleur de l'émission laser.

L'article de Lahoz *et al.* définit un Intervalle Spectral Libre *exprimé en longueur d'onde*, noté FSR_λ , et donne la relation

$$\text{FSR}_\lambda = \frac{\lambda^2}{2nL}.$$

Q42. En raisonnant par analogie avec l'Intervalle Spectral Libre en fréquence FSR_ν introduit à la question **Q19**, justifier la formule proposée par l'article.

Q43. Estimer la longueur de cavité L .

La largeur des pics de la figure 6 est d'environ $\Delta\lambda_c = 0,1 \text{ nm}$. La finesse est toujours définie par rapport à la fréquence, de façon analogue au texte du paragraphe qui précède la question **Q28** : $\mathcal{F} = \frac{\text{FSR}_\nu}{\Delta\nu_c}$.

Q44. Montrer que la finesse peut également s'écrire :

$$\mathcal{F} = \frac{\text{FSR}_\lambda}{\Delta\lambda_c}.$$

En déduire, un ordre de grandeur de la finesse de la cavité utilisée dans l'article de Lahoz *et al.*

Le titre de l'article fait référence à une sonde chimique et de température (« *temperature and chemical sensor* »).

Q45. Préciser le paramètre de l'expérience qui est sensible à la température et à la composition chimique.

Un laser à colorant plus traditionnel en laboratoire que celui de Lahoz *et al.* comporte une cavité dont la longueur est de l'ordre du mètre.

Q46. Représenter, justifications à l'appui, l'allure d'un spectre d'émission laser pour un tel laser à colorant traditionnel en supposant les autres paramètres du système (miroirs, colorant, etc.) inchangés. Commenter.

Données et formulaire

Notations

j représente l'unité imaginaire telle que $j^2 = -1$.

On note $\vec{u}_x$, $\vec{u}_y$ et $\vec{u}_z$ les vecteurs unitaires pour une base cartésienne (système de coordonnées x , y et z).

Données numériques

Constante de Planck $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Constante de Planck réduite $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Célérité de la lumière dans le vide $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

« Conversion » de cm^{-1} à J

Il est d'usage en spectroscopie d'utiliser le cm^{-1} comme unité d'énergie. En réalité, l'unité fait référence au nombre d'onde σ associé au rayonnement, mais qui est lié à l'énergie E des photons du rayonnement en question par la formule $E = h c \sigma$ (combinaison de la formule $\nu = c \sigma$ de la fréquence du rayonnement et de la formule de Planck $E = h \nu$). On en déduit que 1 cm^{-1} correspond à $100 h c \approx 1,9863 \times 10^{-23} \text{ J}$.

Quelques propriétés atomiques

Élément	Masse	Abondance naturelle
^1H	$m_{\text{H}} \approx 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$	99,985 %
^{35}Cl	$m_{^{35}\text{Cl}} \approx 35 m_{\text{H}}$	76 %
^{37}Cl	$m_{^{37}\text{Cl}} \approx 37 m_{\text{H}}$	24 %

Formulaire

- Pour un champ vectoriel $\vec{v}$:

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}} \vec{v}) = \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div} \vec{v}) - \Delta \vec{v}.$$

- Relation de passage pour le champ électrique entre un milieu 1 et un milieu 2 :

$$\vec{E}(M_2, t) - \vec{E}(M_1, t) = \frac{\sigma(M, t)}{\epsilon_0} \vec{n}_{12}.$$

Le point M_1 (respectivement M_2) est dans le milieu 1 (respectivement 2) et est infiniment proche du point M sur l'interface de séparation des milieux ; $\sigma(M, t)$ est la densité surfacique de charge en ce point et le vecteur $\vec{n}_{12}$ est unitaire et normal à l'interface au même point (orienté du milieu 1 vers le milieu 2).

Références

- [1] Duke, *chem.libretexts.org*. URL : https://chem.libretexts.org/Courses/Duke_University/CHEM_310L%3A_Physical_Chemistry_I_Laboratory/CHEM310L_-_Physical_Chemistry_I_Lab_Manual/09%3A_Under_Construction/9.11%3ARotation-Vibration_Spectrum_of_HCl_AND_DCl_Vibrational_Spectrum_of_SO2/9.11.04%3A_Part_I_-_FTIR_spectrum_of_a_mixture_of_HCl_and_DCl_gas.
- [2] F. LAHOZ et al. « Portable IR dye laser optofluidic microresonator as a temperature and chemical sensor ». In : *Opt. Express* 24.13 (juin 2016), p. 14383-14392. DOI : 10.1364/OE.24.014383. URL : <https://opg.optica.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-24-13-14383>.