

Oscillateur harmonique quantique

Dans une molécule diatomique comme le diazote N_2 , la distance entre les deux atomes peut évoluer au cours du temps, et une énergie est associée à ce degré de liberté. Dans la limite des petits déplacements relatifs, on peut considérer ce système comme un oscillateur harmonique caractérisé par une pulsation $\omega = 2\pi\nu$. Un traitement quantique de ces vibrations conduit à un ensemble d'états de vibration, repérés par un entier n , dont les niveaux d'énergie sont :

$$\mathcal{E}_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad \text{avec : } n \in \mathbb{N}$$

Les niveaux d'énergie sont non dégénérés. On s'intéresse à l'énergie de vibration pour une telle molécule dans un gaz à la température T .

On définit la fonction de partition :

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\mathcal{E}_n} \quad \text{avec : } \beta = \frac{1}{K_B T}$$

Données :

- $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
- $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
- $\nu = 7,08 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$

- 1) Qualifier ce type de spectre de niveaux d'énergie.
- 2) Rappeler la probabilité \mathcal{P}_n d'observer un état d'énergie \mathcal{E}_n (on fera apparaître la fonction de partition).
- 3) Montrer que l'on peut écrire l'énergie de vibration $\langle \mathcal{E} \rangle$ sous la forme :

$$\langle \mathcal{E} \rangle = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$$

Calculer l'ordre de grandeur de l'énergie de vibration à 300 K.

- 4) Montrer que l'écart-type sur l'énergie peut s'écrire :

$$\sigma_{\mathcal{E}}^2 = \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2}$$

Calculer l'ordre de grandeur des fluctuations relatives en énergie à 300 K.



Correction

1) Spectre discret.

2) On rappelle :

$$P_n = \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_n}}{\sum e^{-\beta \mathcal{E}_n}} = \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_n}}{Z}$$

3) Par définition :

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \sum \mathcal{E}_n P_n = \frac{\sum \mathcal{E}_n e^{-\beta \mathcal{E}_n}}{Z}$$

Et avec la relation donnée :

$$-\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} = -\frac{\partial Z}{\partial \beta} \cdot \frac{1}{Z} \quad \text{avec :} \quad \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\sum \mathcal{E}_n e^{-\beta \mathcal{E}_n}$$

On a donc bien :

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\sum \mathcal{E}_n e^{-\beta \mathcal{E}_n}}{Z} = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$$

Calculons l'expression explicite de Z . On a :

$$Z = \sum e^{-\beta \mathcal{E}_n} = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \cdot \sum \left(e^{-\beta \hbar \omega} \right)^n = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \cdot \frac{1 - 0}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

Or, une application numérique donne :

$$\beta \hbar \omega = 11,28 \quad \Rightarrow \quad e^{-\beta \hbar \omega} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad Z \simeq e^{-\beta \hbar \omega / 2}$$

On en déduit l'ordre de grandeur de l'énergie de vibration :

$$\langle \mathcal{E} \rangle = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} \simeq -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \simeq \frac{\hbar \omega}{2} = \mathcal{E}_0 = 2,34 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 146 \text{ meV}$$

L'ordre de grandeur de l'énergie de vibration est très proche de l'énergie du fondamentale.

4) Par définition :

$$\sigma_{\mathcal{E}}^2 = \langle (\mathcal{E} - \langle \mathcal{E} \rangle)^2 \rangle = \langle \mathcal{E}^2 \rangle - \langle \mathcal{E} \rangle^2$$

Or,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2} &= -\frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\sum \mathcal{E}_n e^{-\beta \mathcal{E}_n}}{Z} \right) \\ &= \frac{\sum \mathcal{E}_n^2 e^{-\beta \mathcal{E}_n}}{Z} + \sum \mathcal{E}_n e^{-\beta \mathcal{E}_n} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \beta} \cdot \frac{1}{Z^2} \\ &= \underbrace{\frac{\sum \mathcal{E}_n^2 e^{-\beta \mathcal{E}_n}}{Z}}_{=\langle \mathcal{E}^2 \rangle} - \underbrace{\left(\frac{\sum \mathcal{E}_n e^{-\beta \mathcal{E}_n}}{Z} \right)^2}_{=\langle \mathcal{E} \rangle^2} \end{aligned}$$

On a donc bien :

$$\sigma_{\mathcal{E}}^2 = \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2}$$

Si on se sert de l'approximation de la Q3, on trouve $\sigma_{\mathcal{E}} = 0$. Il faut donc pousser le développement limité du \ln à l'ordre 1. Ainsi :

$$\ln(Z) = -\frac{\beta \hbar \omega}{2} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \simeq -\frac{\beta \hbar \omega}{2} + e^{-\beta \hbar \omega}$$

Ainsi,

$$\sigma_{\mathcal{E}} = \sqrt{\frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2}} = \hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega / 2} = 1,66 \cdot 10^{-22} \text{ J} = 1,04 \text{ meV}$$

On confirme le résultat de la Q3 : presque toute l'énergie est dans le mode fondamental, puisque les fluctuations sont très faibles devant l'écart entre deux niveaux : $\sigma_{\mathcal{E}} \ll \hbar \omega$.