

L'oscillateur harmonique

S. Fumeron et S. Lebègue

Formation Ingénieur Civil des Mines 2^{ème} année

Septembre 2022

Plan

- 1 Introduction
- 2 Traitement classique
- 3 Traitement quantique
- 4 Application : spectroscopie vibrationnelle

Contexte



"The career of a young theoretical physicist consists of treating the harmonic oscillator in ever-increasing levels of abstraction." – Sidney Coleman.

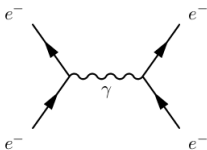
L'oscillateur harmonique est l'un des rares systèmes dont le traitement quantique conduit à des solutions analytiques et il possède de plus de nombreux champs d'application.

L'approximation harmonique est d'un très grand intérêt en physique car elle décrit les oscillations de tout système au voisinage d'une position d'équilibre. Un développement de Taylor de l'énergie potentielle à proximité d'un minimum X_e donne en effet

$$\begin{aligned}
 U(X) &= U(X_e) + (X - X_e) \left(\frac{dU}{dX} \right)_{X_e} + \frac{(X - X_e)^2}{2!} \left(\frac{d^2U}{dX^2} \right)_{X_e} + \dots \\
 &\approx U(X_e) + k(X - X_e)^2
 \end{aligned}$$

Contexte

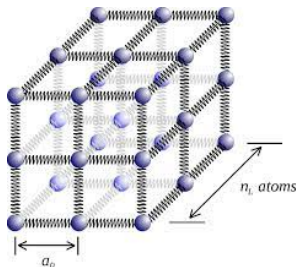
Autre exemple : le champ électromagnétique. On peut montrer que le champ électromagnétique dans une cavité est formellement équivalent à un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants.



La quantification canonique du Hamiltonien conduit à l'électrodynamique quantique (Feynman, Schwinger, Tomonaga), la théorie la plus précise de l'histoire de la physique.

Contexte

Appliqué à l'étude des vibrations des atomes d'un réseau cristallin, il conduit à la notion de phonons.



Il est également adapté à la description des degrés de vibrations moléculaires, à la base de la spectroscopie.

Loi de Hooke

On considère une masse m astreinte à un mouvement 1D selon l'axe x et qui est liée à une partie fixe par un ressort de raideur k . On repère par $x = X - X_e$ l'élongation du ressort, alors la masse subit une force de rappel donnée par

$$\vec{F} = -kx\vec{e}_x \quad (1)$$

L'énergie potentielle de déformation associée à ce système est donnée par

$$\frac{dU}{dx} = kx \Rightarrow U(x) = \frac{kx^2}{2} + U_0 \quad (2)$$



Etats propres

L'énergie totale de l'oscillateur harmonique est donnée par

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} \geq 0 \quad (3)$$

Comme $x(t)$ est une fonction continue et bornée, le spectre de l'oscillateur harmonique classique décrit donc un continuum de niveaux d'énergie.

Dans l'espace des configurations, les états stationnaires correspondent aux solutions des équations d'Hamilton-Jacobi :

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -kx \quad (4)$$

Etats propres

On considère que la masse est lâchée sans vitesse initiale à x_0 . L'intégration est alors immédiate et donne

$$x(t) = x_0 \cos \omega t \quad p(t) = -m\omega x_0 \sin \omega t \quad (5)$$

L'énergie totale est conservée et vaut

$$\begin{aligned} H(x, p) &= \frac{m\omega^2}{2} x_0^2 \cos^2 \omega t + \frac{k}{2} x_0^2 \sin^2 \omega t \\ &= \frac{1}{2} m\omega^2 x_0^2 = E = C^{ste} \end{aligned} \quad (6)$$

Les solutions complètes s'écrivent donc

$$x(t) = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \cos(\omega t + \phi) \quad p(t) = -\sqrt{2mE} \sin(\omega t + \phi) \quad (7)$$

Ecart-types

Qualitativement, la fraction de temps $\mathcal{P}(x)dx$ par période T pendant laquelle une particule se trouve entre x et $x + dx$ est inversement proportionnelle au module de sa vitesse. Comme $E = 1/2mv^2 + 1/2kx^2$, alors

$$\mathcal{P}dx \propto \frac{1}{|v|T} dx \Rightarrow \mathcal{P}(x) = \frac{C}{T\sqrt{\frac{2E}{m} - \omega^2 x^2}} \quad (8)$$

En normalisant à l'unité, on obtient une grandeur donnant la distribution de présence classique en x :

$$\mathcal{P}(x) = \frac{1}{\pi\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2} - x^2}} \quad \text{avec} \quad |x| < \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} = x_0 \quad (9)$$

Ecart-types

On peut alors calculer valeurs moyennes et écarts-types :

$$\langle x \rangle = \int_{-x_0}^{+x_0} \mathcal{P}(x)x dx = \int_{-x_0}^{+x_0} \frac{x}{\pi \sqrt{x_0^2 - x^2}} dx = \frac{1}{\pi} [\arcsin(u)]_{-1}^1 = 0$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-x_0}^{+x_0} \mathcal{P}(x)x^2 dx = \frac{E}{m\omega^2}$$

D'où

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{\frac{E}{m\omega^2}} \quad (10)$$

Ecart-types



Le même type de raisonnement montre que $\langle p \rangle = 0$ et $\langle p^2 \rangle = mE$ donc $\Delta p = \sqrt{mE}$. Au final

$$\Delta x \Delta p = \frac{E}{\omega} \quad (11)$$

En anticipant sur le traitement quantique, on devine très clairement une relation de type inégalité d'Heisenberg (saturée). On retiendra également que le spectre de l'oscillateur classique décrit un continuum de niveau dépendamment du jeu de conditions initiales.

Définitions



A partir du principe de correspondance, on obtient l'opérateur Hamiltonien :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \quad (12)$$

avec la relation de commutation canonique $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar\hat{1}$. Pour déterminer les valeurs propres de \hat{H} , Dirac a introduit trois nouveaux opérateurs \hat{a}^+ , \hat{a} et \hat{N} selon :

$$\hat{a}^+ = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(\hat{x} - \frac{i}{m\omega}\hat{p}\right) \quad (13)$$

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega}\hat{p}\right) \quad (14)$$

$$\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a} \quad (15)$$

\hat{a}^+ et \hat{a} sont respectivement appelés **opérateurs de création et d'annihilation** de bosons et \hat{N} est l'opérateur **nombre de particules** (la raison de ces dénominations sera éclaircie plus loin).

Propriétés



- (P1) : $(\hat{a}^+)^+ = \hat{a}$: ces deux opérateurs ne sont pas hermitiens mais seulement adjoints l'un de l'autre : ils ne représentent pas des observables.
- (P2) : Le commutateur de \hat{a}^+ et \hat{a} est donné par :

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = \hat{1} \quad (16)$$

- (P3) : $\hat{N}^+ = (\hat{a}^+ \hat{a})^+ = \hat{a}^+ (\hat{a}^+)^+ = \hat{a}^+ \hat{a} = \hat{N}$, donc \hat{N} est hermitien.
- (P4) : Le commutateur de \hat{N} avec \hat{a} est donné par :

$$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a} \quad (17)$$

Propriétés



- (P5) : Les valeurs propres de \hat{N} sont toujours positives ou nulles.
- (P6) : Soit $|\nu\rangle$ un ket propre de \hat{N} , alors le vecteur $\hat{a}|\nu\rangle$ est soit vecteur propre de \hat{N} associé à la valeur propre $\nu - 1$, soit le vecteur nul.
- (P7) : Soit $|\nu\rangle$ un ket propre de \hat{N} , alors le vecteur $\hat{a}^+|\nu\rangle$ est soit vecteur propre de \hat{N} associé à la valeur propre $\nu + 1$, soit le vecteur nul.
- (P8) : Les valeurs propres de \hat{N} sont les entiers naturels et elles sont non-dégénérées. On notera ainsi $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$ avec $n \in \mathbb{N}$. Les kets propres $|n\rangle$ sont appelés états de Fock.

Représentation en occupation



On peut maintenant exprimer toutes les observables habituelles à l'aide de ces nouveaux opérateurs

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}^+ + \hat{a}) \quad (18)$$

$$\hat{p} = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (\hat{a}^+ - \hat{a}) \quad (19)$$

Pour le Hamiltonien, on trouve maintenant

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \\ &= \frac{\hbar\omega}{4} ((\hat{a}^+ + \hat{a})^2 - (\hat{a}^+ - \hat{a})^2) \end{aligned} \quad (20)$$

Valeurs propres du Hamiltonien

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{a}^+ \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^+) \quad (21)$$

En utilisant (P2) et la définition (15), on obtient pour l'Hamiltonien de l'oscillateur harmonique :

$$\boxed{\hat{H} = \hbar\omega(\hat{N} + \frac{1}{2}\hat{I})} \quad (22)$$

En utilisant (P4), on en déduit l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{H}|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega |n\rangle \text{ avec } n=0,1,2\dots \quad (23)$$

Interprétation physique



Remarques :

- Les valeurs propres du Hamiltonien sont les $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$: les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique sont discrets.
- $\{|n\rangle, n \in \mathbb{N}\}$ forme une base des états stationnaires.
- \hat{N} est l'opérateur "nombre de particules" d'énergie $\hbar\omega$.

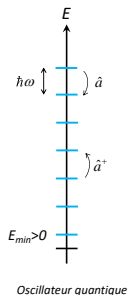
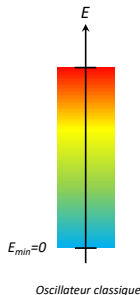
(23) permet de donner une interprétation physique aux opérateurs \hat{a} et \hat{a}^+ . Appliquons \hat{a} sur un ket propre $|n\rangle$: d'après (22) et (P6)

$$\begin{aligned}\hat{H}(\hat{a}|n\rangle) &= \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \hat{I} \right) \hat{a}|n\rangle \\ &= \hbar\omega \left(n - 1 + \frac{1}{2} \right) \hat{a}|n\rangle\end{aligned}$$

Interprétation physique

L'application de \hat{a} fait passer de l'état d'énergie E_n à l'état d'énergie E_{n-1}
 \Rightarrow Il y a bien eu annihilation d'un boson d'énergie $\hbar\omega$.

Le même raisonnement avec $\hat{a}^+ |n\rangle$ montre que cet opérateur est associé à une montée sur l'échelle des niveaux d'énergie = création d'un boson.



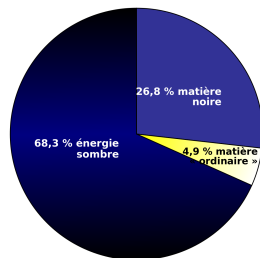
Energie de point zéro

Comment est l'état fondamental? C'est l'état noté $|0\rangle$ tel que

$$\hat{a}|0\rangle = 0 \quad (24)$$

L'énergie de l'état fondamental est obtenue pour $n = 0$:

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega > 0!!! \quad (25)$$



Contrairement au cas classique, l'énergie la plus basse est non-nulle : c'est l'énergie de point zéro ou **énergie quantique du vide**. Ce résultat curieux est requis par les inégalités d'Heisenberg.

L'énergie de point zéro est à l'origine de nombreux champs de recherche, comme les problèmes liés à l'énergie noire ou à l'effet Casimir.

Etats propres du Hamiltonien



On cherche à déterminer les kets propres $|n\rangle$ en fonction de l'état fondamental $|0\rangle$. On suppose les kets $|n\rangle$ normalisés.

La procédure à mettre en oeuvre est donnée par (P3). $\hat{a}^+ |n\rangle$ est vecteur propre de \hat{N} associé à la valeur propre $n + 1$: il existe donc un nombre complexe c tel que $\hat{a}^+ |n\rangle = c |n + 1\rangle$.

Si on forme la norme de ce vecteur, on obtient :

$$\|\hat{a}^+ |n\rangle\|^2 = |c|^2 \langle n + 1 | n + 1 \rangle = |c|^2$$

Or, en utilisant la relation de commutation (16) dans la définition de la norme, on a :

$$\|\hat{a}^+ |n\rangle\|^2 = \langle n | \hat{a} \hat{a}^+ |n\rangle = \langle n | \hat{I} + \hat{N} |n\rangle = (n + 1) \langle n | n \rangle = n + 1$$

Etats propres du Hamiltonien



A un facteur de phase près, on a donc

$$\hat{a}^+ |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (26)$$

De même pour l'opérateur d'annihilation

$$\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (27)$$

Par l'application répétée de (26), on accumule les bosons d'énergie $\hbar\omega$ dans les différents états d'occupation

$$\begin{aligned} |1\rangle &= \hat{a}^+ |0\rangle \\ |2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{a}^+ |1\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 \times 2}} (\hat{a}^+)^2 |0\rangle \\ &\dots \\ &\dots \\ |n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^+)^n |0\rangle \end{aligned} \quad (28)$$

Etats propres du Hamiltonien



Les vecteurs $\{|n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}^*}$ sont les **états excités** de l'oscillateur harmonique. Ils forment une base orthonormée.

Comme le système est conservatif, tout ket d'état de l'oscillateur harmonique s'écrit donc selon :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n A_n e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega t} |n\rangle = \sum_n \frac{A_n}{\sqrt{n!}} e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega t} (\hat{a}^+)^n |0\rangle \quad (29)$$

Les coefficients A_n dépendent de l'état initial dans lequel le système a été préparé.

États propres de \hat{a}

Soit $\alpha \in \mathbb{C}$, les états propres de l'opérateur d'annihilation, notés $|\alpha\rangle$ et appelés **états cohérents**, sont les kets définis par $\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$. Leur expression est donnée par :

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\alpha^n}{n!} (\hat{a}^+)^n |0\rangle \quad (30)$$

Ce sont donc des combinaisons linéaires d'états stationnaires. Leur évolution au cours du temps est donc donnée par

$$|\psi_\alpha(t)\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega t} |n\rangle \quad (31)$$

avec

$$\hat{a}|\psi_\alpha(t)\rangle = \alpha e^{-i\omega t} |\psi_\alpha(t)\rangle \quad (32)$$

Dispersion des états cohérents

Calculons les valeurs moyennes et écarts-types pour des observables position et impulsion. On trouve

$$\langle \hat{x} \rangle = \langle \alpha | \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}^+ + \hat{a}) | \alpha \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\alpha^* + \alpha) = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} |\alpha| \cos \phi$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{p} \rangle &= i \langle \alpha | \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\hat{a}^+ - \hat{a}) | \alpha \rangle = i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\alpha^* - \alpha) \\ &= -\sqrt{2m\omega\hbar} |\alpha| \sin \phi \end{aligned}$$

Pour un système initialement dans l'état cohérent $|\alpha\rangle$, on a à un instant ultérieur t :

$$\langle \hat{x} \rangle = \langle \psi_\alpha(t) | \hat{x} | \psi_\alpha(t) \rangle = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} |\alpha| \cos(\omega t + \phi) \quad (33)$$

$$\langle \hat{p} \rangle = -\sqrt{2m\omega\hbar} |\alpha| \sin(\omega t + \phi) \quad (34)$$

Ces expressions sont semblables à celles de l'oscillateur classique.

Dispersion des états cohérents



Il en va de même pour les écarts quadratiques :

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} = \sqrt{\frac{E_0}{m\omega^2}} \quad (35)$$

$$\Delta p = \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} = \sqrt{mE_0} \quad (36)$$

On retrouve donc que comme pour le cas classique, les variances vérifient une contrainte de la forme $\Delta x \cdot \Delta p = \frac{E_0}{\omega}$. En utilisant (25), on atteint l'inégalité d'Heisenberg sous forme saturée :

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{\hbar}{2} \quad (37)$$

Dispersion des états cohérents

A tout instant, le paquet d'onde cohérent est donc dans un état de dispersion minimale et il se propage sans se déformer. Les états $|\alpha\rangle$ sont donc tels que l'oscillateur harmonique présente un comportement mécanique analogue à celui d'un oscillateur classique, d'où leur appellation d'**états quasi-classiques**.



Ils ont été introduits par Roy Glauber en 1963 et lui ont valu le prix Nobel de Physique en 2005 pour leur importance en optique quantique cohérente. Ce sont les seuls états à plusieurs photons conduisant à un comportement d'onde électromagnétique standard.

Réduction au centre de masse

On considère une molécule diatomique A–B, dont les atomes A et B, de masses respectives m_A et m_B , sont repérés par leurs positions $X_A = x_A + X_{A\text{eq}}$ et $X_B = x_B + X_{B\text{eq}}$ le long de l'axe horizontal. En première approximation, on représente la liaison entre ces atomes par un potentiel harmonique :

$$V(x_A, x_B) = \frac{1}{2}k(x_B - x_A)^2 \quad (38)$$

où k est la raideur de la liaison (typiquement : $k_{C-C} = 1018,16$ N/m, $k_{C=C} = 1924,96$ N/m , $k_{C\equiv C} = 3422,16$ N/m).

L'énergie totale de la molécule s'écrit classiquement :

$$E = \frac{1}{2}m_A\dot{x}_A^2 + \frac{1}{2}m_B\dot{x}_B^2 + \frac{1}{2}k(x_B - x_A)^2 \quad (39)$$

Réduction au centre de masse

On découple les degrés de liberté barycentriques et vibrationnels en faisant le changement de variable :

$$\begin{cases} x_G = \frac{m_A x_A + m_B x_B}{m_A + m_B} \\ x = x_B - x_A \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x_A = x_G - \frac{m_B}{m_A + m_B} x \\ x_B = x_G + \frac{m_A}{m_A + m_B} x \end{cases} \quad (40)$$

On remplace ensuite dans (39) et on regroupe judicieusement les termes :

$$E = \underbrace{\frac{1}{2} M \dot{x}_G^2}_{\text{ddl barycentrique}} + \underbrace{\frac{1}{2} \mu \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k x^2}_{\text{ddl vibrationnel}} \quad (41)$$

avec $M = m_A + m_B$ et $\mu = m_A m_B / M$. Les effets barycentriques se résumant à des décalages Doppler, on va se restreindre aux effets vibrationnels.

Traitement quantique

L'énergie vibrationnelle a une expression identique à celle de l'oscillateur harmonique. On peut donc appliquer le traitement de Dirac. Dans la représentation position, l'équation de Schrödinger correspondante s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\phi_n}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \phi_n = E_n \phi_n \quad (42)$$

avec $\phi_n(x) = \langle x|n\rangle$ et $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$.

Cette équation est un grand classique des mathématiques du XIX^{ème} siècle. En rajoutant une condition de normalisation, on montre par récurrence que les fonctions d'ondes propres sont :

$$\phi_n \left(y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) = \frac{1}{\pi^{1/4} 2^{n/2} \sqrt{n!}} e^{y^2/2} \frac{d^n}{dy^n} (e^{-y^2}) \quad (43)$$

Notions élémentaires de spectroscopie

Toute transition entre deux niveaux vibrationnels est donc telle que :

$$\Delta E_{vib} = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega \Rightarrow \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (44)$$

On peut donc a priori espérer détecter la présence de molécules à partir du spectre d'émission/absorption dû aux degrés de liberté vibrationnels : c'est l'idée de base de la spectroscopie vibrationnelle (gamme de fréquence = infrarouge).

Pour qu'un photon soit absorbé, il faut que la vibration excitée s'accompagne d'un changement du moment dipolaire : une condition suffisante est donc que les molécules soient polaires. En pratique,

- Les molécules diatomiques sans moment dipolaire permanent (molécules de type A_2) sont inactives en IR. C'est la raison pour laquelle les principaux constituants de l'atmosphère terrestre O_2 et N_2 ne présentent pas d'effet de serre.

Notions élémentaires de spectroscopie



- Les molécules diatomiques comme CO (gaz asphyxiant incolore et inodore, première cause de décès par intoxication en France) sont dissymétriques, polaires et absorbent dans l'IR.
- On peut étendre le raisonnement à des molécules comme CO_2 : en raison de l'angle entre les liaisons et comme les liaisons $C=O$ peuvent ne pas vibrer de façon symétrique, la molécule excitée peut avoir un moment dipolaire par rapport à la molécule symétrique initiale \Rightarrow Pics d'absorption IR.

Détection du monoxyde de carbone

En spectroscopie, on travaille généralement avec un système d'unité un peu particulier :

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{\nu(\text{Hz})}{c(\text{cm}\cdot\text{s}^{-1})} \quad (45)$$

Pour $C=0$, avec $k_{CO} = 18,7 \text{ N/cm}$, on trouve théoriquement un pic d'absorption à $\nu = 2150 \text{ cm}^{-1}$ (IR moyen) : c'est ce pic qui est recherché dans les systèmes de détection des habitations.



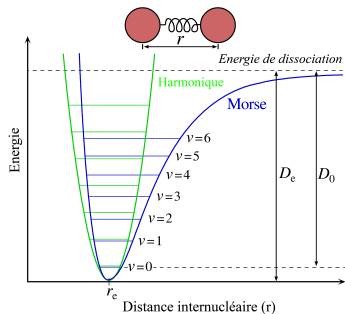
Potentils réalistes

L'approximation des interactions entre deux atomes A et B par un potentiel harmonique symétrique en x n'est manifestement pas réaliste. Un modèle plus précis et largement utilisé est le potentiel de Morse :

$$V_M(x) = D_e (e^{-\alpha x} - 1)^2 - D_e \quad (46)$$

Les fonctions d'ondes sont des fonctions hypergéométriques confluentes et les énergies sont données par (Landau, 1980) :

$$E_n = -D_e \left(1 - \frac{\alpha \hbar}{\sqrt{2\mu D_e}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right)^2 \quad (47)$$



TD d'application : Gaz d'argon dans un champ électrique

