

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAIDA □ Dr. MOULAY TAHAR
FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : **Physique computationnelle**

Par

Ilyas Belmekhfi

Sur le thème

**Etude des niveaux énergétiques des molécules diatomiques via
Le Potentiel de Morse**

Soutenu le../07/2019 devant le jury composé de :

M. Boudali Abdelkader	Président	M.P	Université de Saida
M. Kouidri Ismail	Rapporteur	M.C.B	Université de Saida
M. Abada Ahmed	Examineur	M.C.B	Université de Saida
Melle. SAADAOUI Fatiha	Examineur	M.A.A	Université de Saida

Année Universitaire 2018 - 2019

Dédicace

Grâce à mon Dieu

Je dédié ce travail

*Aux personnes Les plus chères dans ma vie : Aux deux bougies qui éclairées dans ma vie: **ma mère** et **mon père**, qui m'ont toujours entouré et motivé à sens cesse devenir meilleur.*

Mes frères Mes sœurs

Mes amis qui ont toujours été à mes côtés et avec qui j'ai partagé les meilleurs moments.

*A tous les professeurs de l'université de Saida et spécialement mon Encadreur Mr : **Kouidri Smail***

A celui qui était avec moi par son encouragement et m'aidé à la réalisation de ce travail :

A tous mes collègues la promotion de physique 2018-2019

Belmekhfi ilyas

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous remercions Dieu le tout puissant. C'est grâce à lui que nous avons en le foie et la force pour accomplir ce travail.

J'adresse mes plus vifs sentiments de gratitude à mon encadreur kouidri smail, Maitre de conférence à L'université de Saida, pour Proposer le sujet de la recherche et ensuite accepter la supervision, pour ses Précieux conseils, ses incessants encouragements et Surtout sa grande disponibilité tous au long de la réalisation de ce travail. Je le remercie pour la Confiance qu'il m'a témoignée.

Nos remerciements vont également à tous les membres de jury et à tous ceux qui ont participé de prés.

A vous mes parent, je dis un immense merci. Je vous Suis infiniment reconnaissent pour votre soutien et vos encouragements. Je remercie également mes frères et sœurs, ainsi que Mes amis, ceux et celles-là que je porte dans mon cœur, Et qui m'ont toujours encouragée supporté moralement ; voilà j'en ai terminé mais si vous n'avez pas tout là, Tout peut se résumer en ces quelques mots : Merci à tous pour votre présence et votre soutien Indéfectible.

Résumé

En français

Nous présentons nos résultats numériques des fonctions d'ondes solution de l'équation de Schrödinger en présence d'un potentiel de Morse de quelques molécules diatomique. Nous déterminons leurs écarts énergétiques correspondant. Nous trouvons de bons résultats.

En Anglais :

We present our numerical results of wave functions solution of the Schrodinger equation in the presence of a Morse potential of some diatomic molecules. We determine their corresponding energy gaps. We find a good result.

En Arabe :

نقدم نتائجنا العددية لوظائف موجة الحل لمعادلة شرودنجر في وجود كمون مورس لبعض الجزيئات ثنائية الذرة. نحدد فروق الطاقة المقابلة. نجد نتائج جيدة

Remerciement

Dédicaces

Sommaire

Liste des figures

Résumé

Introduction Générale5

chapître I Etude Classico-Quantique de L'oscillateur Harmonique

I.1.	INTRODUCTION :	6
I.2.	L'étude classique	7
I.2.1.	L'oscillateur harmonique classique à une dimension	7
I.2.2.	La méthode Newtonienne	7
I.2.3.	La méthode Hamiltonienne	8
I.2.4.	La méthode Lagrangienne	9
I.2.5.	L'oscillateur harmonique classique à trois dimensions	10
I.3.	L'étude quantique	11
I.3.1.	L'oscillateur harmonique quantique à une dimension	11
I.4.	Calcul des valeurs propres	14
I.4.1.	Relations de commutation utiles	15
I.4.2.	Action des opérateurs d'échelle sur les états propres : $ v\rangle$	15
I.4.3.	Valeurs propres de l'opérateur N	16
I.4.4.	Détermination des états propres	17
I.4.5.	Valeurs moyennes	19
I.4.6.	Paquets d'ondes : superposition de $ \psi_n\rangle$	21
I.4.7.	Interprétation	23
I.4.8.	Applications	23
I.5.	Généralisation à trois dimensions	23
I.6.	Conclusion	24
I.7.	Reference	25

chapître II

L'oscillateur de Morse

II.1.	Introduction	26
II.2.	Etude classique	26
II.2.1.	Les phénomènes de résonance	27
II.2.2.	Calcul perturbatif	28
II.3.	Etude quantique	29
II.3.1.	La fonction potentielle	30
II.3.2.	Résolution analytique de l'équation de Schrödinger	30
II.3.3.	Les états propres	33
II.4.	Conclusion	34
II.5.	Reference	35

*chapitre III Résolution numérique de l'équation
de Schrödinger via un potentiel de Morse*

III.1. Introduction.....	35
III.2. Méthode des différences finies	35
III.3. L'organigramme de calcul :.....	37
III.4. Interprétation.....	38
III.4.1. Calcul numérique fonction de base de l'oscillateur harmonique.....	39
III.4.2. Calcul numérique fonction de base de l'oscillateur de Morse.....	41
III.5. Etude comparative :	45
III.5.1. Etude perturbâtes :.....	46
III.6. Conclusion	49
III.7. Reference.....	50
<i>Conclusion Générale</i>	<i>51</i>

Chapitre I: Etude Classico-Quantique de L'oscillateur Harmonique

Figure I-1 : Le cycle de transformation entre l'énergie potentielle et l'énergie cinétique.....10
 Figure I-2 : Présentation du potentiel harmonique.....14
 Figure I-3 : Représentation des sept premiers niveaux d'énergie et des fonctions.....19

Chapitre II : L'oscillateur de Morse

Figure II-1 : La forme du potentiel Morse pour trois valeurs de β 26
 Figure II-2 : Distance internucléaire en potentiel de morse28

Chapitre III: Résolution numérique de l'équation de Schrödinger via un potentiel de Morse

Figure III-1 :L'organigramme de calcul36
 Figure III-2 : Présentation des fonctions d'ondes solution38
 Figure III-3 :L'allure de deuxième fonction d'onde solution de l'oscillateur harmonique39
 Figure III-4 : Variation du potentiel harmonique40
 Figure III-5 : L'allure du potentiel de Morse.....40
 Figure III-6a : Présentation de la fonction d'onde du niveau n=1 pour la molécule HCl41
 Figure III-6b: Présentation de la fonction d'onde du niveau n=1 pour la molécule HCl.....42
 Figure III.7a : Présentation de la fonction d'onde du niveau n=1 pour la molécule N2.....42
 Figure.III-7b: Présentation de la fonction d'onde du niveau n=1 pour la molécule N2.....43
 Figure.III-8a : Présentation de la fonction d'onde du niveau n=1 pour la molécule O2.....43
 Figure III-8b : Présentation de la fonction d'onde du niveau n=1 pour la molécule O2.....44
 Figure III-9 : Présentation des trois fonctions d'onde du niveau n=1 des trois molécules.....45
 Figure III-10 : Comportement du potentiel d'une molécule diatomique.....47

Introduction Générale

Ce travail entre dans le cadre de la préparation d'un diplôme en Master physique option physique computationnelle où nous nous intéresserons dans un premier temps de déterminer les solutions de l'équation de Schrödinger relative à un oscillateur harmonique ou on sait d'après plusieurs travaux [1] les formes de ces solutions et dans second nous entamons l'oscillateur de Morse.

Ce type de potentiel est généralement utilisé pour étudier le mouvement des molécules diatomiques tel que HCl, O_2 et N_2 . Avec l'apport de la mécanique quantique qui permet de décrire n'importe quel système physique. Il suffit juste de construire un bon hamiltonien responsable de nous donner toutes les informations possibles sur notre système à étudier. Cette mécanique qui est valable même maintenant est capable d'étudier ce merveilleux monde microscopique.

Elle se base principalement sur l'équation ondulatoire nommé aussi équation de Schrödinger, établie en 1925 par le célèbre physicien Schrödinger. Sa résolution est basée sur la connaissance de la forme analytique de l'énergie potentielle car l'absence de son expression pose un problème non seulement en physique computationnelle mais aussi en physique générale. Ceci est lié au fait qu'elle est déterminée qu'à un constant pré.

Dans ce travail nous allons établir la résolution de l'équation de Schrödinger via un potentiel de Morse. Un potentiel qui est prédit par le grand Physicien Morse d'une manière totalement empirique en se reposant sur des données expérimentale [2]. Nous nous intéresserons ici à déterminer les kets propres ainsi que leurs énergies correspondante.

Notre objectif est de chercher la meilleure résolution basé sur la méthode des différence finie possible de cette équation différentielle du second ordre en se basant sur des données expérimentales injectés par la référence [1] ainsi que les travaux effectués par l'auteur [2] ou il a utilisé l'algorithme de Verlet.

Notre mémoire de master est composé de trois chapitres.

Le premier est consacré à donner une vue générale sur la résolution de l'équation de Schrödinger relative à un oscillateur harmonique ou plusieurs travaux coexistent.

Le deuxième chapitre traite le formalisme quantique du potentiel de Morse et son injection dans le hamiltonien du système ainsi que les différentes méthodes de sa résolution

Le troisième chapitre consiste à nous donner la résolution numérique de l'équation de Schrödinger *via* ce potentiel de Morse ou en le traite de deux manières différentes la première est purement quantique basé totalement sur la détermination des kets propres et de leurs valeurs propres correspondante et la deuxième qui se base sur la théorie des perturbations stationnaires.

Référence :

[1]Elok Fidiani AIP conference Proceedings 1719, 030001 (2016)

[2] Glauber R J. The Quantum Theory of Optical Cohérence. Physial Review, 130 (1963) 2529.

I. Etude Classico-Quantique de L'oscillateur Harmonique

I.1. INTRODUCTION :

L'oscillateur harmonique est sans doute le système le plus simple et le plus important de toute la physique théorique notamment la physique quantique.

Il est défini comme étant un système physique susceptible d'être le siège de nombreux phénomènes qui se produisant au cours du temps au voisinage d'un état d'équilibre stable.

Sa résolution repose sur la détermination des valeurs propres de l'équation de Schrödinger propres.

Dans ce contexte on trouve plusieurs méthodes qui reposent sur des études exhaustives vue l'importance de ce phénomène physique ceci compte tenu du fait que toute oscillation de faible amplitude autour d'une position d'équilibre est, en première approximation, une oscillation harmonique. Par ailleurs, l'étude des modes propres d'un champ électromagnétique à l'intérieur d'une enceinte conductrice peut se faire en considérant le champ comme une assemblée d'oscillateurs harmoniques.

L'oscillateur harmonique peut se traiter d'une manière classique et quantique seulement le traitement quantique se base sur des outils mathématique via des opérateurs qui agissent sur un espace de Fock.

De façon générale, un oscillateur est un système dont l'évolution dans le temps est périodique. Il est dit de plus harmonique si les oscillations effectuées sont sinusoïdales, avec une amplitude et une fréquence qui ne dépendent que des caractéristiques intrinsèques du système et des conditions initiales. Cela est le cas en mécanique classique pour une particule évoluant à une dimension dans un potentiel quadratique, de forme générale :

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 \quad \text{Étant une constante positive.}$$

Loin d'être un cas particulier purement académique, cette forme de potentiel est obtenue notamment dans le cas d'oscillations de faible amplitude autour d'une position d'équilibre stable dans un potentiel quelconque (cf. article sur l'oscillateur_harmonique classique) [1], car au voisinage de cette position d'équilibre le potentiel prend une forme harmonique. Pour cette raison, le concept d'oscillateur harmonique joue un rôle majeur dans de nombreuses applications de la physique.

Son étude quantique révolutionne un grand nombre de concepts fondamentaux qui se basent sur des résultats expérimentaux, notamment en physique de la matière condensée. Son étude amène à introduire des outils mathématiques d'un intérêt considérable en théorie des champs via les opérateurs de création et d'annihilation de quanta qui expriment les relations de commutation Bosonique ou d'anti commutation Fermionique. Dans un premier nous allons étudier l'oscillateur d'une manière classique puis dans un second temps nous passerons à l'étude quantique. Nous en donnerons ici un bref aperçu :

I.2. L'étude classique

Pour simplifier l'étude nous travaillons à une dimension (1d), puis nous généralisons ce que nous allons le voir à trois dimensions (3d). Nous exposons cet oscillateur par trois méthodes : Newtonienne et Hamiltonienne et Lagrangien.

I.2.1. L'oscillateur harmonique classique à une dimension

Un oscillateur harmonique classique à une dimension est modélisé par un potentiel quadratique, typiquement (k étant la masse du système) $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$

I.2.2. La méthode Newtonienne

La loi de Hooke stipule que :

$$\vec{F} = -kx\vec{i} \quad (I-1)$$

Où k est la constante de ressort

D'autre part la force dérive d'un potentiel selon le principe conservatif :

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}V = -\frac{d}{dx}V\vec{i} \quad (I-2)$$

Nous remplaçons l'expression de \vec{F}

$$-kx\vec{i} = -\frac{d}{dx}V\vec{i} \quad (I-3)$$

On faisant l'intégrale de (1.3), nous obtenons :

$$V(x) = k\frac{x^2}{2} + cst \quad (I-4)$$

La constante est liée aux conditions initiales, et pour simplifier nous la considérons comme nulle le potentiel prend alors la forme suivante :

$$V(x) = k\frac{x^2}{2} \quad (I-5)$$

La seconde loi de Newton est

$$\vec{F} = m\frac{d^2x}{dt^2}\vec{i} = -kx\vec{i} \quad (I-6)$$

$$(m\frac{d^2x}{dt^2} + kx) = 0 \quad (I-7)$$

(1.7) est une équation différentielle du second ordre, sa solution est :

$$x(t) = A\cos(\omega t) + B\sin(\omega t) \quad (I-8)$$

Avec $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ est la fréquence de l'oscillation.

A et B Sont des constantes qu'on va les déterminer par les conditions initiales.

$$x(0) = A \quad (I - 9)$$

Pour déterminer B, on dérive (1.8) par rapport au temps on trouve :

$$\dot{x}(t) = -Aw \sin(wt) + Bw \cos(wt) \quad (I - 10)$$

$$\dot{x}(0) = Bw \quad (I - 11)$$

$$B = \frac{\dot{x}(0)}{w} \quad (I - 12)$$

Nous remplaçons (1.9) et (1.12) dans (1.8), nous obtenons :

$$x(t) = x_0 \cos(wt) + \frac{\dot{x}(0)}{w} \sin(wt) \quad (I - 13)$$

I.2.3. La méthode Hamiltonienne

L'Hamiltonien d'un système physique (oscillateur) est donné par :

$$H = T + V \quad (I - 14)$$

Avec T est l'énergie cinétique et V son énergie potentielle

D'après (1.5)

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (I - 15)$$

L'énergie cinétique est

$$T = \frac{1}{2} mV^2 = \frac{1}{2m} p^2 \quad (I - 16)$$

D'où :

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (I - 17)$$

Les dérivées de H par rapport à x et p donnent :

$$\frac{\partial H}{\partial x} = kx \quad (I - 18)$$

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} = \dot{x} \quad (I - 19)$$

$$m \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right) = m\dot{x} \quad (I - 20)$$

L'addition de (1.18) et de (1.20) donne :

$$m\ddot{x} + kx = 0 \quad (I - 21)$$

$$\ddot{x} + w^2 x = 0 \quad (I - 22)$$

L'équation (1.22) n'est autre que l'équation (1.7), sa solution s'exprime par la même façon que (1.13) :

$$x(t) = x_0 \cos(\omega t) + \frac{\dot{x}(0)}{\omega} \sin(\omega t) \quad (I - 23)$$

I.2.4. La méthode Lagrangienne

Le Lagrangien d'un système physique (oscillateur) est donné par

$$L = T - V \quad (I - 24)$$

Avec T est l'énergie cinétique et V son énergie potentielle

D'après (1.5), le potentiel est :

$$V \vec{i} = \frac{1}{2} k x^2 \vec{i} \quad (I - 25)$$

L'énergie cinétique est

$$T = \frac{1}{2} m V^2 = \frac{1}{2m} p^2 \quad (I - 26)$$

$$L = \frac{p_x^2}{2m} - \frac{1}{2} k x^2 \quad (I - 27)$$

Les dérivées de H par rapport à x et p donnent :

$$\frac{\partial L}{\partial x} = -kx \quad (I - 28)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} \quad (I - 29)$$

L'additionne (1.28) et (1.29) donne

$$m\ddot{x} + kx = 0 \quad (I - 30)$$

$$\ddot{x} + \omega^2 x = 0 \quad (I - 31)$$

L'équation (1.22) n'est autre que l'équation (1.7), sa solution est exprimée déjà en (I - 13)

$$x(t) = x_0 \cos(\omega t) + \frac{\dot{x}(0)}{\omega} \sin(\omega t) \quad (I - 32)$$

I.2.5. L'oscillateur harmonique classique à trois dimensions

L'oscillateur harmonique à 3d se déduit de l'oscillateur harmonique à 1d par l'ajout des variables $y\vec{j}$ et $z\vec{k}$ aux équations précédentes (I – 23) ce qui nous facilitera le travail on les condensera toutes dans l'expression de vecteur position \vec{r} . Les équations (I – 13) et (I – 23) prennent la forme suivante :

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_0 \cos(\omega t) + \frac{\vec{r}_0}{\omega} \sin(\omega t) \quad (I - 32a)$$

Et le potentiel harmonique est :

$$V(r) = \frac{1}{2mr^2} \quad (I - 32b)$$

Nous rajoutons $y\vec{j}$ et $z\vec{k}$ aux équations précédentes (I – 32) et on les condensera toutes dans l'expression de vecteur position \vec{r} Les équations (I – 13) et (I – 32) seront alors de la forme

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_0 \cos(\omega t) - \frac{\vec{r}_0}{\omega} \sin(\omega t) \quad (I - 32c)$$

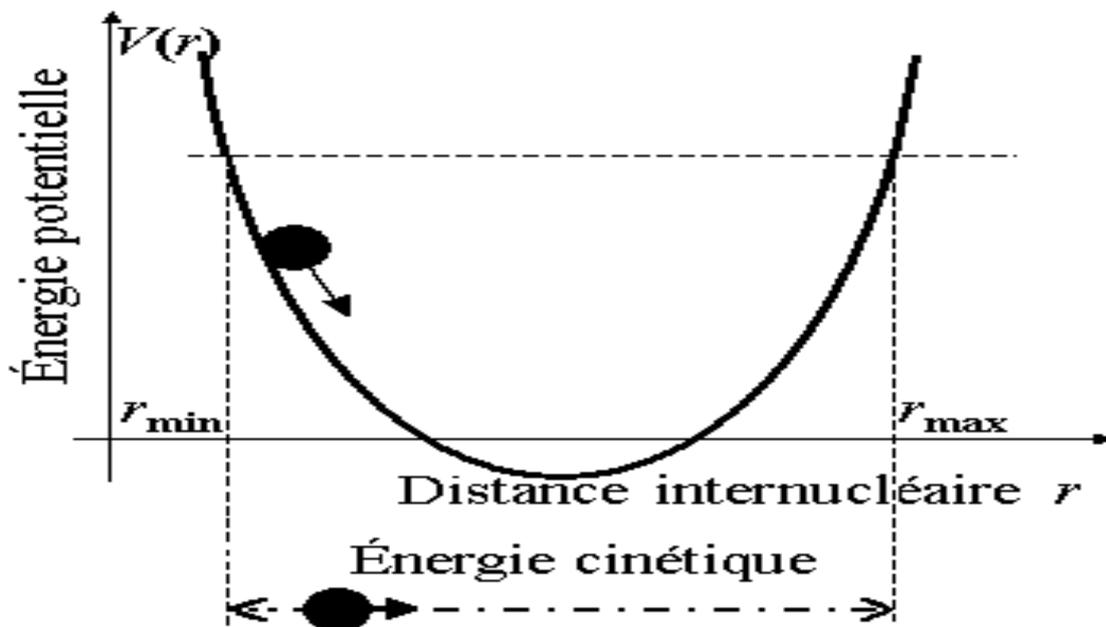


Figure I-1 : Le cycle de transformation entre l'énergie potentielle et l'énergie cinétique.
La distance à l'équilibre correspond au minimum de la courbe parabolique [*]

Remarque

En mécanique classique, toutes les élongations sont possibles ainsi que toutes les valeurs de l'énergie. L'absorption ou l'émission de l'énergie devrait être un phénomène continu. Maintenant nous allons voir comment la mécanique quantique nous permis de modifier cette conception.

I.3. L'étude quantique

I.3.1. L'oscillateur harmonique quantique à une dimension

A) Position du problème

Le principe de correspondance [1] permet de passer des grandeurs classique aux opérateurs correspondants [1]), [2]

En mécanique quantique le hamiltonien d'un oscillateur harmonique unidimensionnel s'écrit sous la forme:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}mw^2\hat{x}^2 \quad (I - 33)$$

Où \hat{p}_x est la composante sur l'axe x de l'opérateur impulsion de la particule.

Il faut alors résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps associée à ce hamiltonien :

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (I - 34)$$

Où E est l'énergie associée à un état propre $|\psi\rangle$ du système

Il est alors possible d'écrire cette équation en représentation position, compte tenu de

$$\hat{x} = x\hat{I} \quad (I - 35)$$

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad (I - 36)$$

Ce qui donne l'équation différentielle suivante pour la fonction d'onde

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle \quad (I - 37)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(E - \frac{mw^2}{2}x^2 \right) \psi(x) \quad (I - 38)$$

La résolution mathématique de cette équation ne présente pas de difficultés majeures, bien qu'elle conduise à des calculs assez complexes. Toutefois une telle méthode est surtout peu explicite physiquement, aussi est-il préférable d'employer une autre approche, très féconde, développée par Paul Dirac, qui non seulement permet d'obtenir les valeurs propres du hamiltonien sans résoudre explicitement l'équation différentielle précédente, mais qui peut être généralisée à d'autres situations (cf. quantification du champ électromagnétique classique, ou étude des vibrations dans un cristal, par exemple).

B) Propriétés générales des états propres

Avant toute résolution, il est possible de déduire certaines propriétés importantes des valeurs et états propres du hamiltonien quantique précédent

Les valeurs propres E de \hat{H} sont toujours positives ou nulles :

En effet pour un état $|\psi\rangle$ quelconque, il est évident que: $\| \langle \hat{x}|\psi\rangle \|^2 \geq 0$ Or

$$||\langle \hat{x}|\psi\rangle||^2 = \langle \psi|\hat{x}^+\hat{x}|\psi\rangle = \langle \psi|\hat{x}^2|\psi\rangle = \langle \hat{x}^2\rangle \geq 0 \quad (I - 39)$$

De façon évidente, il en est de même pour le terme en \hat{p}^2 donc pour tout état $|\psi\rangle$

$$\langle \psi|\hat{H}|\psi\rangle \geq 0 \quad (I - 40)$$

L'énergie de l'état fondamental est nécessairement non nulle:

En introduisant les variances des valeurs moyennes de \hat{x} Et de \hat{p}^2

$$\text{Soit} \quad (\Delta x)^2 = \langle \hat{x}^2\rangle - \langle \hat{x}\rangle^2 \quad (I - 41)$$

$$\text{Et} \quad (\Delta p_x)^2 = \langle \hat{p}_x^2\rangle - \langle \hat{p}_x\rangle^2 \quad (I - 42)$$

Il est possible de montrer que:

$$\langle \hat{H}\rangle \geq \frac{\hbar\omega}{2} \quad (I - 43)$$

Par suite l'état fondamental de l'oscillateur harmonique quantique a une énergie non nulle (énergie du point zéro), contrairement au cas classique, et ceci résulte directement de la relation d'incertitude quantique entre \hat{x} et \hat{p}_x

- Le confinement de la particule dans ce potentiel indique que le spectre de ces énergies sera discret.
- Le système ne fait apparaître qu'un seul degré de liberté, il n'y aura donc qu'un seul nombre quantique.

C) Introduction d'opérateurs sans dimension:

Comme dans le cas classique il est utile d'introduire un hamiltonien sans dimension, dit *réduit*. Ceci est aisé dans la mesure où il est aisé d'introduire une « échelle » d'énergie pour le système en utilisant la quantité $\hbar\omega$ par suite (\hbar est la constante de Planck réduite) :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 = \hbar\omega \left[\frac{\hat{p}_x^2}{2m\hbar\omega} + \frac{m\omega^2\hat{x}^2}{2\hbar} \right] = \frac{\hbar\omega}{2} \left[\left(\frac{\hat{p}_x}{\sqrt{m\hbar\omega}} \right)^2 + \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x} \right)^2 \right] \quad (I - 44)$$

Il est facile de simplifier l'écriture de \hat{H} en utilisant les opérateurs sans dimension (mais hermitiens) suivants :

$$\hat{P} = \left(\frac{\hat{p}_x}{\sqrt{m\hbar\omega}} \right) \quad \text{et} \quad \hat{X} = \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x} \right) \quad (I - 45)$$

Compte tenu de la relation de commutation $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$, la relation de commutation entre ces nouveaux opérateurs s'écrit :

$$[\hat{X}, \hat{P}] = i \quad (I - 46)$$

En termes de ces opérateurs « réduits » le hamiltonien de l'oscillateur harmonique unidimensionnel s'écrit sous la forme :

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{X}^2 + \hat{P}^2) \quad (I - 47)$$

Remarque :

- La quantité $\sqrt{\frac{\hbar}{mw}}$ a la dimension d'une longueur.
- Les opérateurs « réduits » d'énergie, de position et d'impulsion quantiques ont des expressions qui rappellent celles utilisées dans le cas classique, sauf pour l'utilisation de la quantité \hbar

D) Opérateurs d'échelle :

En utilisant la relation de commutation entre les opérateurs « réduits » de position et d'impulsion il est facile de vérifier l'identité suivante :

$$(\hat{X} - i\hat{P})(\hat{X} + i\hat{P}) = \hat{X}^2 + \hat{P}^2 + i(\hat{X}\hat{P} - \hat{P}\hat{X}) = \frac{2}{\hbar\omega}\hat{H} - \hat{I} \quad (I - 48)$$

Ceci suggère l'introduction des opérateurs non-hermétiques, appelés « opérateurs d'échelle », adjoints l'un de l'autre :

$$\hat{a} = \frac{(\hat{X} + i\hat{P})}{\sqrt{2}} \quad (I - 49)$$

$$\hat{a}^+ = \frac{(\hat{X} - i\hat{P})}{\sqrt{2}} \quad (I - 50)$$

Ces opérateurs sont dits respectivement d'annihilation et de création de quantum d'énergie, pour des raisons qui apparaîtront plus bas. Il est facile de déterminer le commutateur entre ces deux opérateurs :

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = \hat{I} \quad (I - 51)$$

De même, les opérateurs \hat{X} et \hat{P} expriment sous la forme

$$\hat{X} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}^+ + \hat{a}) \quad (I - 52)$$

$$\hat{P} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}^+ - \hat{a}) \quad (I - 53)$$

Le hamiltonien du système peut alors s'écrire sous la forme:

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \hat{I} \right) = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \hat{I} \right) \quad (I - 54)$$

Où il a été introduit l'opérateur :

$\hat{N} = \hat{a}^+ \hat{a}$ Appelé parfois « opérateur nombre de quanta de vibration ».

Par suite, la détermination des valeurs propres du hamiltonien se ramène à celles de l'opérateur sans dimensions \hat{N} qui est évidemment hermitien puisque

$$\hat{N}^+ = (\hat{a}^+ \hat{a})^+ = \hat{a}^+ (\hat{a}^+)^+ = \hat{N} \quad (I - 55)$$

Remarque :

- l'opérateur d'échelle \hat{a} peut être considéré comme le « pendant quantique » de la quantité complexe définie dans le cas classique, partie 1.
- il est intéressant alors de comparer l'expression du hamiltonien classique « réduit » avec celle obtenu dans le cas quantique. En dehors du facteur \hbar la principale différence vient de l'apparition du terme supplémentaire en $\frac{1}{2}$ dans le cas quantique, lié au caractère non commutatif des opérateurs d'échelle (en fait \hat{x} , de \hat{p}_x et), qui donnera lieu à l'apparition de l'énergie dite de « point zéro ».

I.4. Calcul des valeurs propres

Les états propres commun de \hat{N} et \hat{H} sont notés $|v\rangle$ avec pour valeurs propres: $\hat{N}|v\rangle$ la valeur propre v étant a priori un réel. Les valeurs propres de \hat{H} sont alors de la forme:

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (I - 56)$$

Dans la mesure où cela ne change pas les résultats pour les valeurs propres il n'est pas nécessaire dans un premier temps de prendre en compte une éventuelle dégénérescence de ces états propres.

On dit que l'énergie ne peut posséder que certaines valeurs bien définies; on parle alors de valeurs discrètes. Sur la figure (I-2) représentant le potentiel harmonique, les niveaux d'énergie totale possibles sont représentés par des lignes horizontales équidistantes. L'intersection de ces lignes horizontales avec la parabole représente les élongations minimales et maximales de la liaison où l'énergie potentielle est égale à l'énergie totale.

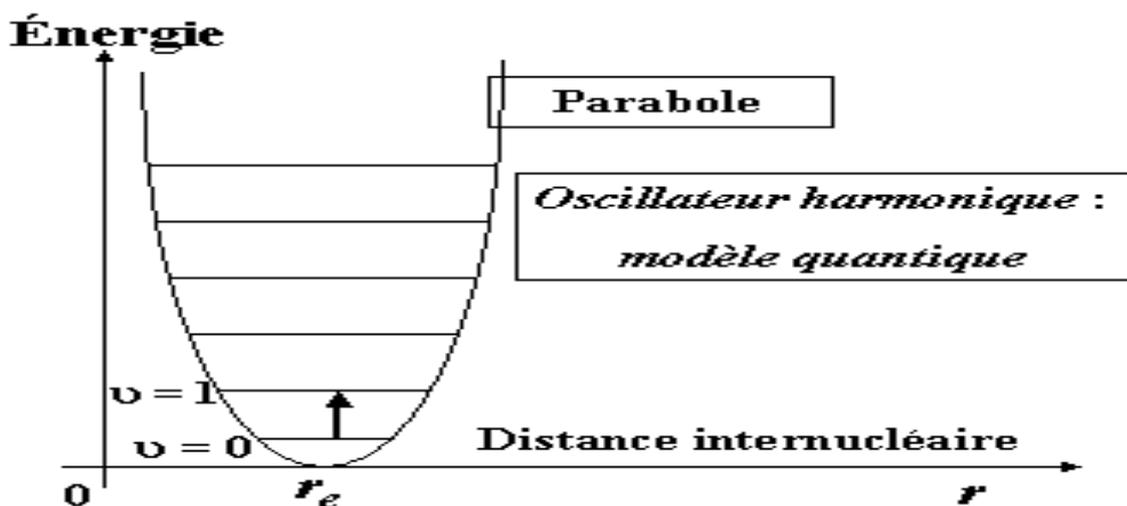


Figure (I-2) : Présentation du potentiel harmonique ainsi que les niveaux d'énergie prévue par la mécanique quantique.[*]

Remarque

Mentionnons également que la description quantique du mouvement de l'oscillateur harmonique remet en question non seulement le caractère continu des valeurs d'énergie, mais aussi la nature même de ce mouvement.

Dans ce contexte nous disons que la mécanique quantique prévoit des petits nombres quantiques et que les positions les plus extrêmes sont moins probables que les positions situées près de l'équilibre ce qui est mal prévu par la mécanique classique. En effet, selon la mécanique classique, l'oscillateur se déplace plus lentement quand il se trouve loin de la position d'équilibre. Il passe donc une plus grande partie de son temps dans ces régions. En conséquence, à un instant quelconque, il y a plus de chances de le trouver loin de sa position d'équilibre que près de celle-ci.

I.4.1. Relations de commutation utiles:

À partir de la relation de commutation précédente entre les opérateurs d'échelle, il vient facilement :

$$[\hat{N}, \hat{a}] = \hat{N}\hat{a} - \hat{a}\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a}\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^+\hat{a} = -[\hat{a}, \hat{a}^+]\hat{a} = -\hat{a} \quad (I - 57)$$

$$[\hat{N}, \hat{a}^+] = \hat{N}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a}^+\hat{a} - \hat{a}^+\hat{a}\hat{a}^+ = \hat{a}^+[\hat{a}, \hat{a}^+] = \hat{a}^+ \quad (I - 58)$$

Ces diverses relations rendent possible la détermination des valeurs propres de \hat{N}

I.4.2. Action des opérateurs d'échelle sur les états propres : $|v\rangle$

En utilisant les notations et relations précédentes, il vient facilement :

$$[\hat{N}, \hat{a}]|v\rangle = \hat{N}(\hat{a}|v\rangle) - v(\hat{a}|v\rangle) = -\hat{a}|v\rangle \quad (I - 59)$$

Ce qui donne :

$$\hat{N}(\hat{a}|v\rangle) = (v - 1)(\hat{a}|v\rangle) \quad (I - 60)$$

Autrement dit ($\hat{a}|v\rangle$) est un vecteur propre de de valeur propre $(v - 1)$ il est possible de poser :

$$\hat{a}|v\rangle = \alpha(v - 1) \quad (I - 61)$$

Avec α nombre complexe qui peut être déterminé à une phase près en utilisant le fait que :

$$|\alpha|^2 = \|\hat{a}|v\rangle\|^2 = \langle v|\hat{a}^+\hat{a}|v\rangle = v \quad (I - 62)$$

Et comme nécessairement :

$$\|\hat{a}|v\rangle\|^2 \geq 0 \quad (I - 63)$$

Il est possible d'en déduire successivement :

1. que les valeurs propres ν de \hat{N} sont positives ou nulles
2. que si en particulier $\nu = 0$, alors $\hat{a}|0\rangle = \vec{0}$ et inversement si $\hat{a}|v\rangle = \vec{0}$ alors

$\hat{a}^+ \hat{a}|v\rangle = \vec{0} = \hat{N}|v\rangle$ Et donc tout état respectant cette condition est état propre de \hat{N} de valeur propre $\nu = 0$

3. qu'en effectuant un choix de phase tel que α soit réel :

Il Vient : $\alpha = \sqrt{\nu}$

Soit encore : $\hat{a}|v\rangle = \sqrt{\nu} |v-1\rangle$

Par suite l'opérateur \hat{a} abaisse la valeur propre ν d'une unité, d'où le nom d'opérateur d'annihilation de quantum (de vibration) donné plus haut.

En procédant de même avec \hat{a}^+ il est possible de vérifier avec la même convention de phase que $\hat{a}^+|v\rangle = \sqrt{\nu+1} |v+1\rangle$ par suite l'opérateur \hat{a}^+

Accroît la valeur propre ν d'une unité, d'où le nom d'opérateur de création de quantum (de vibration) donné plus haut.

I.4.3. Valeurs propres de l'opérateur N

Soit état propre $|v\rangle$ avec ν non entier, positif, N étant le premier entier tel que $N > \nu$, il résulte de la relation $\hat{a}|v\rangle = \sqrt{\nu} |v-1\rangle$ que l'application à N reprises de l'opérateur d'annihilation \hat{a} permettrait d'obtenir un état propre de \hat{N} avec une valeur propre négative, ce qui n'est pas possible puisque les valeurs propres de \hat{N} sont positives ou nulles.

En revanche si $\nu = n$, n entier strictement positif n applications successives de \hat{a} donnent :

$$(\hat{a})^n |v = n\rangle = \sqrt{n!} |0\rangle \quad (I - 64)$$

Et une nouvelle application de \hat{a} donne alors le vecteur nul. Par suite les seules valeurs propres ν de l'opérateur \hat{N} sont les entiers n positif ou nul. L'appellation d'opérateur « nombre de quanta de vibration » donnée plus haut est donc justifiée. Les résultats précédents donnent.

Alors :

Les énergies accessibles par l'oscillateur sont :

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (I - 65)$$

Avec n entier positif ou nul.

Ces états ont les propriétés générales suivantes :

1. Les énergies accessibles par l'oscillateur sont quantifiées. Ce résultat a de nombreuses répercussions en physique statistique par exemple : de fait, il est impossible de décrire correctement les propriétés thermiques des solides (capacité calorifique par exemple)

sans tenir compte du caractère quantifié des états de vibrations des atomes qui les constituent.

2. Les états d'énergie sont espacés de la même quantité $\hbar\omega$. Ceci permet de considérer que le passage de l'état n à l'état $n + p$ correspond à « l'absorption » de quanta d'énergie par le système. Cette façon de penser est en fait très féconde : ainsi l'étude des vibrations dans les solides conduit-elle à introduire la notion de phonons, qui se comportent comme des quasi-particules. De même, et de façon plus significative, la quantification du champ électromagnétique conduit à introduire les modes propres de ce champ, appelé « photons ».
3. Comme cela a déjà mis en évidence qualitativement, l'énergie de l'état fondamental est non nulle, avec $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ appelé souvent « énergie du point zéro » de l'oscillateur. Il a déjà été montré que cette situation, très différente du cas classique, résulte de la relation d'incertitude de Heisenberg.

I.4.4. Détermination des états propres :

A) Non-dégénérescence de l'état fondamental:

En supposant que l'état fondamental est k -fois dégénéré, il est possible de poser

$$|0\rangle = |0, \lambda\rangle \quad (I - 66)$$

Avec $\lambda = 1, 2, \dots, k$. Comme pour tout $\lambda \hat{a}|0, \lambda\rangle = \vec{0}$, il est possible de revenir à la définition l'opérateur d'annihilation \hat{a} et de donner l'équation différentielle correspondante en représentation position que doivent satisfaire les fonctions d'onde $\psi_0^\lambda(x)$ pour tout k :

$$\frac{d\psi_0^\lambda}{dx} + \frac{m\omega}{\hbar} x \psi_0^\lambda(x) = 0 \quad (I - 67)$$

Cette équation est aisément soluble par séparation des variables et abouti à une même fonction, à une constante (complexe en général) de normalisation près : [3]

$$\psi_0(x) = C_0 \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) \quad (I - 68)$$

La normalisation de ce résultat, permet d'obtenir :

$$C_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (I - 69)$$

Par suite, les solutions étant proportionnelles entre elles, l'état fondamental est non dégénéré.

Il est alors facile de voir que tous les états propres du hamiltonien sont non dégénérés : en effet si c'était le cas il serait possible à partir de deux états $|n, 1\rangle$ et $|n, 2\rangle$ de même énergie E_n d'obtenir, par application à n reprises de l'opérateur d'échelle \hat{a} deux états fondamentaux dégénérés $|0, 1\rangle$ et $|0, 2\rangle$ distincts, ce qui est impossible du fait de la non-dégénérescence de l'état fondamental

B) États propres de l'opérateur N

Une démonstration par récurrence utilisant l'opérateur de création de quantum de vibration montre que les états propres de $\hat{a}^+ \hat{a}$ s'écrivent :

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^+)^n |0\rangle \quad (I - 70)$$

En représentation position, il suffit de substituer l'expression de \hat{a}

$$\psi_0(x) = \langle x|0\rangle \quad (I - 71)$$

Pour obtenir l'expression de la fonction d'onde

$$\psi_n(x) = \langle x|n\rangle \quad (I - 72)$$

Sous la forme :

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \left(X - \frac{d}{dX}\right)^n \exp\left(-\frac{X^2}{2}\right) \quad (I - 73)$$

Avec:

$$X = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad \text{Position réduite.}$$

En introduisant les polynômes d'Hermite $H_n(x)$ sous leur forme dite « physique » définie par

$$e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x) = \left(X - \frac{d}{dX}\right)^n e^{-\frac{x^2}{2}} \quad (I - 74)$$

Il est finalement possible d'obtenir l'expression générale de la fonction d'onde $\psi_n(x)$:

$$\psi_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} H_n\left(\frac{m\omega}{\hbar} x\right) e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} \quad (I - 75)$$

Il est facile de vérifier que ces fonctions d'ondes sont orthogonales entre elles et normalisées à l'unité, en utilisant les relations d'orthogonalité des polynômes d'Hermite. Par ailleurs, la parité de la fonction d'onde $\psi_n(x)$ est celle de n .

Cette dernière relation nous permet de retrouver explicitement autant de fonctions d'ondes que nécessaire. Par exemple pour $n = 1$ il vient :

$$\psi_1(x) = \left(\frac{4}{\pi} \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^3\right)^{\frac{1}{4}} x e^{-\frac{1m\omega}{2\hbar} x^2} \quad (I - 76)$$

$$\psi_2(x) = \left(\frac{m\omega}{4\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \left(2 \frac{m\omega x^2}{2\hbar} - 1\right) e^{-\frac{1m\omega}{2\hbar} x^2} \quad (I - 77)$$

D'une façon générale, on retrouve, bien sûr, les fonctions d'ondes obtenues par la méthode Polynomiale en mécanique ondulatoire.

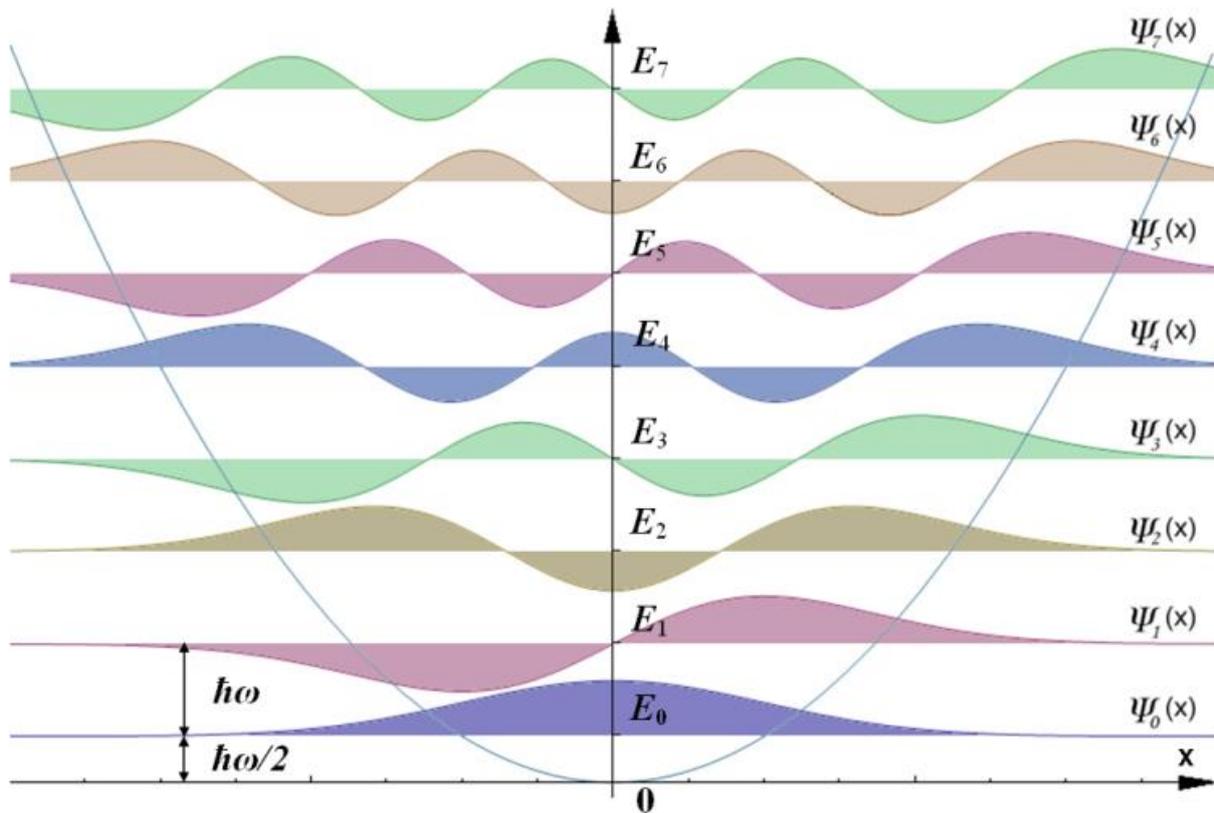


Figure (I-1) : Représentation des sept premiers niveaux d'énergie et des fonctions d'onde associées $\psi_n(x)$ de l'oscillateur harmonique quantique unidimensionnel.[*]

I.4.5. Valeurs moyennes

a) Etats propres $|\psi_n\rangle$ [4, 5,6]

$$\langle X \rangle = \langle \psi_n | X | \psi_n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \langle \psi_n | \hat{X} | \psi_n \rangle \quad (I - 78)$$

$$= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle \psi_n | \hat{a} + \hat{a}^\dagger | \psi_n \rangle$$

$$= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle \psi_n | (\sqrt{n} |\psi_{n-1}\rangle + \sqrt{n+1} |\psi_{n+1}\rangle) \rangle \quad (I - 79)$$

$$= 0$$

Ou:

$$\langle \psi_n | X | \psi_n \rangle = \int \psi_n^*(x) x \psi_n(x) dx \quad (= 0) \quad (I - 80)$$

Le potentiel de l'oscillateur harmonique étant une fonction paire de x les fonctions propres $\psi_n(x)$ sont soit paires, soit impaires. On peut d'ailleurs vérifier que la parité des $\psi_n(x)$ est égale à $(-1)^n$.

Il en résulte que l'intégrale ci-dessus est toujours nulle.

De même :

$$\begin{aligned} \langle P \rangle &= \langle \psi_n | P | \psi_n \rangle = \sqrt{m\hbar\omega} \langle \psi_n | \hat{P} | \psi_n \rangle & (I - 82) \\ &= -i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} \langle \psi_n | \hat{a} + \hat{a}^\dagger | \psi_n \rangle \\ &= 0 \end{aligned}$$

Mais:

$$\begin{aligned} \langle X^2 \rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle \psi_n | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2 | \psi_n \rangle & (I - 83) \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle \psi_n | (\hat{a}^2 + \hat{a}^{\dagger 2} + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a})^2 | \psi_n \rangle \\ \langle \psi_n | \hat{a}^2 | \psi_n \rangle &= \langle \psi_n | \sqrt{n(n-1)} | \psi_{n-2} \rangle = 0 \\ \langle \psi_n | \hat{a}^{\dagger 2} | \psi_n \rangle &= \langle \psi_n | \sqrt{(n+1)(n+2)} | \psi_{n+2} \rangle = 0 \\ \langle \psi_n | \hat{a}\hat{a}^\dagger | \psi_n \rangle &= \langle \psi_n | (n+1) | \psi_n \rangle = n+1 \\ \langle \psi_n | \hat{a}^\dagger\hat{a} | \psi_n \rangle &= \langle \psi_n | n | \psi_n \rangle = n & (I - 84) \end{aligned}$$

Donc

$$\langle X^2 \rangle = (2n+1) \frac{\hbar}{2m\omega} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar}{m\omega} \quad (I - 85)$$

De même

$$\langle P^2 \rangle = (2n+1) \frac{m\hbar\omega}{2} = \left(n + \frac{1}{2}\right) m\hbar\omega \quad (I - 86)$$

Alors

$$\begin{aligned} (\Delta X)^2 &= \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar}{m\omega} \\ (\Delta P)^2 &= \langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right) m\hbar\omega & (I - 87) \end{aligned}$$

Alors

$$\Delta X \cdot \Delta P = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \quad \left(\geq \frac{\hbar}{2}\right) \quad (I - 88)$$

Remarque :

$$\left\langle \frac{P^2}{2m} \right\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{E_n}{2} \quad (I - 89)$$

$$\langle V(x) \rangle = \frac{1}{2} m\omega^2 \langle X^2 \rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{E_n}{2} \quad (I - 90)$$

Théorème du Virile:

$$\langle T \rangle = \langle V \rangle = \frac{E_n}{2} \quad (I - 91)$$

pour $V = \lambda X^2$

Plus généralement :

$$V(x) = \lambda X^n \quad (I - 92)$$

$$2 \langle T \rangle = n \langle V \rangle$$

ici $n = 2 \rightarrow \langle T \rangle = \langle V \rangle$

I.4.6. Paquets d'ondes : superposition de $|\psi_n\rangle$

Considérons maintenant un oscillateur harmonique dans un état $|\varphi\rangle$ quelconque. H hermétique $|\psi_n\rangle$ Fonctions propres de $H \rightarrow |\psi_n\rangle$ base de l'espace des états \rightarrow On peut écrire: [6, 7]

$$|\varphi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} C_n |\psi_n\rangle \quad (I - 93)$$

D'une façon générale, $|\varphi\rangle$ évoluera au cours du temps. En particulier, si à $t=0$

$$|\varphi(0)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} C_n(0) |\psi_n\rangle \quad (I - 94)$$

On aura:

$$\begin{aligned} |\varphi(t)\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} C_n(0) \exp\left(\frac{-iE_n t}{\hbar}\right) |\psi_n\rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} C_n(0) \exp\left(-i\left(n + \frac{1}{2}\right) \omega t\right) |\psi_n\rangle \end{aligned} \quad (I - 95)$$

On a alors, par exemple :

$$\langle X \rangle (t) = \langle \varphi_n(t) | X | \varphi_n(t) \rangle \quad (I - 96)$$

$$\sum_m \sum_n C_m^*(0) C_n(0) X_{mn} \exp(i(m-n)\omega t) \quad (I - 97)$$

Avec:

$$X_{mn} = \langle \varphi_n | X | \varphi_n \rangle \quad (I - 98)$$

La somme ne comprend que des termes en $\exp(\pm i\omega t)$

$$\langle X \rangle (t) = A e^{i\omega t} + B e^{-i\omega t}$$

$$= C \cos(\omega t + \psi) \quad (I - 99)$$

$\langle X \rangle (t)$ Est fonction sinusoidale du temps, comme pour l'oscillateur harmonique classique. Il en est bien sûr de même pour $\langle P \rangle (t)$.

Ce résultat peut d'ailleurs se retrouver grâce au théorème d'Ehrenfels :

$$\frac{d}{dt} \langle X \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [X, H] \rangle \quad (I - 100)$$

$$[X, H] = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \hbar\omega [\hat{X}, \hat{H}] \quad (I - 101)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\hbar\omega}{m}} \left[(\hat{a}^+ + \hat{a}), \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &= \frac{\hbar}{m\sqrt{2}} \sqrt{m\hbar\omega} [(\hat{a}^+, \hat{a}^+ \hat{a}) + (\hat{a}, \hat{a}^+ \hat{a})] \\ &= \frac{\hbar}{m\sqrt{2}} \sqrt{m\hbar\omega} [(\hat{a}^+, \hat{N}) + (\hat{a}, \hat{N})] \\ &= \frac{\hbar}{m\sqrt{2}} \sqrt{m\hbar\omega} [(-\hat{a}^+) + (\hat{a})] \\ &= \frac{i\hbar}{m} \sqrt{m\hbar\omega} \left(\frac{i}{\sqrt{2}} (\hat{a}^+) - (\hat{a}) \right) = \frac{i\hbar}{m} \sqrt{m\hbar\omega} \hat{P} \\ &= \frac{i\hbar}{m} P \end{aligned} \quad (I - 102)$$

$$\frac{d}{dt} \langle X \rangle = \frac{\langle P \rangle}{m} \quad (I - 103)$$

De même :

$$\frac{d}{dt} \langle P \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [P, H] \rangle = -m\omega^2 \langle X \rangle \quad (I - 104)$$

On aura:

$$\langle X \rangle (t) = \langle X \rangle (0) \cos \omega t + \frac{\langle P \rangle (0)}{m\omega} \sin \omega t \quad (I - 105)$$

$$\langle P \rangle (t) = \langle P \rangle (0) \cos \omega t - m\omega \langle X \rangle (0) \sin \omega t \quad (I - 106)$$

I.4.7. Interprétation

En analysant ces fonctions d'ondes, on retrouve de nombreux résultats classiques : la particule dans le puits de potentiel a une probabilité de présence plus élargie si elle a une énergie plus haute (une bille au fond d'un puits va monter plus haut sur les bords si elle a plus d'énergie), la particule a plus de chance de se retrouver sur ces positions éloignées du centre du puits (la bille a une vitesse d'autant plus petite qu'elle est haut dans le puits : elle va donc passer beaucoup plus de temps en hauteur qu'au fond du puits)

I.4.8. Applications :

Pour tous les calculs où des particules sont dans un puits de potentiel, l'approximation harmonique est très intéressante (en effet, on remarque que le développement limité à l'ordre 2 d'un puits nous donne une parabole). Par exemple si l'on souhaite étudier un « piège harmonique » à deux dimensions (condensation de Bose-Einstein à 2D) on pourra poser le Hamiltonien suivant pour débiter l'étude :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(\hat{x}^2 + \hat{y}^2) \quad (I - 107)$$

I.5. Généralisation à trois dimensions

Ces calculs pour une seule dimension se généralisent très bien à 3 dimensions. L'hamiltonien est alors simplement sous la forme d'une somme de trois hamiltoniens indépendants, qui sont donc étudiés séparément exactement comme nous l'avons fait précédemment.

Les énergies accessibles par l'oscillateur sont [8,9] :

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{3}{2} \right) \quad (n \geq 0) \quad (I - 108)$$

Avec : $n = n_x + n_y + n_z$ l'énergie dépend de trois nombres quantiques indépendants. Pour une même énergie, il va donc être possible d'imaginer des configurations différentes : les niveaux d'énergie sont dégénérés.

On calcule le nombre de dégénérescences pour le nième niveau d'énergie : [10] $n=1$

$$g_n = \frac{(n+1)(n+2)}{2} \quad (I - 109)$$

I.6. Conclusion

Maintenant que nous avons exposé le formalisme théorique de l'oscillateur harmonique d'un point de vue classique et quantique *via* des méthodes assez sophistiquées en passant par Newton, Lagrange et Hamilton puis via les opérateurs d'annihilation et de création qui agissent sur un espace de Fock, nous passerons au cas de l'étude de l'oscillateur harmonique en état de perturbation et nous choisissons la fameuse formulation de Morse qui sera l'objectif du deuxième chapitre..

I.7. Référence :

- [1] A.Messiah : Mécanique Quantique, Tome2(Dunodédition1995).Walter Grenier
2002
- [2] LeonardL.Schiø, Quantum mechanics, thirddédition 51 2006
- [3] Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, Mécanique quantique [détail de l'édition].2003
- [4]Albert Messiah, Mécanique quantique [détail des éditions].
- [5]Lev Landau et Evgueni Lifchits, Physique théorique, t. 3 : Mécanique quantique [détail des éditions].1995
- [6]Lev Landau et Evgueni Lifchits, Physique théorique, t. 4 : Électrodynamique quantique [détail des éditions].1999
- [7] L. Basdevant et J. Dalibard, Mécanique quantique [détail des éditions].2005
- [8] Feynman, Mécanique Quantique.2001
- [9]. Ayant, E. Belorizky, Cours de mécanique quantique.2001
- [10]. Shankar, Principles of quantum mechanics, 2e édition, NY, Plenum publishing, 1994, chap. 7.
- [*]Elok Fidiani AIP conference Proceedings 1719, 030001 (2016)**

II. L'oscillateur de Morse

II.1. Introduction

Nous concentrerons dans ce chapitre à l'étude de l'oscillateur de Morse d'un point de vue général. Pour cela nous allons exposer tous ce qui va nous aider par la suite sur ce potentiel. Rappelons que le potentiel de Morse, suivant le nom du grand physicien Philip Morse correspond à un modèle pratique d'énergie potentielle pour des molécules diatomiques. Il est introduit par son savant d'une manière empirique d'où loi empirique Il décrit le mouvement d'une particule plongée dans un potentiel anharmonique. Il est utilisé généralement pour décrire la spectroscopie de molécules diatomiques et la dynamique vibratoire anharmonique. Il peut de développer sous un traitement de Taylor en donnant à l'apparition des termes harmonique, cubique et quadratique dont les coefficients apparaissent sous forme de paramètres de dilatation.

Il représente une meilleure approximation pour décrire la structure vibrationnelle de la molécule que celle d'un oscillateur harmonique quantique. Il se comprend d'une manière explicite via la détermination des effets d'une rupture de liaison, comme l'existence des états non liés.

Il prend aussi en compte l'anharmonicité des liaisons réelles et la probabilité non nulle de la transition pour les états harmoniques et les bandes de combinaison. Ici aussi, nous allons étudier l'étude d'une manière classique puis une seconde fois nous nous passons à l'enquête quantique. Nous en donnerons ici un bref aperçu.

II.2. Etude classique

En partant de la fameuse relation du potentiel de Morse qui s'écrit [1] : $D e^{-x}(e^{-x} - 2)$

$$V(x) = 12\beta e^{-x}(e^{-x} - 2) \quad (II - 1)$$

Où β est un paramètre constant représentant l'énergie de dissociation on peut le tracer d'une manière graphique.

Sa représentation graphique suivant des différentes valeurs du paramètre β est décrite par la figure (II-1). En analysant la forme de son expression (II-1) on peut dire qu'il n'est pas polynomial car quand $V(x) \rightarrow \infty$ et il s'annule quand $x \rightarrow \infty$. Il a un minimum local à $x = 0$ et la profondeur du potentiel est $\beta / 2$. L'oscillateur de Morse a été présenté comme un modèle utile pour le potentiel interatomique et pour l'adaptation des spectres vibratoires de molécules diatomiques. Il est également utilisé pour décrire la photodissociation de molécules telles que l'excitation multi photonique de molécules triatomiques dans un milieu dense ou dans une cellule agacée sous haute pression et le pompage d'un modèle local d'une molécule poly atomique par un laser infrarouge.

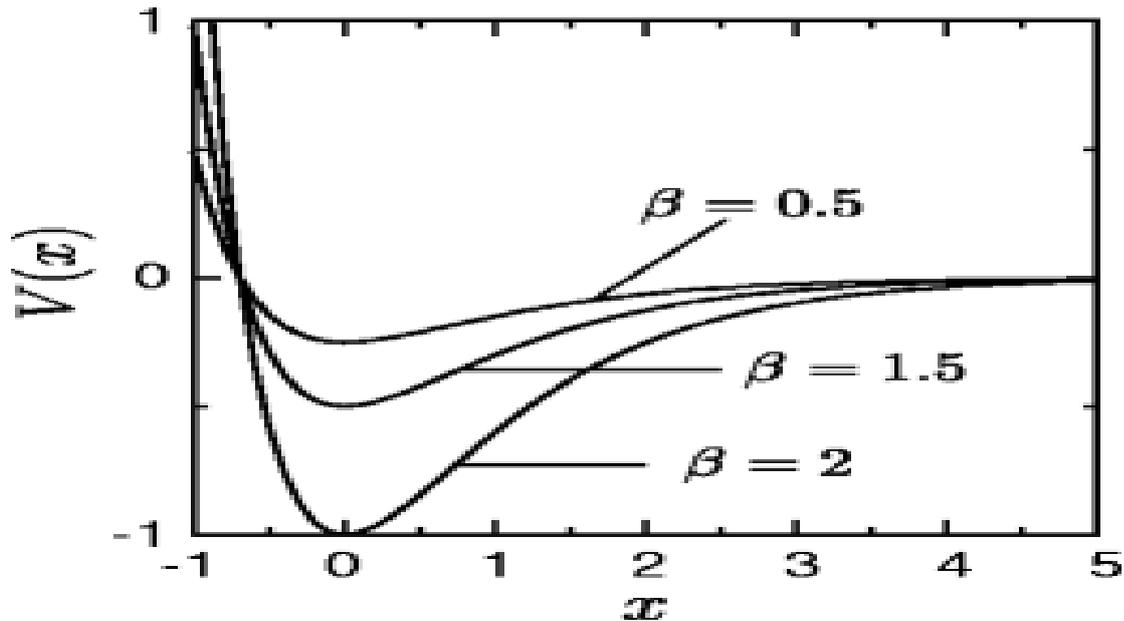


Figure (II-1) : La forme du potentiel Morse pour trois valeurs de β [1].

L'étude classique de son mouvement amorti conduit à une reformulation de l'équation suivante :

$$x + d\dot{x} + \beta e^{-x}(1 - e^{-x}) = f \cos \omega t + g \cos \Omega t, \Omega \gg \omega. \quad (II - 2)$$

Avec $(f \cos \omega t + g \cos \Omega t)$ est le terme extérieur.

En raison de la présence des fonctions sinusoïdales du terme externe conduit à des périodes $T = 2\pi / \omega$.

Qui se décompose suivant les périodes $2\pi / \Omega$ et $2\pi / \omega$ respectivement.

II.2.1. Les phénomènes de résonance

Pour analyser le phénomène de la résonance et l'effet de l'influence de la forme du potentiel sur la résonance via la présence des deux pulsations, nous allons appliquer la théorie des perturbations.

Nous faisons appel aux mathématiques, qui nous exigent de passer par deux étapes fondamentales dont la solution est [1,2] :

1. A partir de la solution sans termes extérieur de l'équation (II-2) du mouvement autour de son point d'équilibre, nous trouvons une expression analytique de l'amplitude qui n'est autre que le rapport entre l'amplitude d'oscillation de la sortie du système à la fréquence ω et l'amplitude f du signal d'entrée. De l'expression de nous extrayons diverses caractéristiques de la résonance vibratoire dans l'oscillateur Morse. En particulier, nous déterminons la valeur de g à laquelle se produit la résonance.
2. Nous allons essayer de confirmer toutes les prédictions théoriques par simulation numérique ce qui est le l'objectif du troisième chapitre. Le traitement théorique utilisé

pour l'analyse de la résonance vibrationnelle avec la force périodique $f \cos \omega t + g \cos \Omega t$ peut être appliqué à d'autres types de force bi harmonique. Nous illustrons cela en particulier pour une forme d'onde carrée de forces à basse fréquence et à haute fréquence.

II.2.2.Calcul perturbatif :

Considérant le potentiel de Morse soumis à un champ externe bi harmonique. En appliquant la théorie de perturbation, nous obtenons une expression analytique pour la probabilité de transition du premier ordre P_{fi} ou une transition d'un i ème état quantique par exemple à un cinquième état quantique dans le temps, provoqué par le champ externe appliqué. Nous analysons l'influence du champ de haute fréquence sur P_{fi} et nous montrons la présence de la résonance et d'antirésonances.

Principe

Pour trouver une solution approximative de l'équation (II-2), nous utilisons la méthode de la séparation des variables toute en supposant que $x = X(t) + \psi(t, \tau = \Omega t)$, où X et ψ sont des variations lentes et rapides et en posant $x = X + \psi$ l'ajout et la retranche des termes suivant nous obtenons [1,2] :

$$\beta(e^{-\psi})e^{-x} \text{ and } \beta(e^{-2\psi})e^{-2x} \text{ où } (u) = \left(\frac{1}{2\pi}\right) \int_0^{2\pi} u \, d\tau, \tau = \Omega t \quad (II - 3)$$

$$\ddot{X} + d\dot{X} + \beta e^{-X}([e^{-\psi}] - [e^{-2\psi}]e^{-X}) = f \cos \omega t \quad (II - 4)$$

$$\begin{aligned} \ddot{\psi} + d\dot{\psi} + \beta e^{-X}(e^{-\psi} - [e^{-\psi}]) \\ - \beta e^{-2\psi}(e^{-2\psi} - [e^{-2\psi}]) = g \cos \Omega t. \end{aligned} \quad (II - 5)$$

La solution de cette équation via $\psi = \mu \cos \Omega t$ où $\mu = g / \Omega^2$. donne :

$$[e^{-\psi}] = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{\mu \cos \tau} \, d\tau = I_0(\mu), \quad (II - 6)$$

$$[e^{-2\psi}] = I_0(2\mu) \quad (II - 7)$$

Où $I_0(z)$ est la fonction de Bessel modifiée.

Maintenant l'équation (II-2) deviendrait :

$$\ddot{X} + d\dot{X} + \beta e^{-X}(I_0(\mu) - I_0(2\mu)e^{-X}) = f \cos \omega t. \quad (II - 8)$$

Qui peut être traitée comme l'équation du mouvement d'une particule soumis à une force périodique et au frottement linéaire.

Dans ce contexte on dit que pour une oscillation lente autour de X et pour un changement de variable $Y = X - X^*$ autour d' $Y = 0$ l'équation (II-2) devienne :

$$\ddot{Y} + d\dot{Y} + \omega_r^2 e^{-Y}(1 - e^{-Y}) = f \cos \omega t, \quad (II - 9)$$

Ou $\omega_r^2 = \beta \frac{I_0(\mu)}{I_0(2\mu)}$.

Pour des amplitudes $|f| \ll 1$, il est raisonnable de supposer que l'amplitude de Y est petit, de sorte que nous les développons via les séries de e^{-Y} et e^{-2Y} et en négligeant les termes non linéaires dans Y. Il en résulte l'équation linéaire suivante :

$$\ddot{Y} + d\dot{Y} + \omega_r^2 Y = f \cos \omega t. \tag{II - 10}$$

Ou ω_r Est la fréquence de résonance de l'oscillation du mouvement.

II.3. Etude quantique

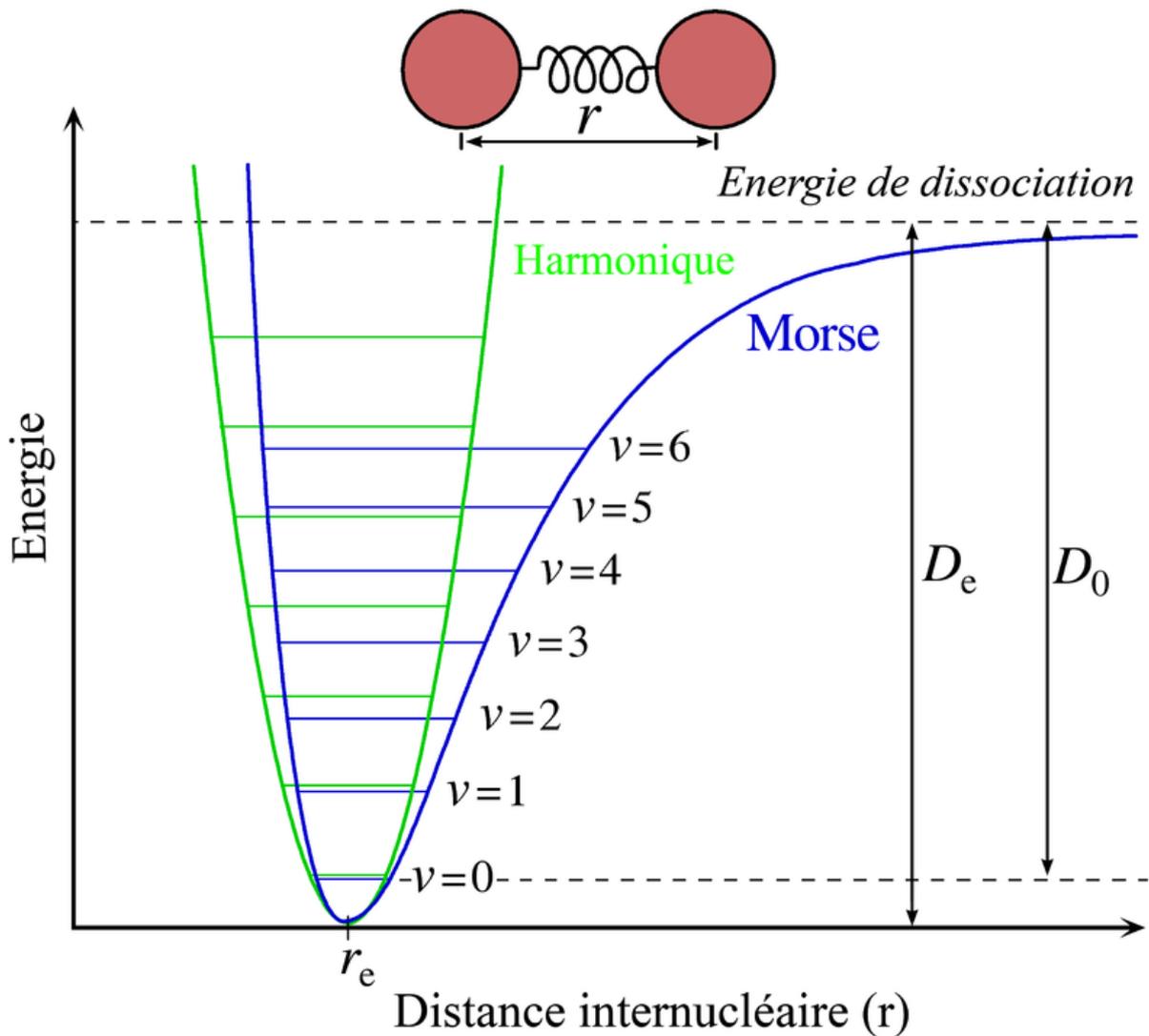


Figure (II-2) : Distance internucléaire en potentiel de morse [3]

Commentaire :

Potentiel de Morse (en bleu) et potentiel d'oscillateur harmonique (vert). Contrairement aux niveaux d'énergie du potentiel d'oscillateur harmonique Séparés de $\hbar\omega$, l'espacement entre niveaux du potentiel de Morse décroît lorsque l'énergie approche de l'énergie de dissociation. La profondeur du puits D_e est plus importante que l'énergie de dissociation D_0 en raison de l'énergie de point 0 du niveau vibrationnel le plus bas ($v = 0$). D_0 Est la grandeur accessible à l'expérience.

II.3.1.La fonction potentielle

Bien que la physique en général nécessite la connaissance d'une expression de la fonction potentielle car l'absence de cette dernière pose un problème non seulement d'un point de vue théorique mais aussi computationnelle. La fonction potentielle de ce problème physique est donné par le savant Morse comme :

$$V(x) = V_0(e^{-2x/r_e} - 2e^{-x/r_e}) = V_0(e^{\frac{2x}{r_e}} - 2) \quad (II - 11)$$

Où x est la distance entre atomes r_e est la longueur de la liaison à l'équilibre, V_0 est la profondeur du puits (définie par rapport aux atomes dissociés) et a contrôle la largeur du potentiel.

L'énergie de dissociation de la liaison est calculée en soustrayant l'énergie de point d'abscisse $x = r_e$ par rapport à la limite de la dissociation quand $x \rightarrow \infty$ de la profondeur

Du puits et la constante de force de la liaison se calcule par le biais de la dérivée de la fonction potentielle de l'équation (II-1).

Maintenant en partant du développement limité en puissances de r au voisinage de r_e du potentiel de l'équation (II-1) nous obtenons :

$$V(r - r_e) = v(r_e) + r_e \frac{dv(r_e)}{dr} + \left(\frac{r_e^2}{2!}\right) \frac{d^2v(r_e)}{dr^2} + \dots \quad (II - 12)$$

II.3.2.Résolution analytique de l'équation de Schrödinger**A) Méthode de changement de variable à une dimension**

De manière quantitative, la résolution de l'équation de Schrödinger relative à un oscillateur harmonique quantique nous donne les énergies et états propres du potentiel de Morse qui peuvent être trouvés aussi en utilisant la méthode par opérateurs de création et d'annihilation. Une des approches possible est l'application d'une factorisation du hamiltonien de l'équation (II-7) qui peut être soluble en faisant un changement de variable.

D'après ce que nous avons écrit auparavant on dit que l'équation de Schrödinger ainsi obtenu est considérée comme indépendante du temps sa forme est [4,5]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + V_0 \left(e^{\frac{2x}{r_e}} - 2e^{-\frac{x}{r_e}} \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (II - 13)$$

Pour simplifier cette équation on définit les variables :

$$k_0 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad \alpha = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} \quad (II - 14)$$

$$z = 2k_0 r_e e^{-\frac{x}{r_e}} \quad e = \alpha r_e \quad (II - 15)$$

De plus on a que :

$$(\partial_x^2) = (\partial_x^2 z) \partial_z + (\partial_x z) \partial_z^2 \quad (II - 16)$$

Ainsi l'équation de Schrödinger deviendrait :

$$\left(\partial_z^2 + \frac{1}{z} \partial_z - \frac{1}{4} + \frac{k_0 r_e}{z} - \frac{e^2}{z^2} \right) \psi(z) = 0 \quad (II - 17)$$

En posant : $k_0 x = n + e + \frac{1}{2}$ alors les comportements asymptotiques de l'équation (II-17) prennent les formes suivantes :

Pour $z \rightarrow \infty$ l'équation devient :

$$\left(\partial_z^2 - \frac{1}{4} \right) \psi(z) = 0 \quad (II - 18)$$

Qui pour solution $e^{-\frac{x}{2}}$

Pour $z \rightarrow 0$ l'équation devient

$$\left(\partial_z^2 + \frac{1}{z} \partial_z - \frac{e^2}{z^2} \right) \psi(z) = 0 \quad (II - 19)$$

Qui pour solution z^e

Ainsi on choisit l'Ansatz suivant :

$$\psi(z) = z^e e^{-\frac{z}{2}} \varphi(z) \quad (II - 20)$$

Avec $\varphi(z)$ une fonction à déterminer, on trouve :

$$(z \partial_z^2 + (2e + 1 - z) \partial_z + n) \varphi(z) = 0 \quad (II - 21)$$

Qui correspond à l'équation hypergéométrique confluyente :

$$z \partial_z^2 \mu(z) + (c - z) \partial_z \mu(z) - a \mu(z) = 0 \quad (II - 22)$$

Qui a pour solution la fonction hypergéométrique confluyente

$$F_1(a; c; z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n}{(c)_n} \cdot \frac{z^n}{n!} \quad (II - 23)$$

Où $(a)_n$ désigne le symbole de Pochâmes c'est-à-dire :

$$(x)_n = x(x-1)(x-2) \dots \dots (x-n+1) \quad (II - 24)$$

Ainsi

$$\varphi(z) = F_1(-n; 2e + 1; z) \quad (II - 25)$$

Et la solution de l'équation de Schrödinger est :

$$\psi(z) = F_1(-n; 2e + 1; z) z^e e^{-\frac{z}{2}} \quad (II - 26)$$

B) Méthode directe via les polynômes de Laguerre

Dans cette section, nous nous intéresserons à l'étude quantique de l'oscillateur de Morse via une résolution importante de l'équation de Schrödinger. Nous construisons notre Hamiltonien de l'oscillateur de Morse pour une molécule diatomique de masse réduite m comme :

$$H_0 = p_x^2 / (2m) + V(x) \quad , \quad (II - 27)$$

Qui contient une partie cinétique et une partie potentielle importante pour ce travail qui s'écrit comme : $V(x) = 12\beta e^{-x}(e^{-x} - 2)$ Ou β est la profondeur du potentiel

Pour être dans le même contexte, nous faisons une équivalence entre les deux potentiels ce qui nous amène à poser $12\beta = V_0$.

Résoudre l'équation de Schrödinger revient à la détermination des vecteurs propres et leurs énergies correspondantes via l'expression suivante :

$$H_0 \varphi_n = E_n \varphi_n \quad (II - 28)$$

Où les φ_n s'écrivent comme des polynômes de Laguerre via la fameuse relation :

$$\varphi_n = N_n z^{\lambda-n-1/2} e^{-z/2} L_n^k(z), \quad (II - 29)$$

Avec la substitution suivante on obtient :

$$z = 2\lambda e^{-x}, \lambda^2 = \frac{m\beta}{h^2}, N_n = \left(k \frac{n!}{(2\lambda - n - 1)!} \right)^{1/2} \quad (II - 30)$$

$$k = 2\lambda - 2n - 1, L_n^k(z) = \frac{z^{-k} e^z}{n!} \cdot \frac{dn}{dz} e^{-z} z^{n+k} \quad (II - 31)$$

Les énergies propres auront l'expression suivante :

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2m} (\lambda - n - 1/2)^2, n = 0, 1, \dots \text{ and } n < \lambda - 1/2. \quad (II - 32)$$

Avec $L_n^k(z)$ sont les polynômes de Laguerre généralisés.

D'après (II-12) on dit que l'oscillateur de Morse présente un nombre fini d'états liés contrôlé par le paramètre β .

En fixant les valeurs de \hbar et m comme unité par commodité et pour un paramètre $\beta = 9$, nous obtenons : [5]

$$E_0 = -3.125, E_1 = -1.125, \quad -0.125. \quad (II - 33)$$

Ce qui conduit automatiquement aux trois états liés.

II.3.3. Les états propres

Après une résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger, les états stationnaires de ce potentiel de Morse correspondent aux valeurs propres suivantes :

$$E(v) = hv_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{[hv_0(v + \frac{1}{2})]^2}{4D_e} \quad (II - 34)$$

Où v est le nombre quantique de vibration, et v_0 a une dimension de fréquence, et est mathématiquement reliée à la masse de la particule, m , et aux constantes de Morse par [4,5] :

$$v = \frac{a}{2\pi} \sqrt{2D_e/m} \quad (II - 35)$$

Alors que l'espace énergétique entre niveaux vibrationnels de l'oscillateur harmonique quantique est constant à hv_0 l'énergie entre niveaux adjacents décroît lorsque v croît pour l'oscillateur de Morse. Mathématiquement, l'écart entre les niveaux de Morse est :

$$E(v + 1) - E(v) = hv_0 - (v + 1) \frac{(hv_0)^2}{2D_e} \quad (II - 36)$$

Ce comportement correspond à l'anharmonicité des molécules réelles. Cependant, cette équation échoue pour certaines valeurs de v pour lesquelles $E(v + 1) - E(v)$ est nulle ou négative. Ceci est dû au nombre fini de niveaux de liaisons dans le potentiel de Morse, états v_m qui maintiennent la liaison. Pour les énergies supérieures à v_m tous les niveaux d'énergie possible sont permis et l'équation pour $E(v)$ n'est plus valable.

En dessous de v_m , $E(v)$ est une bonne approximation de la structure vibrationnelle réelle dans les molécules diatomiques ne pivotant pas. En fait, les spectres moléculaires réels sont généralement lissés par la formule suivante [1]

$$\frac{E_v}{hc} = w_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - w_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (II - 37)$$

Où les constantes $w_e, w_e x_e$ peuvent être directement liées aux paramètres du potentiel de Morse

Remarque

Bien que la molécule soit considérée comme un assemblage d'atomes liés par des forces interatomiques dépendant des positions relatives des noyaux des différents atomes, sa représentation est assimilée comme deux boules liées par un ressort, dont la force de rappel est caractérisée par une énergie potentielle $V(r)$ fonction de la distance entre les centres des boules. Cette définition sous-entend que le cortège électronique qui entoure les noyaux suit instantanément (éventuellement en se déformant) le mouvement de noyaux. Il s'agit d'une excellente approximation dite : approximation de Born-Oppenheimer valable parce que les

vitesse moyennes typiques de déplacement des noyaux sont très petites devant les vitesses moyennes typiques des électrons. La force de rappel, qui caractérise la liaison chimique entre les atomes est essentiellement assurée par le cortège électronique, et dépend de l'état quantique de ce cortège.

II.4. Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'état quantique d'un oscillateur de Morse ou nous avons exposé quelque méthode de calculs de la fonction d'onde solution de la fameuse équation dite équation de Schrödinger. Maintenant nous allons procéder aux calculs numériques ou nous nous intéresserons à convertir tous ce que nous avons vu auparavant à des équations numériques accessible aux calculs ce qui est le fruit du troisième chapitre.

II.5. Référence :

[1] M D McDonnell, N G Stocks, C E M Pearce and D'Abbott, *Spectral Resonance* (Cambridge University Press, Cambridge, 2008)

[2] Graphical depiction of the Morse potential with a harmonic potential for comparison. Created by Mark Somoza March 26 2006. Now in french. Représentation graphique du potentiel de Morse comparé au potentiel harmonique.

[3] Glauber R J. Coherent and incoherent states of the radiation field. *Physical Review*, 131 (1963) 2766.

[4] P. M. Morse, Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. *Phys. Rev.* 1929, **34**, 57-64. DOI:10.1103/PhysRev.34.57

[5] I.G. Kaplan, in *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, Wiley, 2003, p207.

III. Résolution numérique de l'équation de Schrödinger via un potentiel de Morse

III.1. Introduction

Le système quantique à potentiel Morse est un modèle réaliste pour l'étude des vibrations d'atomes dans une molécule diatomique. Comme ce système est très proche de l'oscillateur harmonique, les états cohérents compressés seront construits selon la procédure donnée pour l'oscillateur harmonique, mais nous traiterons d'un nombre fini d'états propres.

C'est un modèle d'interaction interatomique commode pour l'énergie potentielle d'une molécule diatomique. Il s'agit d'une meilleure approximation de la structure vibratoire de la molécule, car elle inclut explicitement les effets de la rupture de liaison, tels que l'existence d'états non liés. Cela explique également l'anharmonicité des liens réels et la probabilité de transition non nulle pour les bandes d'harmoniques et de combinaisons.

Le potentiel de Morse peut également être utilisé pour modéliser d'autres interactions telles que l'interaction entre un atome et une surface.

Cependant, sa forme mathématique inspiré par le physicien Morse, qui est la fonction d'énergie potentielle la plus utilisée pour l'ajustement des données spectroscopiques.

Maintenant nous arrivons à la partie la plus laborieuse de notre travail où on convertit toutes nos équations théoriques vues précédemment aux chapitre I et II à des équations numériques basées sur un organigramme de calcul

III.2. Méthode des différences finies

Pour résoudre numériquement l'équation de Schrödinger, il semble pertinent d'appliquer la méthode de discrétisation de l'espace et des opérateurs. Sous les hypothèses que $\Psi(x)$ est au moins de classe C^2 , un développement de Taylor nous permet d'écrire les deux égalités suivantes [1] :

$$\Psi(x+h) - \Psi(x) = h \frac{d\Psi}{dx}(x) + \frac{h^2}{2!} \frac{d^2\Psi}{dx^2}(x) + O(h^3) \quad (III-1)$$

$$\Psi(x-h) - \Psi(x) = -h \frac{d\Psi}{dx}(x) + \frac{h^2}{2!} \frac{d^2\Psi}{dx^2}(x) + O(h^3) \quad (III-2)$$

Le somme de ces deux égalités :

$$\frac{\Psi(x+h) + \Psi(x-h) - 2\Psi(x)}{h^2} = \frac{d^2\Psi}{dx^2}(x) + O(h^2) \quad (III-3)$$

Apparaît alors équivalent discret de l'opérateur Δ (à une dimension, mais le cas à trois dimensions s'en déduit aisément). La précision de cette expression est en $O(h^2)$.

En discrétisant l'espace d'un pas "h" et en injectant le résultat précédent dans l'équation de Schrödinger, il vient :

$$\frac{\Psi(x+h) + \Psi(x-h) - 2\Psi(x)}{h^2} + f(x)\Psi(x) + O(h^2) = 0 \quad (III-4)$$

$$\Psi(x+h) + \Psi(x-h) - 2\Psi(x) + h^2 f(x)\Psi(x) + O(h^4) = 0 \quad (III-5)$$

Cette équation peut être réécrite de façon à faire apparaître une relation de récurrence entre les valeurs de Ψ aux nœuds du maillage. Le pas de la discrétisation est fixé à h et l'origine est définie par le point O.

Lors de la résolution numérique, l'algorithme débute à $x = -2h$. La connaissance des deux premières valeurs de Ψ_n (il s'agit de l'onde plane écrite précédemment) permet d'initier la récurrence qui donne accès à tous les Ψ_n .

III.3. L'organigramme de calcul :

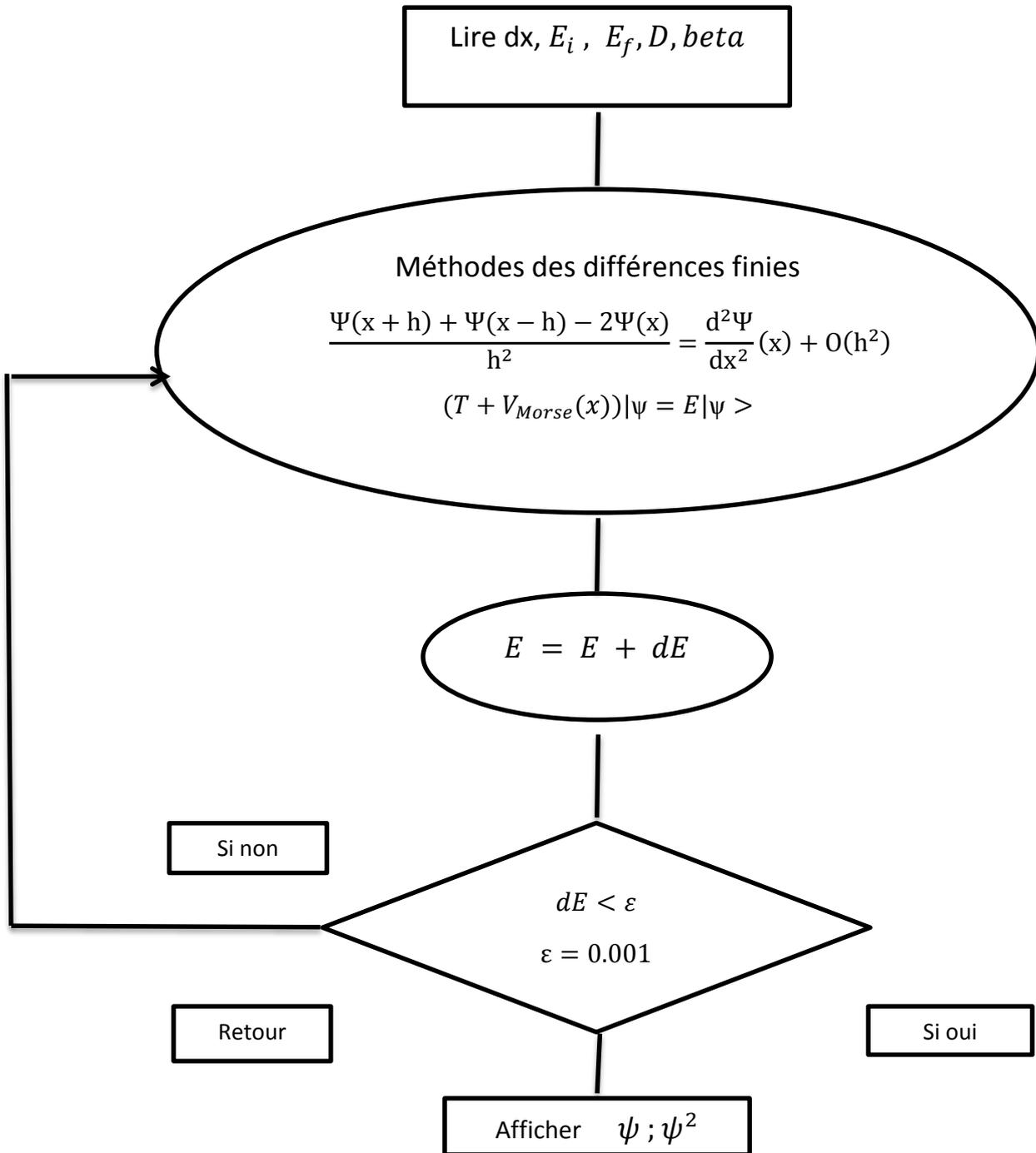


Figure (III-4) : L'organigramme de calcul

III.4. Interprétation

Alors en première approximation, nous avons étudié au chapitre I l'énergie d'interaction entre les atomes qui écrit comme :[3]

$$V(x) = \frac{1}{2}k(x - x_e)^2 \quad (\text{III} - 6)$$

D'où l'étude classico quantique de l'oscillateur harmonique

Ou X_e : est la distance d'équilibre entre les atomes



Qui est généralement de l'ordre de 1 à 2 Å° ;

Puis l'étude quantique nous a mène à déterminer l'énergie propre relative à cet oscillateur de la forme :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (\text{III} - 7)$$

On dit ici que l'écart autour de X_e gêner des oscillateurs avec la pulsation ω

Avec :

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{III} - 8)$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{III} - 9)$$

Est la masse réduite de la paire d'atome.

Arrivé à ce point nous pouvons confirmer les résultats de Bohr qui stipule qu'à la limite des grands nombre quantique $n \rightarrow \infty$

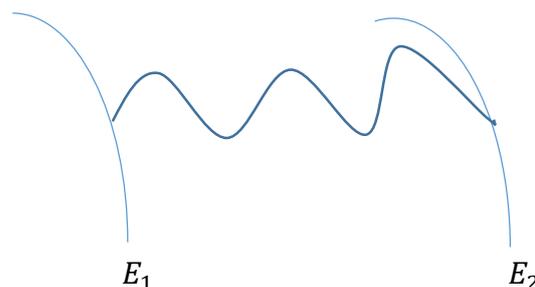
$$\int \vec{p} \cdot \vec{ds} = n\hbar \quad (\text{III} - 5)$$

Ou \hbar : est le constante de Planck.

Pour une énergie de l'ordre de : $\hbar \omega_{12} = 0.1 \text{ eV}$

On trouve :

$$\omega_{12} = 2.4 \cdot 10^{13} \text{ hz}$$



$$E_2 - E_1 = \hbar\omega_{12} \quad (\text{III} - 5)$$

Qui correspondent à des longueurs d'onde des photons absorbés et émis lors de la transition est de $12 \mu\text{m}$ d'où le domaine de l'infrarouge.

III.4.1. Calcul numérique fonction de base de l'oscillateur harmonique

Avant de passer aux calculs avec potentiel de Morse, nous allons effectuer un calcul numérique basé sur la détermination des fonctions de base de l'oscillateur harmonique ainsi que leurs énergies correspondante. Ces derniers vont nous servir par la suite pour décomposer notre fonction d'onde totale solution de l'équation de Schrödinger en présence d'un potentiel de Morse. La figure (III-1) montre l'allure des fonctions de base de l'oscillateur harmonique pour trois niveaux ($n=0, 1, 2$) ou on sait d'après les références [1] sur l'étude des oscillateurs harmoniques leurs formes analytiques ainsi que leurs variations via la variation x

.Alors d'après cette figure, nous remarquons qu'au fur à mesure que n augmente la fonction $\psi(x)$ présente des lobes : par exemple pour $n=0$, on aura un seul lobe, pour $n=1$ deux lobes et pour $n=2$ trois lobes respectivement, ce qui nous permettra de dire que le nombre de lobes est de l'ordre de $(n+1)$.

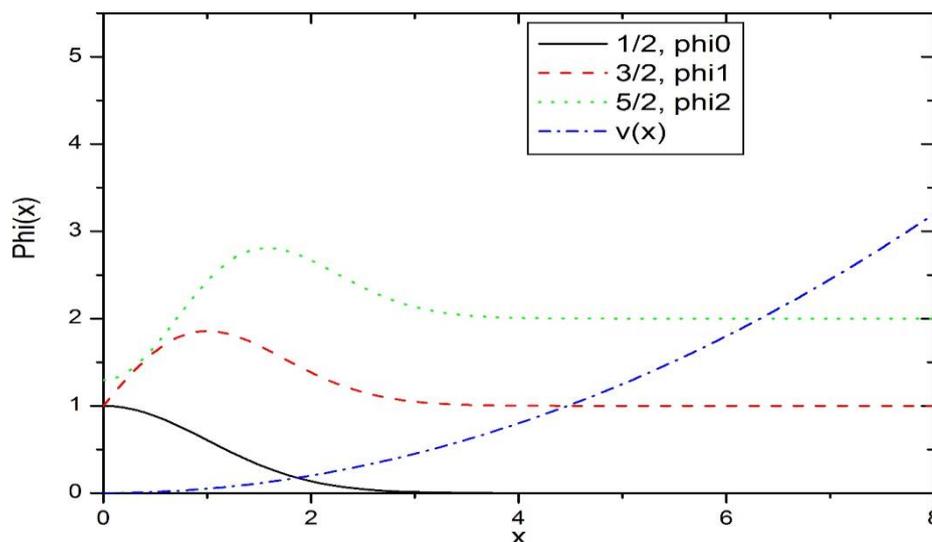


Figure (III-1) : Présentation des fonctions d'ondes solution de l'oscillateur harmonique Pour $n=0,1$ et 2 respectivement.

Nous présentons dans la figure (III-2) l'allure de la deuxième fonction d'onde étalée sur les deux axes négatif et positif.

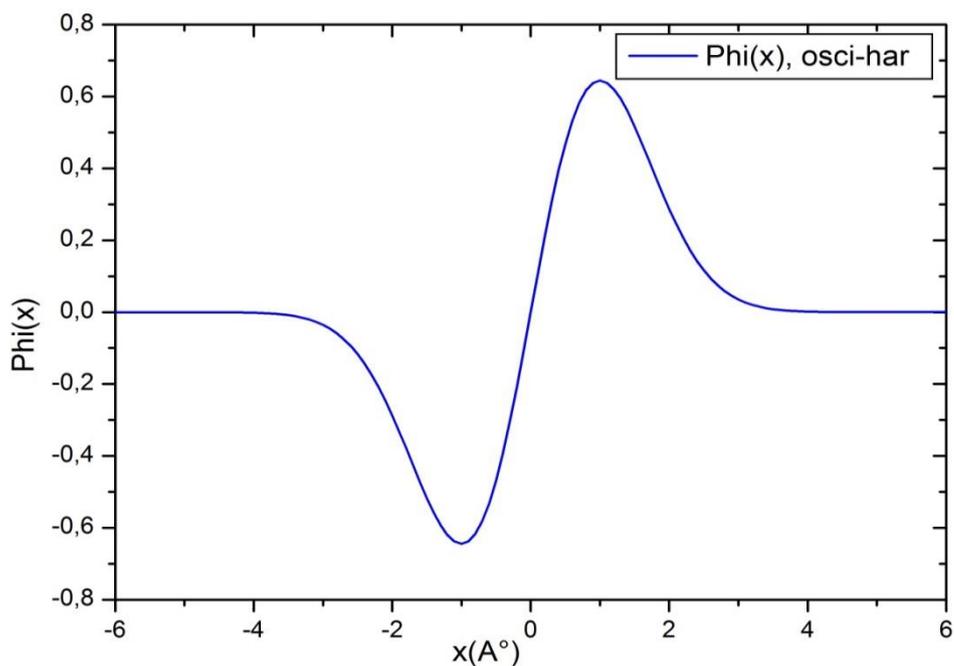


Figure (III-2) : L'allure des deuxième fonction d'onde solution de l'oscillateur harmonique. $n=1$

Pour mieux voir ce que nous avons utilisé nous présentons la variation de notre potentiel harmonique de forme parabolique sur la figure (III-3).

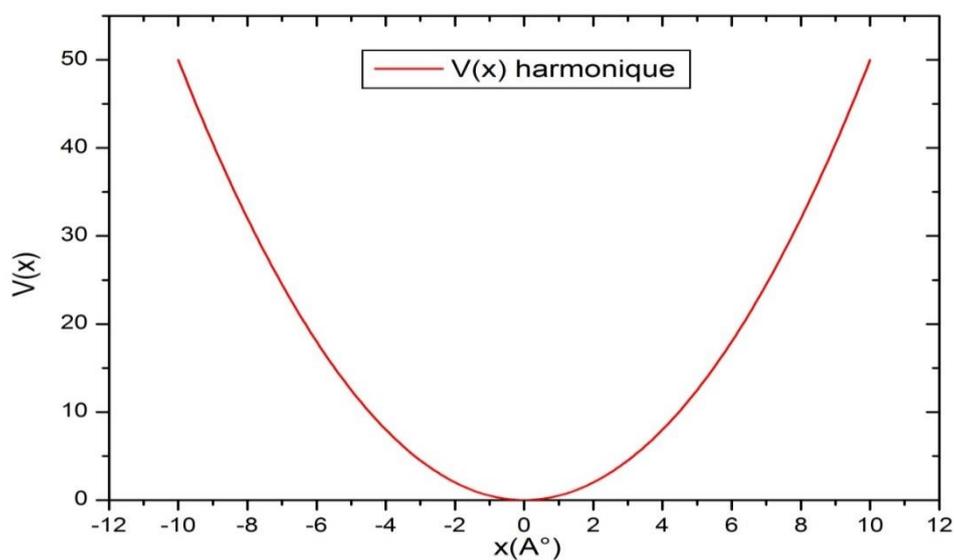


Figure (III-3) : Variation du potentiel harmonique.

III.4.2. Calcul numérique fonction de base de l'oscillateur de Morse

Il existe deux méthodes pour évaluer la solution de l'équation de Schrödinger via un potentiel de la forme de Morse voir figure (III-4) :

$$V_{Morse}(x) = D[1 - e^{-\alpha(x-x_e)}]^2$$

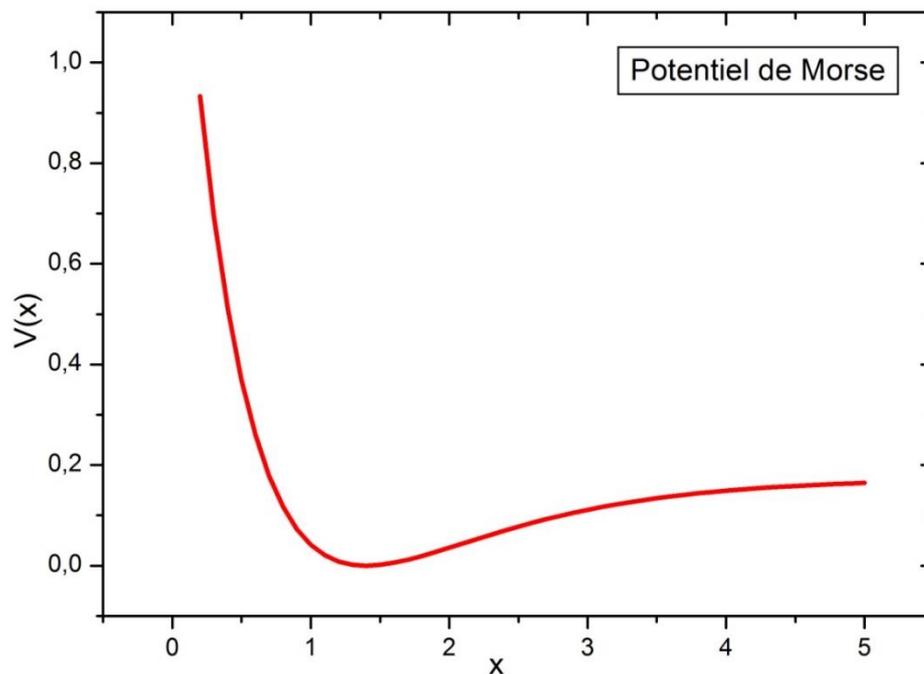


Figure (III-4) : L'allure du potentiel de Morse.

La première nécessite de prendre l'expression du potentiel tel qu'elle est. Elle réside à déterminer les solutions de l'équation de Schrödinger c'est à dire évaluer les fonctions propres de l'hamiltonien relatif au potentiel de Morse. Nos calculs donnent les résultats suivants :

Pour cela nous utilisons trois sortes de molécules diatomiques : O_2 , N_2 et HCl

Ceci est lié au faite que ces trois molécules possèdent des paramètres expérimentaux précisant les valeurs de D et beta respectivement relatif au tableau suivant :

$$HCl \quad D = 4.618 \text{ eV}, \quad \alpha = 1.869 (10^{10} \text{ m}^{-1}) [2]$$

$$O_2 \quad D = 5.214 \text{ eV}, \quad \alpha = 2.655 (10^{10} \text{ m}^{-1}) [2]$$

$$N_2 \quad D = 9.905 \text{ eV}, \quad \alpha = 2.691 (10^{10} \text{ m}^{-1}) [2]$$

Nous présentons les trios fonctions propres du niveau $n=1$ pour les trios molécules respective.

Les figures (III-5a et 5b), (III-6a et 6b) et (III-7a et 7b) donnent la variation totale de notre fonction d'onde qui présentent ici deux lobes relatives au niveau $n=1$. Après une analyse des figures (III-5b), figure (III-6b) et figure (III-7b) on remarque qu'au-delà de la valeur x_e longueur de liaison à l'équilibre les fonctions d'onde commencent à diminuer en atteignant une valeur totalement nulle pour des x tendant vers l'infini.

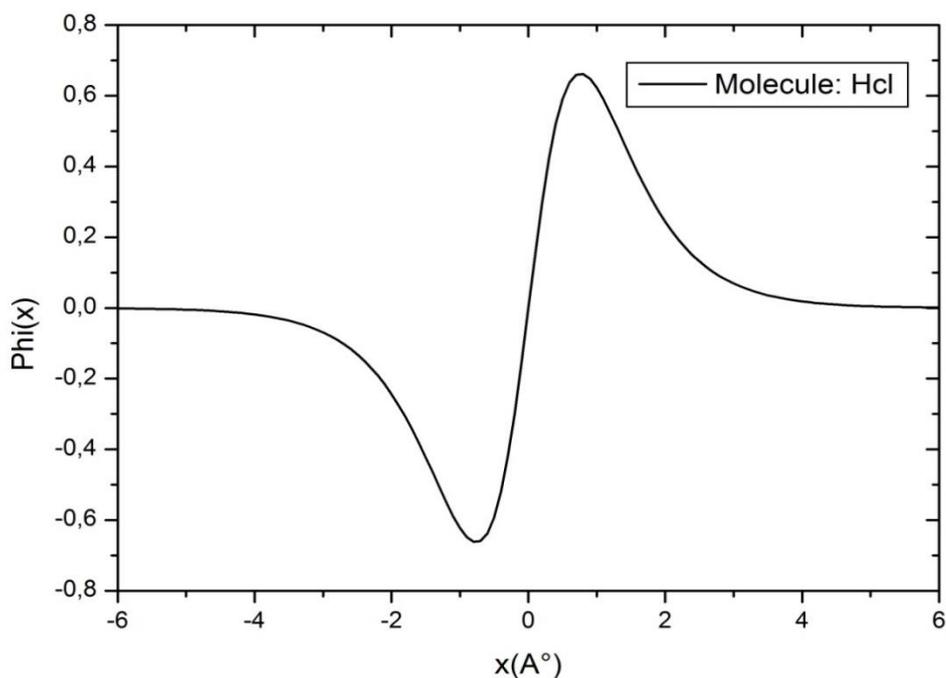


Figure (III-5a) : Présentation de la fonction d'onde du niveau $n=1$ pour la molécule HCl.

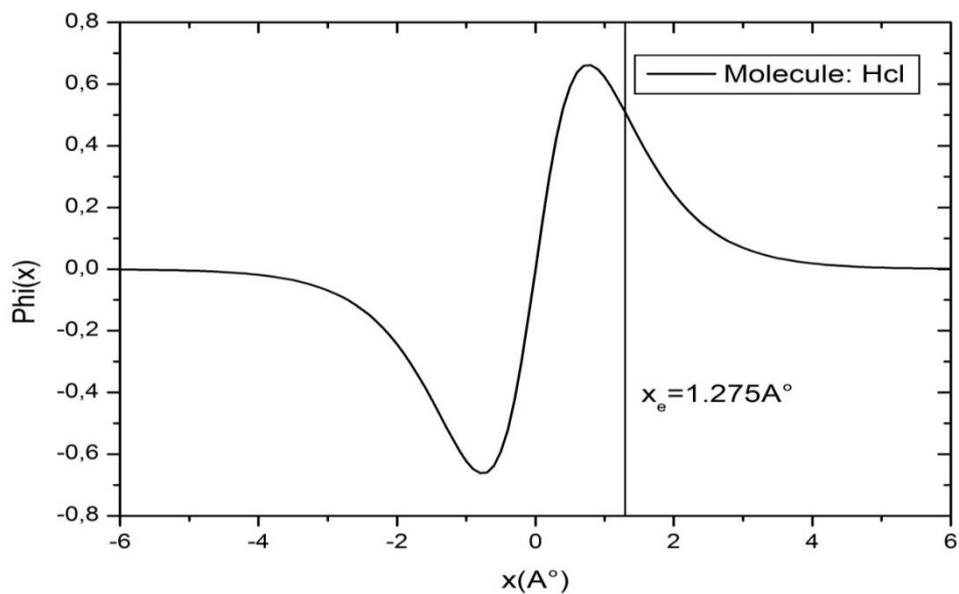


Figure (III-5b) : Présentation de la fonction d'onde du niveau $n=1$ pour la molécule HCl.

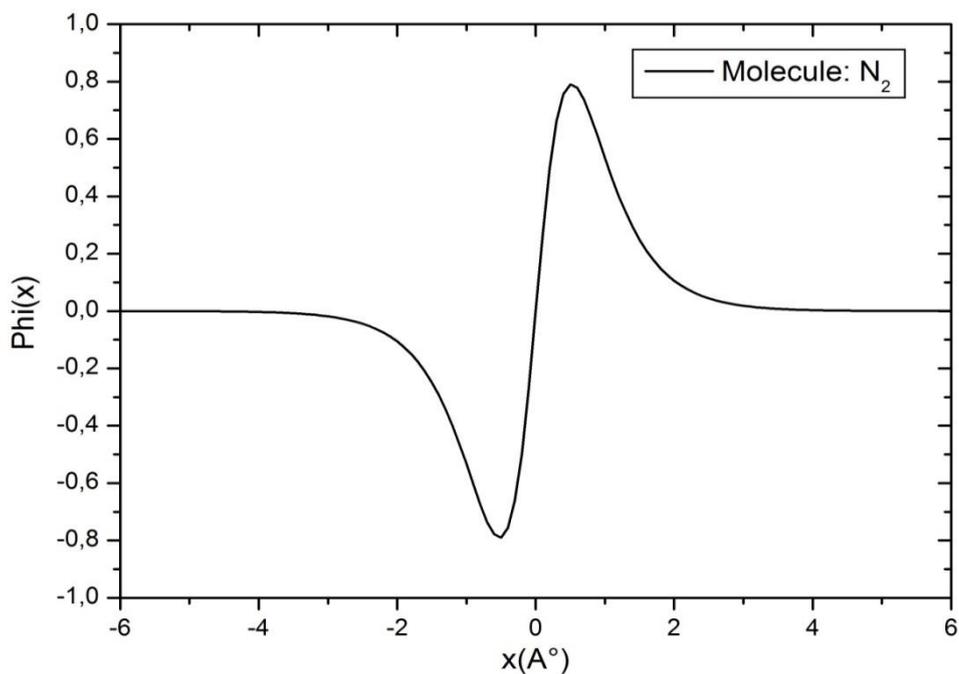


Figure (III-6a) : Présentation de la fonction d'onde du niveau $n=1$ pour la molécule N_2 .

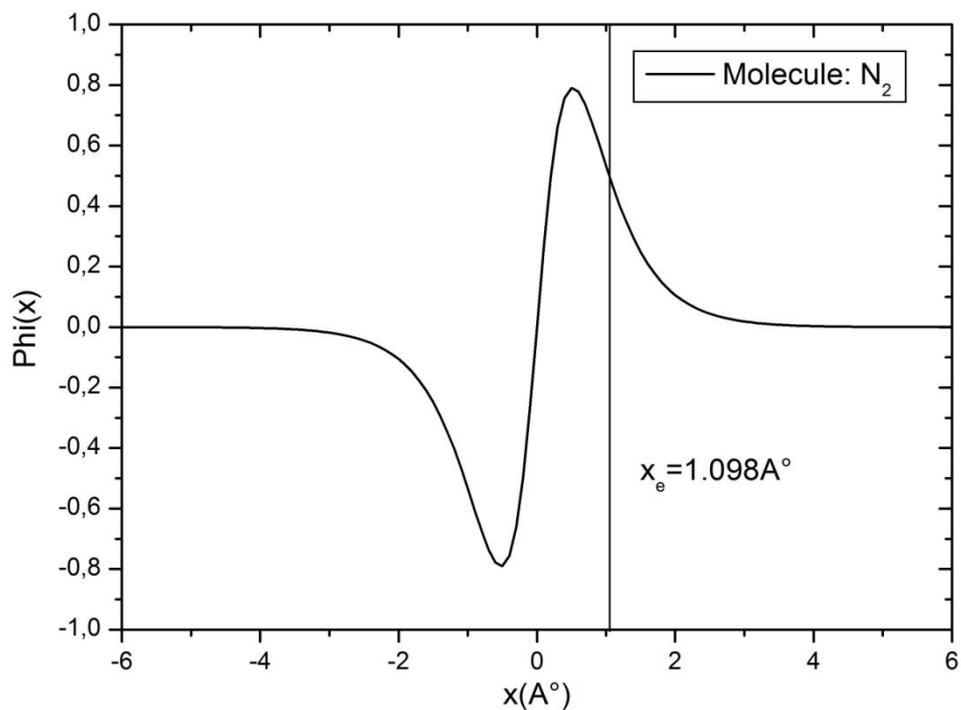


Figure (III-6b) : Présentation de la fonction d'onde du niveau $n=1$ pour la molécule N_2 .

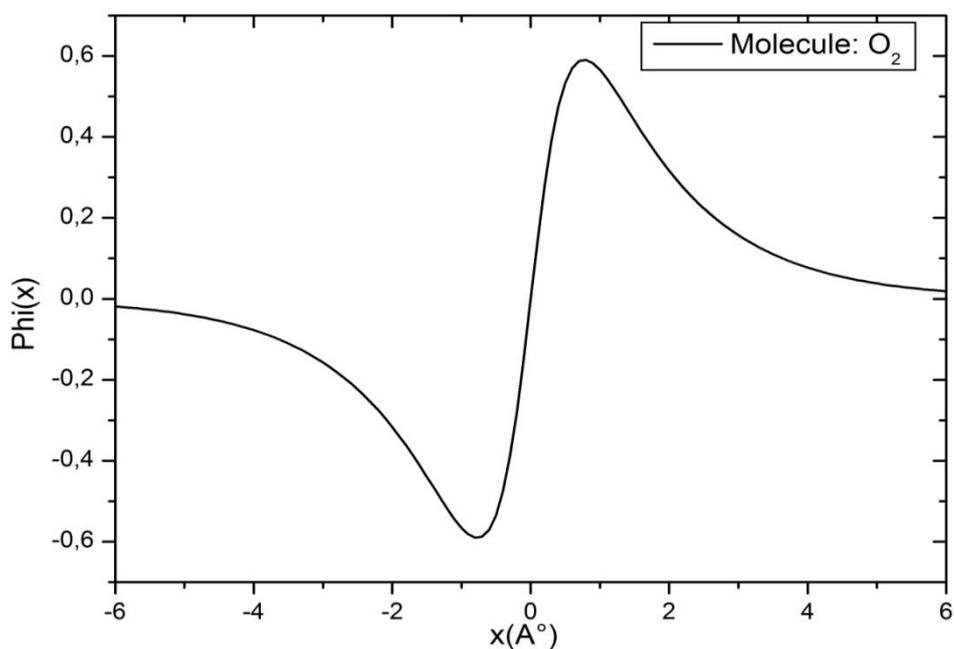


Figure (III-7a) : Présentation de la fonction d'onde du niveau $n=1$ pour la molécule O_2 .

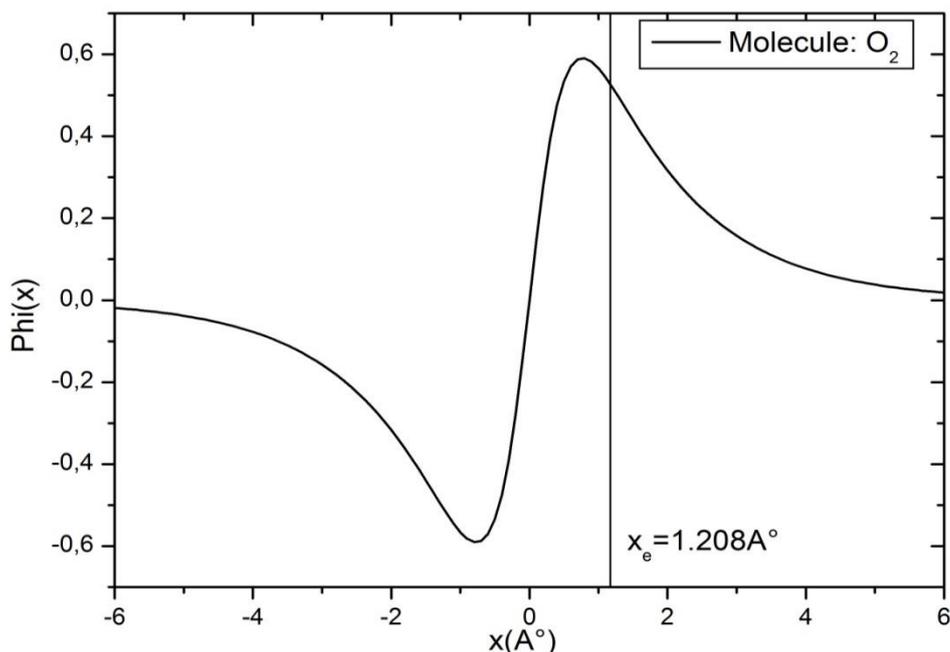


Figure (III-7b) : Présentation de la fonction d'onde du niveau $n=1$ pour la molécule O_2 .

III.5. Etude comparative :

Nous portons les trois courbes relatif aux fonctions d'onde solution de l'hamiltonien de Morse dans une même figure pour pouvoir mieux comparer.

La figure (III-8) montre cette variation respective.

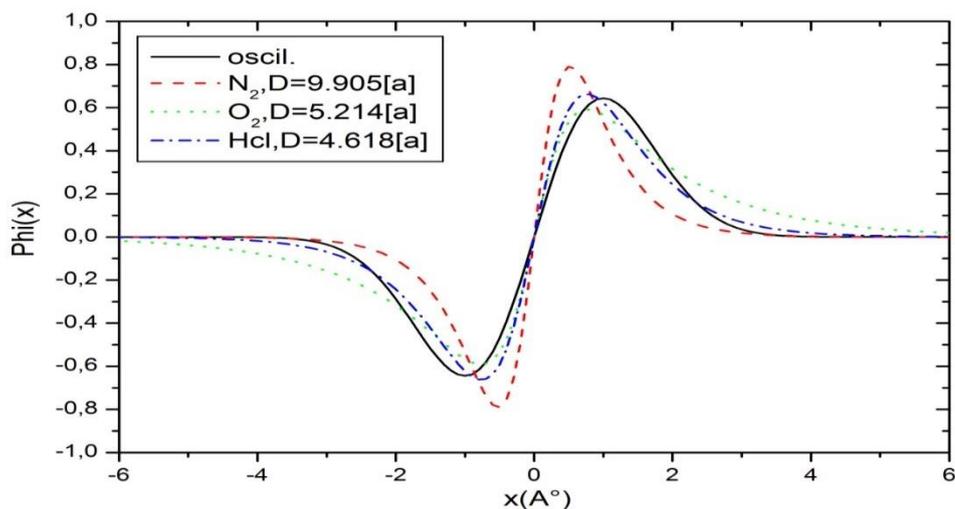


Figure (III-8) : Présentation des trois fonctions d'onde du niveau $n=1$ des trois molécules $[a]=[2]$

- Pour fixer les idées la courbe en traits pleins correspond à la fonction d'onde de l'oscillateur harmonique.
- La courbe en traits discontinue correspond à la molécule N₂
- La courbe en traits pointillé correspond à la molécule O₂
- La courbe en traits pointille + discontinue correspond à la molécule HCl.

L'amplitude de la fonction d'onde de la molécule N₂ est plus grand par rapport aux autres amplitudes des molécules d'O₂ et HCl ceci est lié au fait que cette molécule a une caractéristique plus importante via la valeur de la constante D qui correspond à la profondeur du potentiel de Morse. Est grand une autre molécule

Ce qui nous permet de dire que plus la profondeur n'est importante plus que l'amplitude de la fonction d'onde fonction propre de l'hamiltonien de Morse est grand.

Est de résoudre outre Avant de passer aux calculs, nous effectuons un développement limité du potentiel de Morse au voisinage de la position d'équilibre

La deuxième méthode est reliée au développement du potentiel de Morse au voisinage de la position d'équilibre comme est décrit au chapitre II.

Cette nouvelle forme nous exige d'utiliser la méthode des perturbations stationnaires.

III.5.1. Etude perturbées :

En réalité notre problème est d'étudier un oscillateur via un potentiel de Morse car la force le rappel induit par le mouvement harmonique comme décrit au chapitre 1 n'est valable que pour de petite déformations car si on écart fortement les atomes l'un de l'autre

Alors la liaison va se casser et par conséquent la force de rappel $-kx$ s'annule et puisque cette force dérive d'un potentiel

$$\vec{F} = -k\vec{x} = -\vec{r}r \quad (\text{III} - 10)$$

Le potentiel induit par cette force deviendrait constant ce qui provoque un nuage électronique entre les atomes via une correspondance de leurs fonction d'onde ainsi que leurs densité qui n'est autre que le carré de l'amplitude de ces derniers.

Donc, si on nomme par D : l'écart entre la limite quand $x \rightarrow \infty$ et le fond du puit comme décrit par la

Alors le seul moyen de confronter ce problème physico-chimique est de passer par la station des calculs de perturbation en prenant en compte les termes d'ordre supérieur à 2 c'est-à-dire le terme d'ordre 3 et d'ordre 4 toute en considérant que le terme d'ordre 2 est un oscillateur harmonique.[4]

$$V(x - x_e) = \frac{1}{2}k(x - x_e)^2 + \frac{1}{2}\alpha(x - x_e)^3 r \quad (\text{III} - 11)$$

Les expressions fondamentales de la théorie de perturbations :

$$E_n^1 = \langle \varphi | V_{Morse} | \varphi \rangle \quad (\text{III} - 12)$$

$$|\varphi\rangle = \sum_{n \neq p}^{\infty} \frac{|\langle \varphi_n | V_{Morse} | \varphi_p \rangle|^2}{E_n - E_p} |\varphi_p\rangle \quad (\text{III} - 13)$$

Le potentiel à l'harmonique réduit d'écart entre les niveaux d'énergie qui sont solution de l'équation de Schrödinger va le développement suivant :

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar\omega x_e \quad (\text{III} - 14)$$

Qui se traduit d'une manière mathématique via la formule de morse

$$V(x) = D[1 - e^{-\alpha(x-x_e)}]^2 \quad (\text{III} - 15)$$

En égalisant les des expressions on obtient

$$D = \frac{(\hbar\omega)^2}{4\hbar\omega x_e} \quad (\text{III} - 16)$$

Le niveau énergétique de vibration le plus bas que la molécule put atteindre est celui qui correspond à $n = 0$ de l'équation (III-14) :

$$E = \hbar \left(\frac{\omega}{2} - \frac{\omega x_e}{4} \right) \quad (\text{III-17})$$

Qui n'est pas nulle. Autrement dit, il est impossible que la molécule s'arrête complètement de vibrer. Même dans l'état énergétique le plus bas, la molécule possédera toujours un peu d'énergie de vibration. L'énergie de dissociation (ou énergie de liaison) spectroscopique est l'intervalle D_e compris entre l'asymptote et le minimum. L'énergie de dissociation est D_0 , elle correspond à l'intervalle entre l'énergie de l'état fondamental et l'asymptote de dissociation.

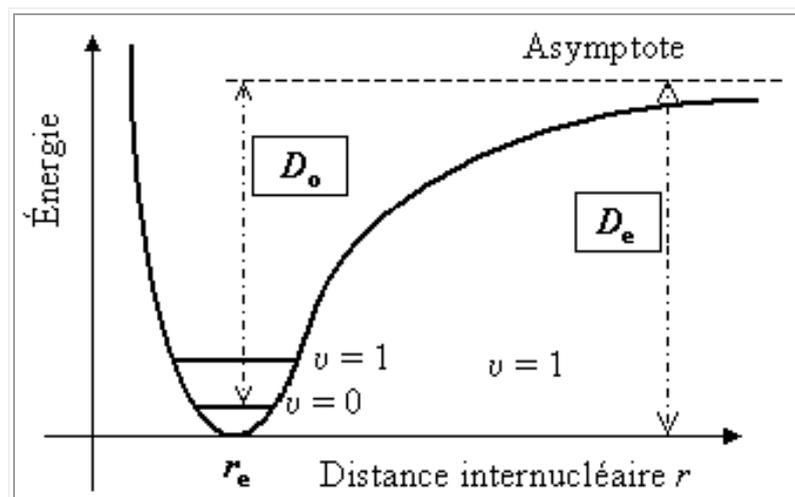


Figure (III-9) : Présentation du potentiel de Morse spécifiant les énergies de dissociation spectroscopique (D_e) et chimique (D_0).[2]

Récapitulation

Selon notre étude nous présentons le comportement du potentiel via l'aspect quantique comme décrit par la résolution de l'équation de Schrödinger sans le calcul perturbative et son comportement avec présence des termes anharmonique d'où méthode perturbative

Plusieurs formules théoriques ont été proposées pour représenter de manière plus adéquate la courbe de potentiel dont la plus célèbre est celle donné par Morse dont les variations sont :

Pour $r \rightarrow \infty$ $V \rightarrow D_e$, pour $r \rightarrow r_e$ $V = 0$ et pour $r \rightarrow 0$ $V \rightarrow$ valeur finie.,

Ce dernier point est faux puisque le potentiel devrait croître indéfiniment à mesure que les noyaux se rapprochent. C'est peu important car cette partie de la courbe est de peu d'intérêt; il est en effet difficile de rapprocher les noyaux au-delà d'une certaine limite. La partie droite de la courbe par contre mérite d'être bien représentée, ce qui est réalisé par la formule de Morse.

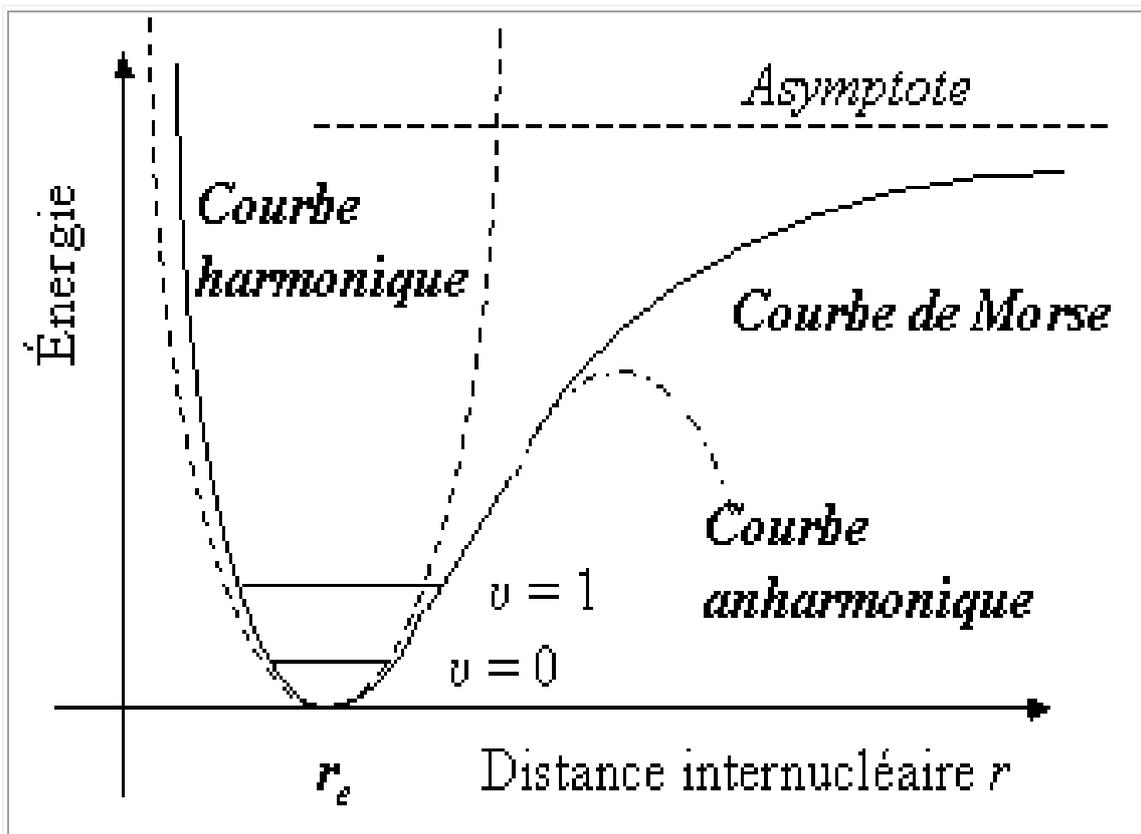


Figure (III-10) : Comportement du potentiel d'une molécule diatomique [2]

III.6. Conclusion

En se raccordant aux nos résultats numériques relatives aux trois molécules et en se basant sur les données expérimentales décrite par la référence [2], nous pouvons conclure que notre résolution basée sur les lois de la mécanique quantique fournit de bonnes résultats.

Le gap entre deux niveaux vibrationnels consécutif diminue au fur à mesure que n augmente.

$$\Delta(1 \rightarrow 0) = E_1 - E_0 = \hbar\omega (1 - 2x_e)$$

$$\Delta(2 \rightarrow 1) = E_2 - E_1 = \hbar\omega (1 - 4x_e)$$

$$\Delta(3 \rightarrow 2) = E_3 - E_2 = \hbar\omega (1 - 6x_e)$$

D'où on résume ceci via une fameuse formule

$$\Delta(E_{p+1} - E_p) = \hbar\omega (1 - 2x_e)$$

On dit que l'anharmonicité implique également que les transitions vibrationnelles ne sont plus seulement $\Delta p = \pm 1$, la transition entre n'importe quel niveau et n'importe quel autre niveau est en effet non nulle. Ainsi, le modèle morse prend également en compte la possibilité dissociative. Parce que les différences d'énergie sont différentes même pour les niveaux précédents, le niveau de spectre contient plus d'une ligne

III.7. Référence

- [1] P. M. Morse, Diatomique molécules accordant to the wave mechanics. II. Vibrational levels. *Phys. Rev.* 1929, 34, 57-64. DOI:10.1103/PhysRev.34.57
- [2] Elok Fidiani AIP conference Proceedings 1719, 030001 (2016)
- [3].G. Kaplan, in Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry, Wiley, 2003, p207.
- [4] CRC Handbook of chemistry and physics, Ed David R. Lide, 87th ed, Section 9, Spectroscopic constants of diatomic molecules p. 9-82.1995

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons présenté un certain nombre de résultats relatif à la détermination des fonctions d'onde solution de l'équation de Schrödinger en présence d'un potentiel de la forme de Morse

Nous avons vu au chapitre I que la mécanique classique reste insuffisante vis-à-vis l'interprétation des observations spectroscopiques du mouvement de vibration des molécules diatomiques. Ce qui nous a poussés de faire appel à une nouvelle mécanique dite mécanique quantique qui a été l'objectif du deuxième chapitre.

Avec le formalisme mathématique de Dirac, nous construisons une base formée par les fonctions propre de l'oscillateur harmonique toute en respectant les deux conditions fondamentales relative à l'orthogonalité et à la fermeture qui doivent être vérifiée avec succès.

Nous avons développés notre fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger en présence du potentiel de Morse sur la base des fonctions propres de l'oscillateur harmonique puis après in éjection de cette expression et avec les notions de la condition d'orthogonalisation nous avons multiplies les deux membres de cette équation par le conjugué de notre fonction d'onde nous avons abouti à une équation séculaire. Arrivé à cette étape, nous avons détermines nos fonctions d'onde et leurs énergies correspondantes. Ce qui nous facilité le chemin de mieux s'informer sur les propriétés des molécules diatomique.

Dans ce contexte et avec ce bagage, les molécules diatomiques vibrent que selon des niveaux d'énergie quantifiés qui se traduisent par l'introduction d'un nombre quantique de vibration. De plus les règles de sélection qui précisent les transitions acceptables entre les niveaux.

Par ailleurs, l'interprétation d'un point de vue totalement pratique des spectres expérimentaux dans la gamme infrarouge permet d'obtenir non seulement la fréquence de vibration de la molécule diatomique et la constante de force de la liaison mais aussi avec une très bonne approximation de l'énergie de rupture de cette liaison ou encore de l'énergie de dissociation de la molécule.

De plus, il existe une autre forme assez simple qui peut être considérée comme une perturbation si nous développons notre potentiel de Morse suivant Taylor ou nous considérons les termes d'ordre supérieur à 2 comme des faibles quantités par rapport au premier qui spécifie l'état harmonique

