

TD6 : Oscillateur harmonique 3D et spectroscopie d'absorption

6.1 Oscillateur harmonique à trois dimensions

On considère une particule de masse m dans un puits de potentiel décrit par l'énergie potentielle :

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{2}kr^2 = \frac{1}{2}m\omega^2r^2$$

où ω est la fréquence propre de cet oscillateur.

1. Déterminer le spectre du Hamiltonien ainsi que les états propres du système.

Solution

Le Hamiltonien total d'un oscillateur harmonique 3 D est :

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{r}^2$$

Il peut alors s'écrire sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{h}_x + \hat{h}_y + \hat{h}_z$$

avec par exemple :

$$\hat{h}_x = \frac{1}{2m}\hat{p}_x^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$$

La solution de l'équation aux fonctions et valeurs propres peut donc se chercher par la méthode de séparation des variables :

$$\hat{H}\Phi(\mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{r})$$

avec $\Phi(\mathbf{r}) = \phi_x(x)\phi_y(y)\phi_z(z)$ et $E = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$ où :

$$\hat{h}_x\phi_x(x) = \varepsilon_x\phi_x(x)$$

$$\hat{h}_y\phi_y(y) = \varepsilon_y\phi_y(y)$$

$$\hat{h}_z\phi_z(z) = \varepsilon_z\phi_z(z)$$

L'avantage d'une telle démarche est qu'elle met en évidence le découplage des trois degrés de liberté mais aussi que, puisque l'oscillateur est isotrope (la fréquence propre ω est la même dans les trois directions), il suffit de résoudre le problème dans une seule direction pour avoir la forme des solutions dans les deux autres directions.

Le problème a déjà été résolu en cours et l'on sait ainsi que $\varepsilon_x = (n_x + 1/2)\hbar\omega$ et $\phi_x(x) = \langle x|n_x\rangle$.

Le spectre du Hamiltonien est donc :

$$E = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega$$

Un état propre du Hamiltonien sera donc, au minimum, décrit par 3 nombres quantiques n_x, n_y, n_z , chacun servant à construire une composante directionnelle de la fonction d'onde propre :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|n_x, n_y, n_z\rangle = \langle x|n_x\rangle\langle y|n_y\rangle\langle z|n_z\rangle$$

2. Expliquer comment l'on peut générer les fonctions propres de ce système 3D.

Solution

On peut procéder de la même manière que dans le cours à 1-D.

Une fonction propre 3-D est la projection sur l'espace des positions de l'état $|n_x, n_y, n_z\rangle$.

Or, chaque état se trouve à partir de $|n_x = 0, n_y = 0, n_z = 0\rangle$ par applications successives des opérateurs créations associés à chaque direction. Par exemple :

$$\hat{a}_x^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - i \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} \hat{p}_x \right)$$

Donc :

$$|n_x, n_y, n_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_x! n_y! n_z!}} (\hat{a}_x^\dagger)^{n_x} (\hat{a}_y^\dagger)^{n_y} (\hat{a}_z^\dagger)^{n_z} |0, 0, 0\rangle$$

Il suffit donc d'appliquer, sur la fonction d'onde propre de l'état fondamental, les opérateurs du type :

$$\hat{a}_x^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x - \frac{\hbar}{\sqrt{m\hbar\omega}} \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

3. Donner la dégénérescence de chaque niveau d'énergie.

Solution

Puisque l'énergie propre n'est fonction que de la somme des trois nombres quantiques, elle est généralement dégénérée. Pour une valeur donnée de l'énergie, la somme est fixée $n = n_x + n_y + n_z$. Puisque chaque nombre quantique appartient à \mathbb{N} , on peut par exemple poser que $n_z \in [0, n]$. Toutes les valeurs de n_z dans cet intervalle conduiront bien entendu à la même valeur de l'énergie à condition que $n_x + n_y = n - n_z$.

Occupons-nous donc maintenant du couple (n_x, n_y) . Puisque n est fixé, et que nous avons établi une contrainte sur le domaine de n_z , nous pouvons alors accepter n'importe quel couple (n_x, n_y) à condition que $n_x + n_y = n - n_z$. On peut commencer par $(n - n_z, 0)$, puis prendre $(n - n_z - 1, 1)$, puis $(n - n_z - 2, 2)$ et ainsi de suite pour finir par $(1, n - n_z - 1)$ et enfin $(0, n - n_z)$. Tous ces couples sont acceptables pour une énergie donnée et une valeur de n_z fixée. Il y a évidemment $n - n_z + 1$ couples (n_x, n_y) possibles.

Récapitulons donc le calcul de la dégénérescence :

$$g_E = \sum_{n_z=0}^{n_z=n} (n - n_z + 1) = (n+1)(n+1) - \frac{n(n+1)}{2} = \frac{(n+2)(n+1)}{2}$$

avec $n = E/(\hbar\omega) - 1/2$.

La dégénérescence provient clairement de la symétrie sphérique du système.

4. On considère l'état fondamental. Calculer la moyenne $\langle r^2 \rangle$ et en déduire $\langle p^2 \rangle$.

Solution

Compte-tenu de l'isotropie du potentiel, le calcul de $\langle r^2 \rangle$ revient à celui $\langle x^2 \rangle$ puisque :

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3\langle x^2 \rangle$$

Comme il a été établi que

$$\hat{a}_x^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - i \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} \hat{p}_x \right)$$

et

$$\hat{a}_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} + i \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} \hat{p}_x \right)$$

on trouve :

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}_x + \hat{a}_x^\dagger)$$

et

$$\hat{x}^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} (\hat{a}_x + \hat{a}_x^\dagger)^2$$

Deux méthodes peuvent alors être employées pour le calcul de la valeur moyenne :

- La "force brute". On développe en prenant garde à la non-commutation des opérateurs création et annihilation $[\hat{a}_x, \hat{a}_x^\dagger] = \hat{a}_x \hat{a}_x^\dagger - \hat{N}_x = 1$:

$$\hat{x}^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} ((\hat{a}_x)^2 + (\hat{a}_x^\dagger)^2 + \hat{a}_x^\dagger \hat{a}_x + \hat{a}_x \hat{a}_x^\dagger) = \frac{\hbar}{2m\omega} ((\hat{a}_x)^2 + (\hat{a}_x^\dagger)^2 + 1 + 2\hat{N})$$

On remarque alors que $\langle n | (\hat{a}_x)^2 | n \rangle = \langle n | (\hat{a}_x^\dagger)^2 | n \rangle = 0$, puisque les états propres sont mutuellement orthogonaux. On aboutit donc à :

$$\langle n | \hat{x}^2 | n \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \langle n | 1 + 2\hat{N} | n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} (2n + 1)$$

- Le raccourcis en passant par la norme :

$$\begin{aligned} \langle n | \hat{x}^2 | n \rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | (\hat{a}_x + \hat{a}_x^\dagger)^2 | n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} |(\hat{a}_x + \hat{a}_x^\dagger) | n \rangle|^2 \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \left| \sqrt{n} | n-1 \rangle + \sqrt{n+1} | n+1 \rangle \right|^2 \end{aligned}$$

ce qui conduit aussi au résultat $\frac{\hbar}{2m\omega} (2n + 1)$ puisque les états $|n-1\rangle$ et $|n+1\rangle$ sont orthonormés.

Solution (suite)

Le calcul de $\langle n|\hat{p}^2|n\rangle$ peut bien évidemment se faire de la même manière, en exploitant l'action de l'opérateur sous sa forme :

$$\hat{p}_x = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\hat{a}_x - \hat{a}_x^\dagger)$$

Toutefois, il n'est pas utile de refaire ce calcul ici. En effet, les états $|n\rangle$ sont états propres du Hamiltonien. A ce titre, on peut non seulement écrire :

$$\langle n|\hat{h}_x|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

mais aussi :

$$\langle n|\hat{h}_x|n\rangle = \frac{1}{2m} \langle n|\hat{p}_x^2|n\rangle + \frac{1}{2} m\omega^2 \langle n|\hat{x}^2|n\rangle$$

On a ainsi :

$$\frac{1}{2m} \langle n|\hat{p}_x^2|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \frac{1}{2} m\omega^2 \langle n|\hat{x}^2|n\rangle$$

Compte tenu de ce que l'on a calculé précédemment :

$$\frac{1}{2m} \langle n|\hat{p}_x^2|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \frac{1}{4} \hbar\omega(2n+1) = \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

On constate alors que l'énergie cinétique (en moyenne dans un état quantique propre de l'énergie) est exactement la moitié de l'énergie totale. Nous reviendrons sur ce point lorsque nous traiterons de l'équipartition de l'énergie dans le cadre de la physique statistique. Quoi qu'il en soit, on trouve immédiatement :

$$\langle n|\hat{p}_x^2|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right) m\hbar\omega$$

De ce fait, puisque les positions et impulsions moyennes sont nulles, on trouve que le produit des écarts types, pour un état propre du Hamiltonien $|n\rangle$, d'énergie propre $(n+1/2)\hbar\omega$ conduit à :

$$\Delta x \Delta p_x = \sqrt{\left(n + \frac{1}{2}\right) m\hbar\omega} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}(2n+1)} = \frac{\hbar}{2}(2n+1)$$

6.2 Oscillateur harmonique à 1 dimension : règle de sélection en spectroscopie

Les états de vibration d'un ensemble d'atomes liés (molécule, cristal...) sont quantifiés. Un tel système peut absorber ou émettre un photon en changeant d'état, phénomène observable en spectroscopie. Le cas le plus simple est celui où le système en vibration est assimilable à un oscillateur harmonique à une dimension (par exemple la liaison chimique entre 2 atomes). Lors d'une transition d'état, le système évolue d'un état stationnaire (état propre du Hamiltonien) $|n\rangle$ vers un autre état stationnaire $|n'\rangle$. Divers mécanismes de transitions sont possibles, et

notamment l'absorption directe d'un photon d'énergie $E = E_{n'} - E_n$ ($n' > n$), ou l'émission induite d'un photon d'énergie $E = E_n - E_{n'}$ ($n > n'$) ; dans ces deux cas, la probabilité de cette transition est proportionnelle à $|\langle n|x|n'\rangle|^2$.

Déterminer les transitions $n \rightarrow n'$ autorisées, c'est-à-dire pour lesquelles la probabilité est non nulle.

Solution

La probabilité de passage d'un état $|n\rangle$ vers un état $|n'\rangle$ est donc non-nulle (donc la transition est autorisée) si la quantité $|\langle n|x|n'\rangle|^2 \neq 0$.

L'action de l'opérateur position sur les états propres de l'oscillateur harmonique se fait par le truchement des opérateurs création et annihilation :

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} (\hat{a}_x + \hat{a}_x^\dagger)$$

Ainsi, on cherche les conditions sur n, n' pour que :

$$|\langle n|\hat{a}_x + \hat{a}_x^\dagger|n'\rangle|^2 \neq 0$$

On trouve alors :

$$\langle n|\hat{a}_x + \hat{a}_x^\dagger|n'\rangle = \sqrt{n'}\langle n|n'-1\rangle + \sqrt{n'+1}\langle n|n'+1\rangle$$

Les deux termes sont positifs. Ils ne peuvent en revanche être non nuls simultanément (les états sont tous orthonormés) et de ce fait :

$$|\langle n|x|n'\rangle|^2 = \frac{\hbar}{m\omega} \left(\sqrt{n'}\delta_{n,n'-1} + \sqrt{n'+1}\delta_{n,n'+1} \right)^2$$

Deux cas correspondent alors à une probabilité non nulle :

- $n' = n + 1$, La vibration du système à la fin de l'interaction avec le champ électromagnétique est donc dans un état d'énergie supérieure d'un quantum $E_{n'} - E_n = \hbar\omega$. Ceci signifie que l'ensemble d'atomes décrit par l'oscillateur harmonique a gagné, absorbé, de l'énergie. Il s'agit donc d'une absorption du rayonnement.
- $n' = n - 1$, La vibration du système à la fin de l'interaction avec le champ électromagnétique est donc dans un état d'énergie inférieure d'un quantum $E_{n'} - E_n = -\hbar\omega$. Ceci signifie que l'ensemble d'atomes décrit par l'oscillateur harmonique a perdu, émis, de l'énergie. Il s'agit donc d'une émission de rayonnement induite par le rayonnement déjà présent.