

Oscillateur harmonique à un degré de liberté

Modélisation classique et modélisation quantique

Objectif : Modéliser les modes de vibrations libres d'une molécule diatomique.

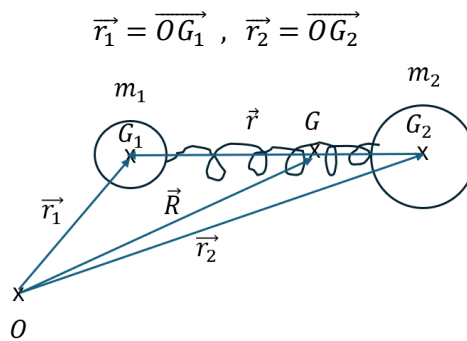
1. Modélisation classique :

On considère un système formé de deux masses ponctuelles m_1 et m_2 reliées par un ressort de raideur k et de longueur à vide L_0 .

Lorsque le ressort a une longueur L , les masses des vitesses en norme v_1 et v_2 , l'énergie mécanique du système est :

$$E = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 + \frac{1}{2} k (L - L_0)^2$$

Décrivons cette énergie à l'aide des degrés de liberté des masses de centre de gravité G_1 et G_2 en posant :



Alors :

$$E = \frac{1}{2} m_1 \dot{\vec{r}}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\vec{r}}_2^2 + \frac{1}{2} k (\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\| - L_0)^2$$

Il est alors plus utile de faire un changement de coordonnées en faisant intervenir le centre de gravité G et en posant :

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2, \quad \vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}$$

On peut exprimer $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ en résolvant le système :

$$\begin{cases} m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2 = (m_1 + m_2) \vec{R} \\ \vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{r} \end{cases}$$

Ce qui conduit à :

$$\begin{cases} \vec{r}_1 = \vec{R} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{r} \\ \vec{r}_2 = \vec{R} - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{r} \end{cases}$$

L'énergie devient :

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} m_1 \left(\dot{\vec{R}}^2 + 2 \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{R}} + \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \dot{\vec{r}}^2 \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} m_2 \left(\dot{\vec{R}}^2 - 2 \frac{m_1}{m_1 + m_2} \dot{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{R}} + \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 \dot{\vec{r}}^2 \right) + \frac{1}{2} k (\|\vec{r}\| - L_0)^2 \\ E &= \frac{1}{2} (m_1 + m_2) \dot{\vec{R}}^2 + \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \dot{\vec{r}}^2 + \frac{1}{2} k (\|\vec{r}\| - L_0)^2 \end{aligned}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} M \dot{\vec{R}}^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{\vec{r}}^2 + \frac{1}{2} k (\|\vec{r}\| - L_0)^2 \\ &\quad \text{où} \\ M &= m_1 + m_2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \end{aligned}$$

Le premier terme d'énergie cinétique est une énergie cinétique de translation, le second est une énergie cinétique de vibration et le troisième l'énergie potentielle associée à la force d'interaction.

Cas particulier : centre de gravité immobile et mouvement des masses se faisant sur un axe $(O, \vec{l})$. On pose alors : $\vec{r} = r \vec{l}$, $\vec{R} = R \vec{l}$, $\vec{r}_0 = r_0 \vec{l}$ correspondant à l'état de ressort détendu

L'énergie devient :

$$E = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2} k (r - r_0)^2$$

On pose alors :

$$x = r - r_0$$

Et on obtient :

$$E = \frac{1}{2} \mu \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k x^2$$

Equation des oscillations libres :

En l'absence de forces extérieures, l'énergie mécanique du système se conserve. La dérivée de son expression par rapport au temps est donc nulle :

$$\mu \dot{x} \ddot{x} + k x \dot{x} = 0$$

Ainsi en simplifiant par $\dot{x}$:

$$\mu \ddot{x} + k x = 0$$

$$\ddot{x} = -\frac{k}{\mu} x$$

En posant :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

La solution générale est de la forme :

$$x = A \cos(\omega t + \varphi)$$

L'énergie se réécrit alors avec la pulsation propre :

$$E = \frac{1}{2} \mu \dot{x}^2 + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2$$

Dans le modèle classique, l'énergie peut prendre un ensemble de valeurs continues depuis 0.

Le modèle quantique va permettre alors de faire apparaître une quantification des énergies.

2. Modélisation quantique :

On définit par analogie (ou en dérivant le Lagrangien $L = \frac{1}{2} \mu \dot{x}^2 - \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2$ par rapport à $\dot{x}$) une quantité de mouvement par $p_x = \mu \dot{x}$.

L'énergie se réécrit :

$$E = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2$$

On définit alors l'opérateur hamiltonien par :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 \hat{x}^2$$

Où $\hat{x}$ et $\hat{p}_x$ sont deux opérateurs définis sur des fonctions $\psi(x, t)$ par

$$\hat{x} \psi = x \psi, \quad \hat{x}^2 \psi = x^2 \psi, \quad \hat{p}_x \psi = i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad \hat{p}_x^2 \psi = \hat{p}_x \hat{p}_x \psi = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

Pour déterminer les niveaux d'énergies possibles, il faut chercher des solutions ψ vérifiant l'équation de Schrödinger des états stationnaires :

$$\hat{H} \psi = i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E \psi$$

La résolution de la seconde équation donne la forme générale :

$$\psi(x, t) = \varphi(x) e^{-i \frac{E}{\hbar} t}$$

Reportée dans la première, après simplification du facteur exponentiel, on obtient :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \varphi = E \varphi$$

On peut introduire , en conservant les notations, les opérateurs :

$$\hat{x} \varphi = x \varphi, \quad \hat{x}^2 = x^2 \varphi, \quad \hat{p}_x \varphi = -i \hbar \frac{d\varphi}{dx}, \quad \hat{p}_x^2 \varphi = \hat{p}_x \hat{p}_x \varphi = -\hbar^2 \frac{d^2\varphi}{dx^2}$$

Le problème à résoudre se résume à déterminer les valeurs propres de l'opérateur hamiltonien :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 \hat{x}^2$$

Résolution :

L'expression de l'opérateur suggère une factorisation, l'objectif étant de transformer cet opérateur différentiel du second ordre en produit (composée) de deux opérateurs du premier ordre.

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \mu \omega^2 \hat{x}^2 + \frac{\hat{p}_x^2}{2\mu} = \frac{1}{2} \mu \omega^2 \left(\hat{x}^2 - \left(\frac{i \hat{p}_x}{\mu \omega} \right)^2 \right)$$

On est donc naturellement conduit à rechercher une factorisation du type $\hat{a}^2 - \hat{b}^2$ sauf qu'on est en présence d'opérateurs qui, comme des matrices, ne commutent pas nécessairement. Voyons cependant comment adapter la factorisation :

$$(\hat{a} - \hat{b})(\hat{a} + \hat{b}) = \hat{a}\hat{a} + \hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a} - \hat{b}\hat{b} = \hat{a}^2 - \hat{b}^2 + \hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a}$$

Soit , en notant : $[\hat{a}, \hat{b}] = \hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a}$ appelé commutant de $\hat{a}$ et $\hat{b}$:

$$\hat{a}^2 - \hat{b}^2 = (\hat{a} - \hat{b})(\hat{a} + \hat{b}) - [\hat{a}, \hat{b}]$$

Il nous faut donc calculer le commutant :

$$\left[\hat{x}, \frac{i \hat{p}_x}{\mu \omega} \right] = \frac{i}{\mu \omega} [\hat{x}, \hat{p}_x]$$

Commençons par calculer :

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}_x] \varphi &= \hat{x} \hat{p}_x \varphi - \hat{p}_x \hat{x} \varphi = x \left(-i \hbar \frac{d\varphi}{dx} \right) + i \hbar \frac{d(x \varphi)}{dx} = -x i \hbar \frac{d\varphi}{dx} + i \hbar \varphi + i \hbar x \frac{d\varphi}{dx} \\ &= -i \hbar \varphi \end{aligned}$$

Donc :

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i \hbar$$

Et :

$$\left[\hat{x}, \frac{i \hat{p}_x}{\mu \omega} \right] = \frac{i}{\mu \omega} (i \hbar) = -\frac{\hbar}{\mu \omega}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \frac{1}{2} \mu \omega^2 \left(\left(\hat{x} - \frac{i \hat{p}_x}{\mu \omega} \right) \left(\hat{x} + \frac{i \hat{p}_x}{\mu \omega} \right) + \frac{\hbar}{\mu \omega} \right) \\
&= \frac{1}{2} \mu \omega^2 \left(\hat{x} - \frac{i \hat{p}_x}{\mu \omega} \right) \left(\hat{x} + \frac{i \hat{p}_x}{\mu \omega} \right) + \frac{1}{2} \hbar \omega \\
&= \hbar \omega \left(\frac{\mu \omega}{2 \hbar} \left(\hat{x} - \frac{i \hat{p}_x}{\mu \omega} \right) \left(\hat{x} + \frac{i \hat{p}_x}{\mu \omega} \right) + \frac{1}{2} \right)
\end{aligned}$$

On est alors amené à introduire un nouvel opérateur :

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{\mu \omega}{2 \hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i \hat{p}_x}{\mu \omega} \right)$$

Dont l'opérateur adjoint est :

$$\hat{a}^* = \sqrt{\frac{\mu \omega}{2 \hbar}} \left(\hat{x} - \frac{i \hat{p}_x}{\mu \omega} \right)$$

On définit l'opérateur nombre :

$$\hat{N} = \hat{a}^* \hat{a}$$

Alors l'opérateur hamiltonien devient :

$$\hat{H} = \hbar \omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right)$$

Le problème physique est maintenant entièrement ramené à l'étude de l'opérateur nombre $\hat{N}$. Les niveaux d'énergie de l'oscillateur seront directement déduits des valeurs propres de cet opérateur.

Propriétés de l'opérateur $\hat{N}$:

L'opérateur $\hat{N}$ est hermitien et positif :

Preuve :

$$\hat{N}^* = (\hat{a}^* \hat{a})^* = \hat{a}^* (\hat{a}^*)^* = \hat{a}^* \hat{a} = \hat{N}$$

Pour toute fonction ψ : $(\psi | \hat{N} \psi) = (\psi | \hat{a}^* \hat{a} \psi) = (\hat{a} \psi | \hat{a} \psi) = \|\hat{a} \psi\|^2 \geq 0$

Ses valeurs propres sont donc réelles :

Preuve :

Soit ψ un vecteur propre non nul associé à une valeur propre λ de $\hat{N}$, alors :

$$\hat{N} \psi = \lambda \psi$$

Comme $\hat{N}$ est hermitien :

$$(\psi | \hat{N} \psi) = (\hat{N} \psi | \psi)$$

$$(\psi | \lambda \psi) = (\lambda \psi | \psi)$$

$$\lambda (\psi | \psi) = \bar{\lambda} (\psi | \psi)$$

Or $(\psi | \psi) = \|\psi\|^2 \neq 0$ donc :

$$\lambda = \bar{\lambda}$$

Et ainsi $\lambda \in \mathbb{R}$.

Ses valeurs propres sont positives ou nulles :

Preuve :

$$(\psi | \hat{N} \psi) = \lambda \|\psi\|^2$$

Donc :

$$\lambda \geq 0$$

Ses valeurs propres sont entières :

Preuve :

Préliminaire : $[\hat{a}, \hat{a}^*] = 1$

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^*] &= \hat{a} \hat{a}^* - \hat{a}^* \hat{a} = \frac{\mu \omega}{2 \hbar} \left(\left(\hat{x} + \frac{i \hat{p}_x}{\mu \omega} \right) \left(\hat{x} - \frac{i \hat{p}_x}{\mu \omega} \right) - \left(\hat{x} - \frac{i \hat{p}_x}{\mu \omega} \right) \left(\hat{x} + \frac{i \hat{p}_x}{\mu \omega} \right) \right) \\ &= \frac{\mu \omega}{2 \hbar} \left(-\frac{2 i}{\mu \omega} [\hat{x}, \hat{p}_x] \right) = -\frac{i}{2 \hbar} i \hbar = 1 \end{aligned}$$

Suite : Soit ψ vecteur propre non nul associé à λ , alors :

$$\hat{N} \psi = \lambda \psi$$

Donc :

$$\hat{N} \hat{a} \psi = \hat{a}^* \hat{a} \hat{a} \psi = (\hat{a} \hat{a}^* - 1) \hat{a} \psi = \hat{a} \hat{a}^* \hat{a} \psi - \hat{a} \psi = \hat{a} \hat{N} \psi - \hat{a} \psi = \hat{a} \lambda \psi - \hat{a} \psi$$

Ainsi :

$$\hat{N} \hat{a} \psi = (\lambda - 1) \hat{a} \psi$$

Distinguons deux cas :

1^{er} cas : $\lambda = 0$ et cette valeur propre est bien entière

2^{ème} cas : $\lambda \neq 0$

On a alors :

$$(\psi | \hat{N} \psi) = \lambda \|\psi\|^2 > 0$$

Donc :

$$(\psi | \hat{a}^* \hat{a} \psi) > 0$$

$$(\hat{a} \psi | \hat{a} \psi) > 0$$

$$\|\hat{a} \psi\|^2 > 0$$

Donc $\hat{a} \psi \neq 0$ et $\lambda - 1$ est valeur propre associée.

Supposons par l'absurde que λ ne soit pas un entier strictement positif, alors, pour tout entier naturel n , $\lambda - n$ ne serait pas nul et serait donc valeur propre de $\hat{N}$ par une récurrence triviale. Or il existe un entier n tel que $\lambda - n < 0$. $\hat{N}$ aurait ainsi une valeur propre strictement négative, ce qui est absurde.

Donc λ est un entier naturel strictement positif.

Conclusion de l'étude sur l'opérateur $\hat{N}$

Les valeurs propres de $\hat{N}$ sont les entiers naturels et, en utilisant les notations de Fermi, si ψ_n est un vecteur propre associé à la valeur propre $n > 0$ alors :

$$\begin{aligned}\hat{N} \psi_n &= n \psi_n \\ \hat{N} \hat{a} \psi_n &= (n - 1) \hat{a} \psi_n \\ \hat{N} \hat{a}^2 \psi_n &= (n - 2) \hat{a}^2 \psi_n \\ &\vdots \\ \hat{N} \hat{a}^{n-1} \psi_n &= 1 \hat{a}^{n-1} \psi_n\end{aligned}$$

Et en posant $\psi_0 = \hat{a}^n \psi_n$:

$$\hat{N} \psi_0 = 0$$

On montre de façon analogue :

$$\hat{N} \hat{a}^* \psi_n = (n + 1) \hat{a}^* \psi_n$$

On qualifie ainsi $\hat{a}$ opérateur d'annihilation et $\hat{a}^*$ opérateur de création

Conclusion de l'étude sur l'oscillateur harmonique quantique à un degré de liberté :

Les valeurs propres de $\hat{H}$ qui sont les niveaux d'énergie vibratoire de l'oscillateur harmonique quantique à un degré de liberté sont :

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n \in \mathbb{N}$$

Ces niveaux sont non dégénérés, ce qui signifie que les sous-espaces propres associés sont de dimension 1.

Preuve du caractère non dégénéré :

Soit E_n une valeur propre de $\hat{H}$ associée à deux vecteurs propres non nuls ψ_n et φ_n alors :

$$\hbar \omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) \psi_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \psi_n, \quad \hbar \omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) \varphi_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \varphi_n$$

Donc :

$$\hat{N} \psi_n = n \psi_n, \quad \hat{N} \varphi_n = n \varphi_n$$

ψ_n et φ_n sont donc deux vecteurs propres associés à la même valeur propre n de $\hat{N}$.

Nous avons alors vu précédemment que :

$$\hat{N} \hat{a}^n \psi_n = \hat{N} \hat{a}^n \varphi_n = 0$$

Donc $\hat{a}^n \psi_n$ et $\hat{a}^n \varphi_n$ sont dans le noyau de $\hat{N}$.

Détermination du noyau de $\hat{N}$:

Soit χ dans le noyau de $\hat{N}$ alors :

$$\hat{a}^* \hat{a} \chi = 0$$

Donc :

$$(\chi | \hat{a}^* \hat{a} \chi) = 0$$

$$\|\hat{a} \chi\|^2 = 0$$

Finalement :

$$\hat{a} \chi = 0$$

Donc :

$$\sqrt{\frac{\mu \omega}{2 \hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i \hat{p}_x}{\mu \omega} \right) \chi = 0$$

$$x \chi + \frac{\hbar}{\mu \omega} \frac{d \chi}{dx} = 0$$

$$\chi = A e^{-\frac{\mu \omega}{2 \hbar} x^2}$$

Or 0 étant valeur propre, ce noyau n'est pas réduit au vecteur nul, il est donc de dimension 1 engendré par la fonction $x \rightarrow e^{-\frac{\mu \omega}{2 \hbar} x^2}$.

Suite : On en déduit que $\hat{a}^n \psi_n$ et $\hat{a}^n \varphi_n$ sont liés, par exemple, $\hat{a}^n \psi_n = c \hat{a}^n \varphi_n$.

Soit, en posant : $\chi_n = \psi_n - c \varphi_n$, vecteur propre de $\hat{N}$ associé à n :

$$\hat{a}^n \chi_n = 0$$

Notons alors un résultat préliminaire :

$$(\chi_n | \hat{N} \chi_n) = \|\hat{a} \chi_n\|^2 = n \|\chi_n\|^2$$

$$(\hat{a} \chi_n | \hat{N} \hat{a} \chi_n) = \|\hat{a}^2 \chi_n\|^2 = (n-1) \|\hat{a} \chi_n\|^2 = (n-1) n \|\chi_n\|^2$$

$$(\hat{a}^2 \chi_n | \hat{N} \hat{a}^2 \chi_n) = \|\hat{a}^3 \chi_n\|^2 = (n-2) \|\hat{a}^2 \chi_n\|^2 = (n-2)(n-1) n \|\chi_n\|^2$$

Par récurrence descendante :

$$(\hat{a}^{n-1} \chi_n | \hat{N} \hat{a}^{n-1} \chi_n) = \|\hat{a}^n \chi_n\|^2 = 1 \|\hat{a}^{n-1} \chi_n\|^2 = 1 \times \dots \times (n-2)(n-1) n \|\chi_n\|^2$$

Ainsi :

$$\|\hat{a}^n \chi_n\|^2 = n! \|\chi_n\|^2$$

Et donc $\|\chi_n\|^2 = 0$ et $\chi_n = 0$. Ainsi :

$$\psi_n = c \varphi_n$$

Les sous espaces propres de $\hat{H}$ qui sont les mêmes que ceux de $\hat{N}$ sont donc de dimension 1

Complément :

**Les sous espaces propres de $\hat{H}$ peuvent se décrire à partir d'un vecteur propre non nul ψ_0 du noyau de $\hat{N}$ ou bien du sous espace propre de $\hat{H}$ associé à la valeur propre $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$ ainsi :
Les fonctions propres de $\hat{H}$ associées à l'énergie E_n sont les fonctions engendrées par :**

$$\psi_n = \hat{a}^{*n} \psi_0$$

(On note que ψ_n ainsi définie n'est pas nulle car $\hat{a}^{*n}$ est injectif (contrairement à $\hat{a}^n$)

Preuve de l'injectivité de $\hat{a}^{*n}$:

On commence par prouver que $\hat{a}$ est injectif en utilisant :

$$\hat{a} \hat{a}^* = \hat{a}^* \hat{a} + 1 = \hat{N} + 1$$

Soit alors ψ dans le noyau de $\hat{a}^*$ alors $\hat{a}^* \psi = 0$ donc $(\psi | \hat{a} \hat{a}^* \psi) = \|\hat{a}^* \psi\|^2 = 0$. Ainsi :

$$(\psi | (\hat{N} + 1) \psi) = 0$$

$$(\psi | \psi) + (\psi | \hat{N} \psi) = 0$$

$$\|\psi\|^2 + \|\hat{a} \psi\|^2 = 0$$

Donc :

$$\|\psi\|^2 = 0 \text{ et } \psi = 0$$

Le noyau de $\hat{a}^*$ est donc réduit à la fonction nulle et donc $\hat{a}^*$ est injectif.

Suite : La composée d'opérateur injectif étant un opérateur injectif, on en déduit que $\hat{a}^{*n}$ est injectif.

Notons que $\hat{a}$ ne l'est pas car $\hat{a} \psi_0 = 0$.

Conclusion physique sur l'oscillateur harmonique quantique à un degré de liberté :

Les niveaux d'énergie de cet oscillateur sont quantifiés. Les niveaux successifs sont séparés par le quantum d'énergie $\hbar \omega$ à partir d'un niveau fondamental (énergie de point zéro)

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega.$$

Cette énergie minimale ne peut jamais être nulle : même dans son état fondamental, l'oscillateur conserve une énergie résiduelle imposée par la mécanique quantique. Cette propriété est en accord avec le principe d'incertitude de Heisenberg qui interdit qu'une particule possède simultanément une position et une quantité de mouvement parfaitement déterminées.

Contrairement au modèle classique, une molécule ne peut donc jamais être complètement immobile : même à la température de 0 K, les noyaux continuent à vibrer autour de leur position d'équilibre.

Exemple :

Pour la molécule CO, les niveaux vibratoires sont espacés d'environ 0,27 eV et l'énergie du point zéro vaut environ 0,13 eV.

L'oscillateur harmonique quantique constitue l'un des modèles fondamentaux de la physique moderne. Au-delà de la vibration d'une molécule diatomique, il intervient dans la description des vibrations des solides (phonons), du rayonnement électromagnétique (photons).

L'importance de ce modèle tient au fait que, au voisinage d'une position d'équilibre stable, pratiquement tout système mécanique ou moléculaire peut être assimilé, au premier ordre, à un oscillateur harmonique.