

TD11 : Oscillateur anharmonique

L'objectif de ce TD est de se familiariser avec la théorie des perturbations stationnaires. La théorie des perturbations va nous permettre d'étudier un oscillateur non harmonique et donc de décrire avec plus de sens physique les vibrations moléculaires.

1 Oscillateur Harmonique

Dans cette section, après un rappel du cours, nous allons étudier la perturbation du potentiel harmonique pour une molécule diatomique par deux méthodes différentes.

1.1 Oscillateur harmonique non perturbé

On se place dans le cas de l'approximation harmonique (rappel du cours).

$$V(x) = V_0 \left(\frac{x}{\alpha} \right)^2 \quad (1)$$

1. Préciser l'Hamiltonien \hat{H}^0 ainsi que ses valeurs propres E^0 et la fréquence de vibration ω .

Solution

L'hamiltonien s'écrit :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + m\omega^2 \frac{x^2}{2} \quad (2)$$

où $m\omega^2 = 2V_0/\alpha^2$ et m est la masse réduite des deux atomes de la molécule.

D'après le cours, les valeurs propres de l'énergie sont égales à $E_n^0 = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ où n est un entier positif ou nul. L'énergie de l'état fondamental en particulier est égale à

$$E_0^0 = \frac{1}{2}\hbar\omega = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{2V_0}{m\alpha^2}} \quad (3)$$

2. Rappeler les expressions des opérateurs \hat{a} , \hat{a}^\dagger et \hat{N} ainsi que le résultat de leurs actions sur les vecteurs propres de \hat{H}^0 .

Solution

On note $|n\rangle$ ($n=0, 1 \dots$) les vecteurs propres (normés à 1) de H_0 . L'opérateur annihilation s'écrit

$$a = \frac{1}{2} \left(\frac{x}{\sigma_x^0} + i \frac{p}{\sigma_p^0} \right) \quad (4)$$

et l'opérateur création s'écrit

$$a^\dagger = \frac{1}{2} \left(\frac{x}{\sigma_x^0} - i \frac{p}{\sigma_p^0} \right) \quad (5)$$

où $\sigma_x^0 = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$ et $\sigma_p^0 = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}$ sont les écarts quadratiques moyens de x et p calculés pour l'état fondamental. On a ainsi : $a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$ et $a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$. $|n\rangle$ est aussi vecteur propre de l'opérateur $N = a^\dagger a$, et $H_0 = (N + 1/2)\hbar\omega$.

1.2 Oscillateur harmonique avec une perturbation harmonique : résolution directe

Nous allons maintenant étudier la perturbation de ce potentiel harmonique par un autre petit potentiel harmonique $W = \frac{1}{2}\epsilon m\omega^2 x^2$ (ϵ faible devant 1). Le nouveau système est donc toujours harmonique.

1. Écrire son Hamiltonien $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{W}$.

Solution

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + m\omega^2 \frac{x^2}{2} (1 + \epsilon).$$

2. Utiliser le résultat précédent pour calculer les valeurs propres E_n de \hat{H} en fonction de ϵ .

Solution

Le potentiel est harmonique et s'écrit :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + m\omega_\epsilon^2 \frac{x^2}{2} \quad (6)$$

avec $\omega_\epsilon^2 = \omega^2(1 + \epsilon)$

Soit :

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})\sqrt{1 + \epsilon}. \quad (7)$$

3. En déduire un développement limité des valeurs propres de \hat{H} en ϵ jusqu'à l'ordre 2.

Solution

Un simple développement limité donne :

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})(1 + \frac{\epsilon}{2} - \frac{\epsilon^2}{8} + \dots) \quad (8)$$

1.3 Oscillateur harmonique avec une perturbation harmonique : résolution perturbative

Nous allons utiliser la théorie des perturbations stationnaires pour calculer les valeurs propres du système perturbé et retrouver l'expression précédente.

1. Dans un premier temps, écrire la formule générale du cours pour les valeurs propres d'un système perturbé au premier ordre $E_n^{(1)}$ et au second ordre $E_n^{(2)}$.

Solution

Formule du cours :

$$E_n = E_n^0 + \langle n|W|n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n'|W|n \rangle|^2}{E_n^0 - E_{n'}^0} + \dots \quad (9)$$

2. Calculer \hat{W} en fonction des opérateurs création et annihilation.

Solution

$$W = \frac{m\omega^2}{2}\epsilon [\sigma_x^0(a + a^\dagger)]^2 = \frac{\hbar\omega}{4}\epsilon [(a + a^\dagger)]^2 = \frac{\hbar\omega\epsilon}{4} [a^2 + a^{\dagger 2} + 2a^\dagger a + 1] \quad (10)$$

On a utilisé la relation d'anticommutation de a et a^\dagger ($aa^\dagger = a^\dagger a + 1$).

3. Calculer pour une valeur donnée de n , les éléments de matrices qui interviennent dans l'expression précédente.

Solution

Dans le développement perturbatif des valeurs propres jusqu'au deuxième ordre, les seuls éléments de matrices non nuls sont donc $\langle n|W|n \rangle = \frac{1}{2}\epsilon(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, $\langle n+2|W|n \rangle = \frac{1}{4}\epsilon\sqrt{(n+1)(n+2)}\hbar\omega$ et $\langle n-2|W|n \rangle = \frac{1}{4}\epsilon\sqrt{n(n-1)}\hbar\omega$.

Une manière équivalente d'arriver au résultat est d'utiliser $x|n \rangle = \sigma_x^0(\sqrt{n}|n-1 \rangle + \sqrt{n+1}|n+1 \rangle)$ et $x^2|n \rangle = (\sigma_x^0)^2(\sqrt{n}\sqrt{n-1}|n-2 \rangle + (2n+1)|n \rangle + \sqrt{n+1}\sqrt{n+2}|n+2 \rangle)$.

4. En déduire l'énergie du système perturbé jusqu'au second ordre en ϵ . Comparer à l'expression obtenue précédemment (question 1.2-3)

Solution

On peut introduire les résultats précédents dans la formule du cours : On obtient alors, tous calculs faits :

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})(1 + \frac{\epsilon}{2} - \frac{\epsilon^2}{8} + \dots) \quad (11)$$

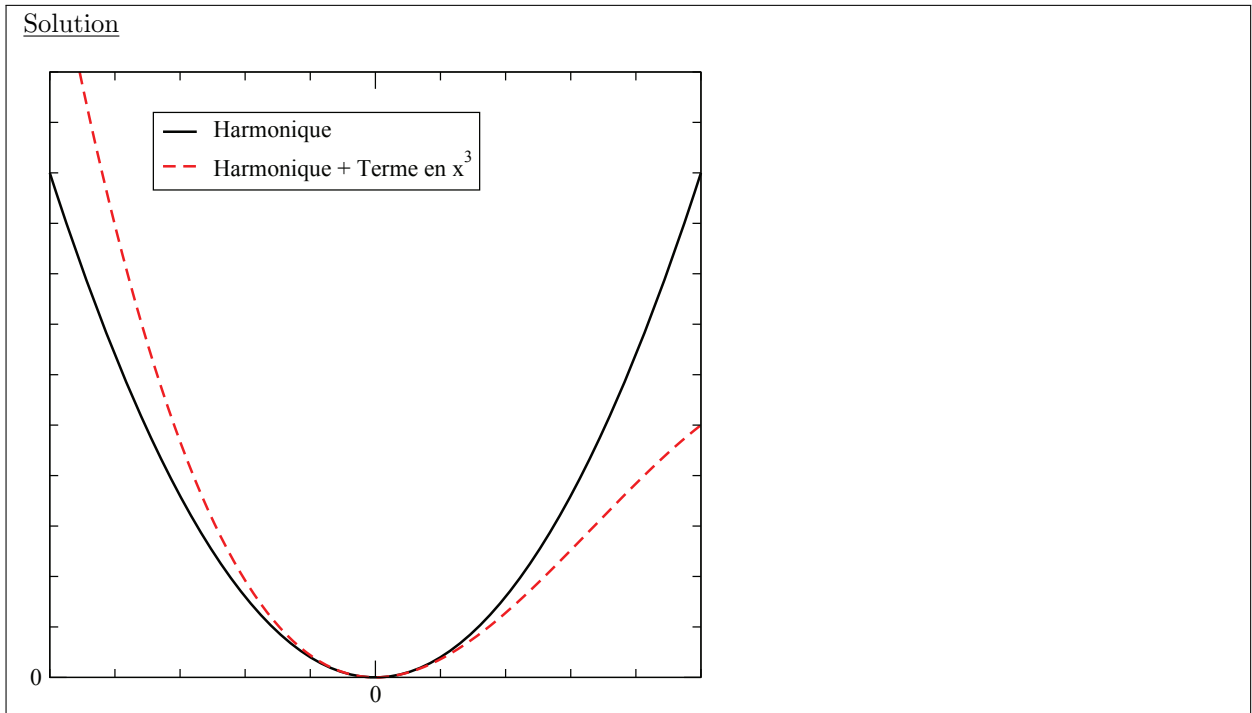
Le même résultat que par l'approche directe.

2 Oscillateur non Harmonique : terme en x^3

Dans cette section nous allons appliquer la méthode des perturbations à un terme en x^3 afin de décrire un potentiel anharmonique. La perturbation est donc ici :

$$W = \frac{1}{2^{3/2}} \epsilon \hbar \omega (x/\sigma_x^0)^3 \quad (12)$$

1. Tracer la variation du potentiel total en fonction de x avec $\epsilon < 0$ ainsi que la forme du potentiel en x^3 .



2. Quels sont les changements qualitatifs (introduits par le terme anharmonique) dans la description classique de l'oscillateur ?

Solution

En présence du terme en x^3 avec ϵ négatif, le potentiel est moins pentu pour les grandes valeurs de x que pour les petites. La position moyenne de la particule est donc décalée vers les grandes valeurs de x , et cela d'autant plus que l'énergie de l'oscillateur est élevée.

2.1 Étude quantique : Développement en perturbation

1. Reprendre la description de la section précédente pour le terme en x^3 . Exprimer les valeurs propres issues de la théorie des perturbations au deuxième ordre.

Solution

On peut calculer W en fonction des opérateurs création et annihilation, on trouve (on utilise les propriétés d'anticommutation de a et a^\dagger) :

$$W = \frac{\hbar\omega\epsilon}{2^{3/2}} [a^2 + a^{\dagger 2} + 2N + 1] [a + a^\dagger] \quad (13)$$

Les éléments de matrices non nuls sont donc maintenant : $\langle n+3|W|n\rangle = \epsilon\sqrt{\frac{(n+3)(n+2)(n+1)}{8}}\hbar\omega$, $\langle n-3|W|n\rangle = \epsilon\sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)}{8}}\hbar\omega$, $\langle n+1|W|n\rangle = 3\epsilon\left(\frac{n+1}{2}\right)^{\frac{3}{2}}\hbar\omega$ et $\langle n-1|W|n\rangle = 3\epsilon\left(\frac{n}{2}\right)^{\frac{3}{2}}\hbar\omega$.

Le terme du premier ordre est donc nul dans ce cas (du fait que le terme en x^3 est impaire). On peut alors introduire tous ces éléments dans la formule générale et on obtient en faisant apparaître un terme en $(n + \frac{1}{2})^2$:

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega\frac{15}{4}\epsilon^2\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{7}{16}\epsilon^2\hbar\omega \quad (14)$$

2. Exprimer l'écart entre deux niveaux successifs et comparer au cas harmonique.

Solution

L'écart entre deux niveaux consécutifs est donc alors :

$$E_n - E_{n-1} = \hbar\omega\left(1 - \frac{15\epsilon^2 n}{2}\right) \quad (15)$$

Plus n augmente, plus l'écart entre les niveaux est faible. (pour l'oscillateur harmonique, l'écart entre niveaux est constant). La figure en section 3, dans le cas similaire du potentiel de Morse, illustre cet effet.

3. Donner l'expression du cours pour la fonction d'onde perturbée au premier ordre

Solution

La fonction d'onde perturbée s'écrit :

$$|n\rangle = |n^0\rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n'|W|n\rangle|^2}{E_n^0 - E_{n'}^0} |n'\rangle + \dots \quad (16)$$

4. Appliquer cette expression à l'oscillateur harmonique perturbé par le terme en x^3 pour la fonction d'onde de l'état fondamental et du premier état excité. Décrire qualitativement les deux premières fonctions propres en précisant les différences d'allure par rapport aux fonctions propres de l'oscillateur harmonique. Interpréter physiquement le résultat et comparer au cas classique.

Solution

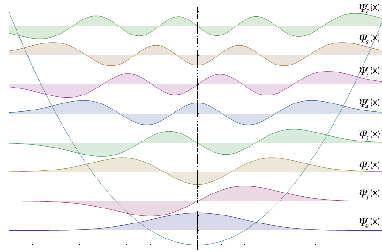
Elle contient donc des termes en $|n+1\rangle$, $|n-1\rangle$, $|n+3\rangle$, et $|n-3\rangle$.

En particulier la fonction d'onde du fondamental $|0\rangle$ est modifiée par des contributions des états $|1\rangle$, et $|3\rangle$. Ces contributions sont

$$|n\rangle = |n^0\rangle + \frac{\langle n+1|W|n\rangle}{-\hbar\omega}|n+1\rangle + \frac{\langle n+3|W|n\rangle}{-3\hbar\omega}|n+3\rangle + \frac{\langle n-1|W|n\rangle}{\hbar\omega}|n-1\rangle + \frac{\langle n-3|W|n\rangle}{3\hbar\omega}|n-3\rangle \quad (17)$$

Si $n=0$ ou 1 , respectivement, les 2 ou trois premiers termes interviennent.

Pour évaluer la modification des fonctions propres, il faut connaître le signe des éléments de matrices. Ce signe dépend bien sûr de la convention que l'on choisit pour le signe des fonctions propres. Si par exemple, $\langle 1|W|0\rangle$ est négatif, alors cela est cohérent avec une fonction $\langle x|1\rangle$ positive pour x grand et négative pour x petit (comme sur la figure ci-dessous). Dans le cas $n=0$, on montre alors (avec l'Eq 17) que les deux premiers termes de l'Eq.17 contribuent à augmenter (resp. diminuer) la valeur de la fonction d'onde pour les grandes (resp petites) valeurs de x . Cela est cohérent avec le résultat classique : La particule se déplace en moyenne vers la droite. Le même comportement est observé pour le cas $n=1$: dans ce cas, le troisième terme dans l'Eq 17 joue cependant dans l'autre sens.



3 Potentiel de Morse

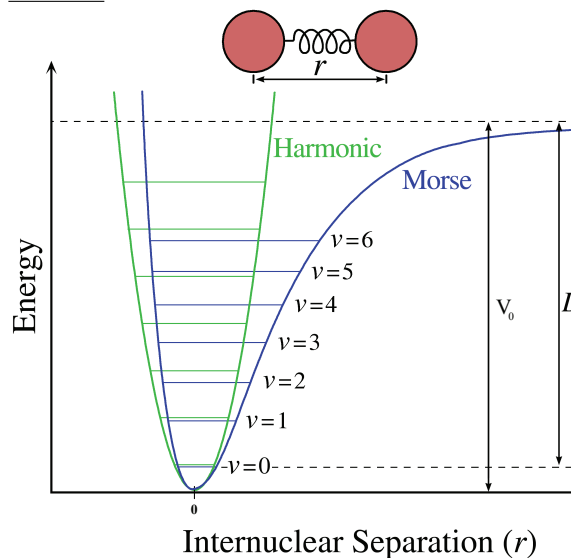
Plus généralement, on peut modéliser l'interaction entre les atomes d'une molécule diatomique par le potentiel effectif proposé par Morse :

$$V(x) = V_0(1 - e^{-x/\alpha})^2 \quad (18)$$

x est l'écart à la distance d'équilibre entre les deux atomes.

1. Tracer qualitativement ce potentiel.

Solution



2. Pour les faibles amplitudes de vibration, le développement limité au voisinage de zéro donne :

$$V(x) = V_0 \left(\frac{x}{\alpha}\right)^2 - V_0 \left(\frac{x}{\alpha}\right)^3 - \frac{7}{12} V_0 \left(\frac{x}{\alpha}\right)^4 \quad (19)$$

Quelles seraient les premières corrections d'énergies à considérer dans une approche perturbative ?

Solution

Comme on l'a vu, la première contribution non nulle du terme en x^3 est au second ordre. Pour le terme en x^4 le premier ordre est non nul. Il est donc a priori difficile de dire lequel des deux termes est le plus important.

3. Le cas du potentiel de Morse est en fait exactement soluble. Les valeurs propres exactes du Hamiltonien dans le cas du potentiel de Morse sont :

$$E_n = 2V_0\gamma \left[\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{\gamma}{2} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \right] \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{\hbar}{\alpha\sqrt{2mV_0}} \quad (20)$$

Comparer au résultat obtenu par l'approche perturbative avec uniquement le terme en x^3 .

Solution

On retrouve dans le cas du potentiel de Morse le même résultat : les niveaux vibrationnels se rapprochent lorsque n augmente

4. Préciser l'énergie de dissociation de la molécule diatomique.

Solution

L'état initial de la molécule à température ambiante est le fondamental d'énergie $\hbar\omega/2$ et la dissociation de la molécule correspond à un état libre de la particule fictive, c'est à dire $E > V_0$. L'énergie de dissociation de la molécule est égale à $V_0 - \hbar\omega/2$.

5. Application numérique : A partir d'une expérience d'absorption infrarouge réalisée sur le gaz HCl, on mesure les valeurs suivantes : $V_0 = 5,35$ eV et $\alpha = 0,58\text{\AA}$. Déterminer γ et la fréquence de vibration caractéristique $f = \omega/2\pi$. $M_H = 1$ g, $M_{Cl} = 35$ g.

Solution

Pour la molécule HCl, on trouve $\gamma = 0.033 \ll 1$ et la fréquence de vibration est 8.810^{13} Hz. Un photon absorbé correspond à une transition $n - n+1$: sa fréquence ν est donc sensiblement la même que la fréquence de vibration. Elle correspond à de l'infrarouge ($\lambda=3,4\mu m$)

On peut lire avec profit le complément A_{XI} du Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë. Ce sujet de TD en est en partie inspiré.