

*Documents, calculatrices et appareils connectés en tout genre interdits.*

Les vibrations moléculaires correspondent aux oscillations des atomes dans une molécule autour de leur position d'équilibre. Ces vibrations jouent un rôle clé en spectroscopie infrarouge (IR), où les transitions entre niveaux d'énergie vibratoires sont responsables de l'absorption de lumière.

Dans ce sujet, on étudie mathématiquement ces phénomènes en mettant en évidence à travers différents modèles plusieurs propriétés fondamentales :

- la quantification des niveaux d'énergie vibratoires à l'aide du modèle de l'oscillateur harmonique quantique;
- la règle de sélection gouvernant les transitions entre ces niveaux et expliquant pourquoi certaines absorptions sont permises en spectroscopie IR;
- la justification mathématique de la loi de Beer-Lambert, qui relie l'intensité du rayonnement absorbé à la concentration de l'espèce absorbante;
- l'apparition de raies spectrales dans le spectre d'absorption d'une molécule diatomique et leur structure.

Thèmes abordés dans le sujet à titre indicatif :

- Dans la **Partie A.** : Polynômes. Informatique.
- Dans la **Partie B.** : Espaces vectoriels et applications linéaires.
- Dans la **Partie C.** : Intégrales généralisées.
- Dans la **Partie D.** : Équations différentielles. Applications linéaires.
- Dans la **Partie E.** : Calculs de moments de lois à densité. Informatique.
- Dans la **Partie F.** : Lois usuelles de variables aléatoires.
- Dans la **Partie G.** : Calculs de moments.

## A. Polynômes de Hermite

On rappelle que  $X$  désigne le polynôme  $x \mapsto x$ .

On considère la suite de polynômes  $(H_n)_{n \geq 0}$  de  $\mathbf{R}[X]$  définie par :

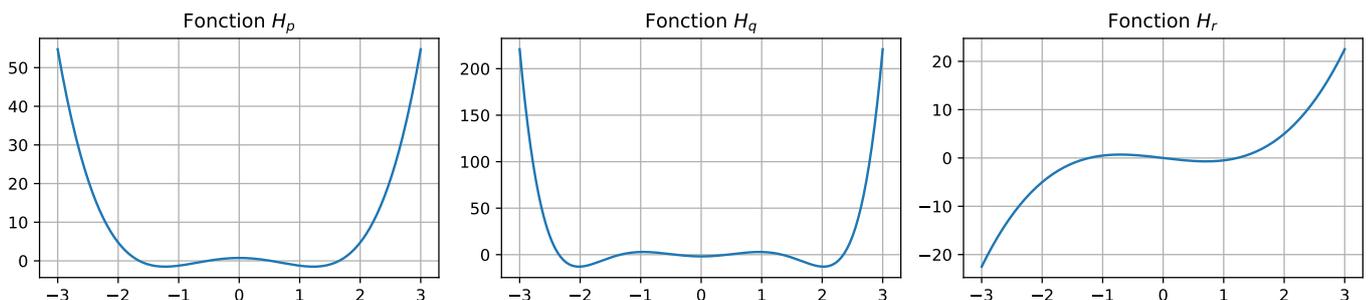
$$\begin{cases} H_0 = 1 \\ H_1 = 2X \\ \forall n \geq 0 \quad H_{n+2} = 2XH_{n+1} - 2(n+1)H_n \end{cases} \quad (1)$$

Les polynômes  $H_n$  s'appellent *polynômes de Hermite*.

- Calculer  $H_2, H_3$ .
- Montrer par récurrence double une des trois propriétés au choix :
  - $\forall n \in \mathbf{N} \quad H_n = 2^n X^n + K_n$  où  $K_n$  est un polynôme de  $\mathbf{R}_{n-1}[X]$ .  
Autrement dit,  $H_n$  est de degré  $n$  et de terme dominant  $2^n X^n$ .
  - $\forall n \in \mathbf{N} \quad H_n(-X) = (-1)^n H_n(X)$ .  
Autrement dit,  $H_n$  est une fonction paire si  $n$  est pair, et une fonction impaire si  $n$  est impair.
  - $\forall n \in \mathbf{N}^* \quad H'_n = 2nH_{n-1}$ .
- Justifier que pour tout entier  $n$  la famille de polynômes  $\mathcal{H}_n = (H_0, \dots, H_n)$  est une base de  $\mathbf{R}_n[X]$ .
- Pour tout entier  $n$ , et tout réel  $x$ , on souhaite programmer en python le calcul du réel  $H_n(x)$  à l'aide du script de la fonction  $H(n, x)$  suivant :

```
1 def H(n,x):
2     h0,h1=1,2*x
3     if n==0:
4         return h0
5     elif n==1:
6         return h1
7     else:
8         for k in range(.....):
9             h2 = .....
10            h1,h0 = .....
11            return h2
```

- Compléter les lignes 8,9,10 du script pour réaliser cette tâche.
- Le graphique suivant donne les tracés des polynômes de Hermite  $H_3, H_4, H_6$  :



Déterminer les valeurs de  $p, q, r$  pour chaque graphique. Justifier.

## B. Endomorphisme sur l'espace vectoriel des fonctions de Hermite-Gauss

— Pour tout entier  $n$ , on note  $\psi_n$  la fonction définie sur  $\mathbf{R}$  par :

$$\psi_n : x \mapsto H_n(x)e^{-x^2/2} \quad (2)$$

où les fonctions  $H_n$  sont les polynômes de Hermite définis par la relation (1) de la **Partie A**.

— On définit l'ensemble  $\mathcal{E}$  des fonctions de la forme  $P \times \psi_0$  où  $P$  est un polynôme :

$$\mathcal{E} = \{P \times \psi_0 \mid P \in \mathbf{R}[X]\} \quad \text{où} \quad \psi_0(x) = e^{-x^2/2}. \quad (3)$$

— Pour toute fonction  $f$  de  $\mathcal{E}$ , on note  $T^+(f)$  et  $T^-(f)$  les fonctions données par

$$T^+(f) = Xf + f' \quad \text{et} \quad T^-(f) = Xf - f'. \quad (4)$$

1. Montrer que  $\mathcal{E}$  est un sous-espace vectoriel de  $\mathcal{C}^\infty(\mathbf{R})$ .

On introduit pour tout entier naturel  $n$ , les sous-espaces vectoriels  $\mathcal{E}_n$  suivants de  $\mathcal{E}$  :

$$\mathcal{E}_n = \text{Vect}(\mathcal{B}_n) \quad \text{où} \quad \mathcal{B}_n = (\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_n). \quad (5)$$

2. Montrer à l'aide de la question 3. de la **Partie A**. que pour tout entier naturel  $n$ , la famille  $\mathcal{B}_n$  est une base de  $\mathcal{E}_n$ , et donner la dimension de  $\mathcal{E}_n$ .

3. a) Soit  $n \geq 1$ . Montrer que  $\psi_{n+1} = 2X\psi_n - 2n\psi_{n-1}$  (*Utiliser (1)*).

b) Calculer pour tout réel  $x$ ,  $\psi_0'(x)$  et exprimer  $\psi_0'$  en fonction de  $\psi_0$  et  $X$ .

c) Soit  $n \geq 1$ . Calculer pour tout réel  $x$ ,  $\psi_n'(x)$ , et vérifier que  $\psi_n' = 2n\psi_{n-1} - X\psi_n$ .

4. Dédurre de ce qui précède que :

a) pour tout entier  $n \geq 1$  :  $T^+(\psi_n) = 2n\psi_{n-1}$ ,

b) pour tout entier  $n \geq 1$  :  $T^-(\psi_n) = \psi_{n+1}$ .

Pour tout entier naturel  $n$ , on considère l'application  $T_n^+$  définie sur  $\mathcal{E}_n$  par :

$$T_n^+(f) = Xf + f'. \quad (6)$$

5. a) Montrer que  $T_n^+$  est un endomorphisme de  $\mathcal{E}_n$ .

b) Donner la matrice  $A_n$  de l'endomorphisme  $T_n^+$  dans la base  $\mathcal{B}_n$  (les bases  $\mathcal{B}_n$  étant définies en (5)).

6. On étudie dans cette question le cas particulier  $n = 2$  et on donne  $A_2 = \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ .

a) Donner une base de  $\text{Ker}(T_2^+)$  et de  $\text{Im}(T_2^+)$ .

b) Donner le spectre de  $T_2^+$ . L'endomorphisme  $T_2^+$  est-il diagonalisable? Justifier.

## C. Orthogonalité de la famille des fonctions $(\psi_n)_{n \in \mathbf{N}}$

On note  $f_0$  la densité de la loi normale centrée-réduite et pour tout entier naturel  $k$ , on note  $\mu_k$  son moment d'ordre  $k$  :

$$\forall t \in \mathbf{R} \quad f_0(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-t^2/2} \quad \text{et} \quad \forall k \in \mathbf{N} \quad \mu_k = \int_{-\infty}^{+\infty} t^k f_0(t) dt.$$

On admet l'existence de  $\mu_k$  pour tout entier naturel  $k$ .

1. a) Rappeler les valeurs de  $\mu_0$  et  $\mu_1$ .

b) On pose pour tout entier naturel  $k$  :  $\mu'_k = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^k}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} dx$ .

À l'aide d'un changement de variables, montrer que pour tout entier naturel  $k$ ,  $\mu'_k$  est convergente et que  $\mu'_k = \frac{\mu_k}{\sqrt{2^k}}$ .

2. En déduire que pour tout polynôme  $P$  de  $\mathbf{R}[X]$ , l'intégrale  $\int_{-\infty}^{+\infty} P(x) e^{-x^2} dx$  est convergente.

On introduit pour deux entiers  $m, n$  positifs ou nuls, les intégrales suivantes qui convergent d'après 2. :

$$J_{m,n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m(x) \psi_n(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} H_m(x) H_n(x) e^{-x^2} dx. \quad (7)$$

On souhaite montrer que  $J_{m,n} = 0$  si  $m \neq n$  et que  $J_{n,n} = 2^n n! \sqrt{\pi}$ .

3. a) Donner la valeur de  $J_{0,0}$ .

b) En utilisant (1) et le résultat de 2.c) de la **Partie A.**, vérifier que pour tout entier  $n \geq 1$  :

$$\forall x \in \mathbf{R} \quad \frac{d}{dx} \left( H_{n-1}(x) e^{-x^2} \right) = -H_n(x) e^{-x^2}.$$

On distinguera les cas  $n = 1$  et  $n \geq 2$ .

c) Montrer alors par une intégration par parties que pour  $m \geq 1$  et  $n \geq 1$  :  $J_{m,n} = 2m J_{m-1,n-1}$ .

4. a) En déduire que pour  $m \geq 1$  et  $n \geq 1$  :  $2m J_{m-1,n-1} = 2n J_{m-1,n-1}$ , puis que  $J_{m,n} = 0$  si  $m \neq n$ .

b) Déduire aussi par récurrence que pour tout entier  $n \geq 0$  :  $J_{n,n} = 2^n n! \sqrt{\pi}$ .

## D. Quantification des énergies vibratoires. Règle de transition

Cette partie utilise des notations et résultats de la **Partie B.**

Les atomes constitutifs d'une molécule diatomique telle que HCl sont liés entre eux et vibrent avec une fréquence liée à leur masse et à la force des liaisons chimiques dans lesquels ils sont engagés.

La liaison chimique est modélisée par une force de rappel dérivant d'une énergie potentielle :  $\frac{1}{2}kx^2$ .

En spectroscopie, les vibrations moléculaires sont modélisées par une fonction  $y$ , appelée *fonction d'onde vibrationnelle*, solution sur  $\mathbf{R}$  de l'équation différentielle suivante, appelée *équation de Schrödinger* :

$$\forall x \in \mathbf{R} \quad -\frac{\hbar^2}{2m}y''(x) + \frac{1}{2}kx^2y(x) = E \times y(x) \quad (S)$$

où :

- $m$  est la masse réduite de la molécule,
- $\hbar$  est une constante appelée *constante de Planck réduite* (exprimée en J.s),
- $E$  est l'énergie de vibration de la molécule (en J).

On pose :

- $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ , la pulsation des vibrations de la molécule.
- $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}$  (qui a la dimension d'une longueur).

1. Soit  $y$  une solution de (S). On note pour tout réel  $t$ ,  $\psi(t) = y(tx_0)$ . Montrer que la fonction  $\psi$  vérifie l'équation différentielle homogène suivante :

$$\forall t \in \mathbf{R} \quad -\psi''(t) + t^2\psi(t) = \lambda\psi(t) \quad \text{où} \quad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega_0}. \quad (V_\lambda)$$

La mécanique classique ne permet pas d'expliquer la quantification de l'énergie de vibration  $E$  de la molécule, c'est-à-dire le fait que l'énergie  $E$  ne peut pas prendre toutes les valeurs réelles possibles. Les valeurs possibles de  $E$  sont celles pour lesquelles l'équation  $(V_\lambda)$  admet une solution non nulle dans  $\mathcal{E}$ .

On note  $T$  l'application définie sur  $\mathcal{E}$  par  $T(f) = -f'' + X^2f$ ,  $\mathcal{E}$  étant défini en (3) de la **Partie B.** On montre facilement que  $T$  est un endomorphisme de  $\mathcal{E}$ .

2. Soit  $\psi$  une solution non nulle de  $(V_\lambda)$ .

- a) Calculer pour tout réel  $t$ ,  $T(\psi)(t)$ .
- b) Comment interpréter  $\psi$  en termes de l'application linéaire  $T$  et du scalaire  $\lambda$  ?

3.
  - a) Montrer que pour toute fonction  $f$  de  $\mathcal{E}$ ,  $T^+(T^-(f)) = T(f) + f$ , les notations  $T^+$  et  $T^-$  étant définies en (4).
  - b) En déduire à l'aide de la question 4. de la **Partie B.** que pour tout entier  $n$ , le vecteur  $\psi_n$  défini par (2) est vecteur propre de  $T$  pour une valeur propre  $\lambda_n$  à préciser.
  - c) En déduire que pour tout entier naturel  $n$ ,  $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0$  est une valeur possible de l'énergie de vibration de la molécule.

On admet que ce sont les seules valeurs de  $E$  possibles, ce qui traduit la quantification des niveaux d'énergies.

4. Pour des molécules hétéronucléaires telles que HCl, on établit que la probabilité de transition d'un niveau d'énergie  $E_k$  vers un niveau d'énergie  $E_{k'}$  est proportionnelle à :

$$p_{k,k'} = \int_{-\infty}^{+\infty} 2xH_k(x)H_{k'}(x)e^{-x^2} dx.$$

Utiliser (1) pour prouver que  $p_{k,k'} = J_{k',k+1} + 2kJ_{k',k-1}$ , les nombres  $J_{m,n}$  étant ceux définis par (7).

Avec le résultat de la question 4. a) de la **Partie C.**, expliquer la dite *règle de sélection* : «la transition depuis un niveau d'énergie vibrationnelle  $E_k$  ne peut se faire que vers un niveau adjacent  $E_{k-1}$  ou  $E_{k+1}$ ».

## E. Position moyenne du centre de masse. Étalement de la fonction d'onde.

Pour tout entier  $n$ , on définit la fonction  $\varphi_n$  par :

$$\forall x \in \mathbf{R} \quad \varphi_n = c_n \psi_n^2(x) \quad \text{où} \quad \psi_n(x) = H_n(x)e^{-x^2/2} \quad \text{et} \quad c_n = \frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}.$$

1. Vérifier que pour tout entier  $n \geq 0$ ,  $\varphi_n$  est une densité de probabilité.

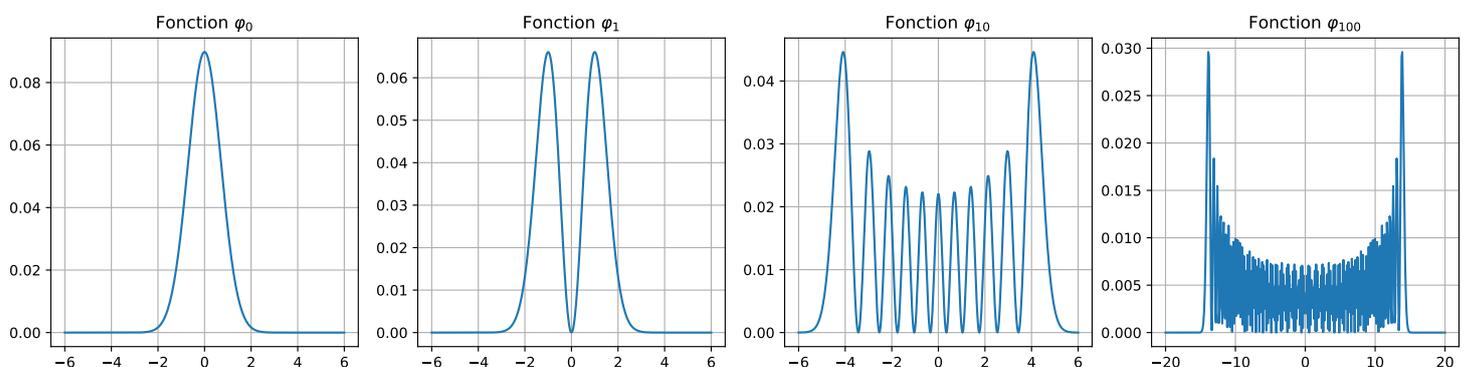
On note alors  $X_n$  la variable aléatoire de densité  $\varphi_n$  : dans le modèle quantique, la variable  $X_n$  donne la position du centre de masse de la molécule HCl lorsqu'elle vibre à l'énergie  $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0$ .

On rappelle que d'après les résultats de la question 2. de la partie **Partie C.**, la variable  $X_n$  admet des moments de tous ordres.

2. a) Simplifier pour tout entier naturel  $k$  le quotient  $\frac{c_{k+1}}{c_k}$ .  
 b) Compléter les lignes 4,5,9 des scripts suivants destinés à programmer le tracé des densités  $\varphi_n$ , ce dernier étant donné ci-après :

```

1 import numpy as np
2 def c(n): # fonction calculant pour n donné la valeur de c_n
3     u = 1/ np.sqrt(np.pi)
4     for k in range(...):
5         u=...
6     return u
7
8 def phi(n,x): # fonction calculant la valeur de phi_n(x)
9     return ....
  
```



2. Donner par un argument de parité la valeur de  $E(X_n)$  pour tout entier  $n$ . Comment interpréter cette valeur dans le modèle ?

3. Soit  $n$  un entier au moins égal à 2. On souhaite calculer la variance  $V(X_n)$  de la variable  $X_n$ .

a) Montrer que :  $\forall x \in \mathbf{R} \quad 4x^2 H_n(x)^2 = H_{n+1}^2(x) + 4nH_{n-1}(x)H_{n+1}(x) + 4n^2 H_{n-1}^2(x)$ .

b) On pose  $V_n = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \psi_n(x)^2 dx$ . Montrer que :  $4V_n = \frac{1}{c_{n+1}} + \frac{4n^2}{c_{n-1}}$ . On pourra utiliser le résultat de la question 4. a) de la Partie C.

c) En déduire que :  $V(X_n) = n + \frac{1}{2}$ .

d) Interpréter cette valeur en fonction de  $n$  de la variance en termes de position du centre de masse.

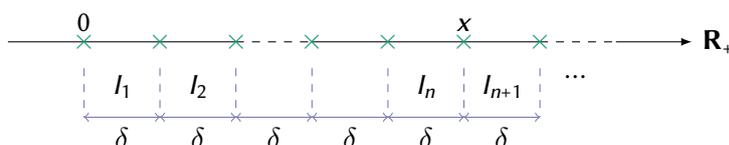
## F. Loi de Beer-Lambert

Dans cette partie, on s'intéresse au problème de l'absorption de lumière par un échantillon gazeux de HCl. On modélise un faisceau lumineux par des photons de même fréquence  $\nu > 0$  donnée, et se déplaçant sur l'axe réel depuis l'abscisse  $x = 0$  dans le sens des abscisses croissantes.

Soit  $x > 0$ . On s'intéresse à la probabilité qu'un photon donné atteigne l'abscisse  $x$  avant d'être absorbé. Pour cela, on fixe un entier  $n \in \mathbf{N}^*$ , et on partitionne l'axe  $\mathbf{R}_+$  par une suite d'intervalles  $(I_k)_{k \geq 1}$  définis par  $I_1 = [0, \delta[$ ,  $I_2 = [\delta, 2\delta[$ , ...,  $I_k = [(k-1)\delta, k\delta[$ , ..., tous de même longueur  $\delta = \frac{x}{n} > 0$ , de sorte que  $x = n\delta$ .

Partant de l'origine, on suppose que le photon a une probabilité  $p = \alpha(\nu)\delta$  d'être absorbé lors de son passage sur le segment  $I_1$ . La constante  $\alpha(\nu) > 0$  s'appelle coefficient d'absorption linéique.

Sinon, il est transmis au segment  $I_2$ , dans lequel il a la même probabilité  $p$  d'être absorbé. Sinon, il est transmis au segment  $I_3$  et ainsi de suite.



Les événements d'absorption dans les intervalles  $I_k$  sont supposés mutuellement indépendants.

Soit  $Z_n$  la variable aléatoire égale au numéro du segment dans lequel l'absorption du photon a lieu. Notons  $X$  la variable aléatoire égale à l'abscisse à laquelle le photon est absorbé.

1. a) Justifier que  $Z_n$  suit une loi géométrique dont on précisera le paramètre.

b) Calculer  $P(Z_n > n)$ .

2. a) Soit  $\lambda > 0$ . Calculer  $\lim_{t \rightarrow 0^+} u(t)$  où  $u(t) = (1 - \lambda t)^{1/t}$ .

(On pourra d'abord chercher un équivalent de  $\ln u(t)$ ).

b) En déduire que  $\lim_{n \rightarrow \infty} P(Z_n > n) = e^{-\alpha(\nu)x}$ .

c) En admettant que pour tout réel  $x > 0$ ,  $P(X > x) = \lim_{n \rightarrow \infty} P(Z_n > n)$ , déduire que  $X$  est une variable à densité dont on donnera la loi.

Un faisceau lumineux consiste en l'envoi d'un grand nombre  $N_0$  de photons. On peut supposer le comportement des photons mutuellement indépendants.

3. a) Donner la loi la variable aléatoire  $N(x)$  égale au nombre de photons transmis au-delà de l'abscisse  $x$ .

b) Donner la valeur de l'espérance  $E(N(x))$ .

c) Par définition, l'intensité lumineuse d'un faisceau constitué de photons de même fréquence est proportionnelle au nombre moyen de photons présents dans le faisceau. Déduire la loi de Beer-Lambert, donnant l'intensité du faisceau transmis sur une distance  $x$  parcourue en fonction de l'intensité initiale  $I_0$  :  $I = I_0 e^{-\alpha(\nu)x}$ .

## G. Analyse fréquentielle. Raies d'absorption

La molécule vibre à une fréquence propre  $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ , mais lorsqu'elle est exposée à un faisceau lumineux, elle oscille en réponse à cette perturbation externe : en absorbant un photon de fréquence  $\nu$  donnée, elle passe dans un état excité, puis revient à son état fondamental au bout d'un certain temps en émettant un photon.

Soit  $D$  la variable aléatoire donnant la durée pendant laquelle molécule reste à l'état excité. On suppose que  $D$  suit une loi exponentielle de paramètre  $\gamma > 0$  :

$$D \rightsquigarrow \mathcal{E}(\gamma)$$

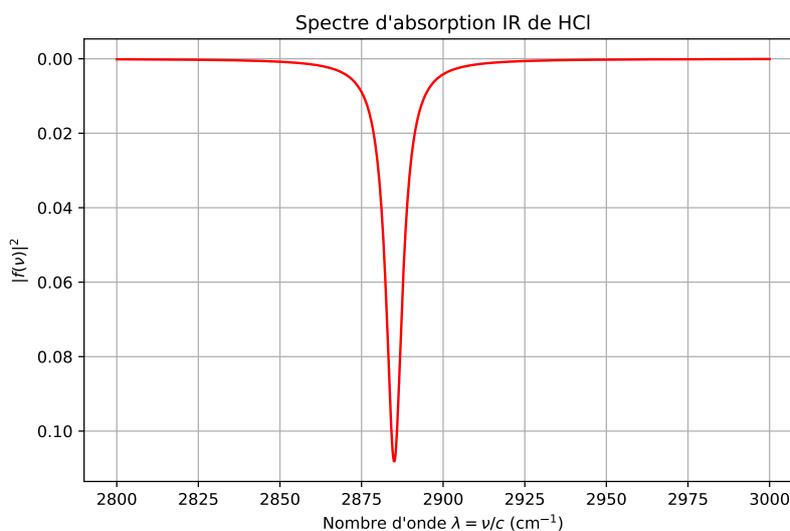
1. Interpréter le paramètre  $\frac{1}{\gamma}$  en termes d'état excité.

Le coefficient  $\alpha(\nu)$  défini dans la partie précédente est proportionnel à la réponse moyenne de la molécule à l'onde lumineuse émise. Par définition, la réponse à une onde lumineuse de fréquence  $\nu$  est mesurée par la quantité  $|f(\nu)|^2$ , où  $f(\nu)$  est définie comme l'espérance suivante :

$$f(\nu) = E\left(\frac{1}{\gamma} Y\right) \quad \text{où} \quad Y = e^{-i\omega D} \quad \text{et} \quad \omega = 2\pi(\nu - \nu_0).$$

On notera que  $Y$  est une variable aléatoire à valeurs complexes. Néanmoins, toutes les formules relatives aux calculs d'espérance dans le cas de variables aléatoires réelles restent valables.

2. Justifier que la variable aléatoire  $Y$  admet un moment d'ordre 1, c'est-à-dire que la variable aléatoire réelle  $|Y|$  ( $|\cdot|$  désigne ici le module) admet une espérance.
3. a) Calculer  $f(\nu)$ . On pourra poser  $r = \gamma + i\omega$ .  
b) Vérifier que  $|f(\nu)|^2 = \frac{1}{\gamma^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_0)^2}$ .  
c) Le graphique suivant représente  $|f(\nu)|^2$  en fonction de  $\nu$  avec la convention spectroscopique de renversement de l'axe des ordonnées. Expliquer la présence du pic d'absorption. Comment relier la largeur du pic au paramètre  $\gamma$ ? On pourra calculer la largeur du pic au demi-maximum de la fonction  $|f|^2$ .



— FIN DU SUJET —