Mécanique quantique – L2

Antoine Bourget - Alain Comtet - Antoine Tilloy

Séance du 21 novembre 2014 - www.phys.ens.fr/~tilloy

TD 7 : Symétries

---

1 Molécule cyclique

On considère les états d'un électron dans une molécule cyclique contenant N atomes de carbone, séparés par une distance d, numérotés de 1 à N. On désigne par $|\xi_n\rangle$ les états de l'électron localisés respectivement au voisinage de l'atome n, pour $n \in \{1, ..., N\}$.

1. On définit aussi $|\xi_0\rangle = |\xi_N\rangle$ et $|\xi_{N+1}\rangle = |\xi_1\rangle$. Pourquoi ceci est-il raisonnable et utile ? De façon plus élégante, on peut aussi dire que la famille de vecteurs $\{|\xi_n\rangle\}_n$ est indexée par $n \in \mathbb{Z}/N\mathbb{Z}$ (pourquoi ?).

On suppose que ces états forment une base orthonormée de l'espace de Hilbert d'étude. Dans cette base, le hamiltonien est $\hat{H} = H_0\hat{I} + \hat{W}$ où $\hat{W}$ est défini par

$$\hat{W}|\xi_n\rangle = -A(|\xi_{n-1}\rangle + |\xi_{n+1}\rangle)$$

où $A > 0$. On note $|\psi_n\rangle$ les états propres de $\hat{H}$ et E_n les valeurs propres correspondantes. Enfin, on appelle $\hat{R}$ l'opérateur de rotation, qui envoie l'état d'un électron localisé sur un atome sur l'état d'un électron localisé sur l'atome suivant.

2. Quelle est l'unité de A ? Donner la forme matricielle de $\hat{W}$ dans la base $\{|\xi_n\rangle\}$.
3. Donner l'action de $\hat{R}$ sur la base $\{|\xi_n\rangle\}$ et donner son expression matricielle dans cette base.
4. Pourquoi $\hat{R}$ est-il diagonalisable dans une base orthonormée ?
5. Diagonaliser $\hat{R}$. On notera λ_k les valeurs propres, et $|\phi_k\rangle$ les vecteurs propres associés.
6. Montrer que $\hat{R}$ et $\hat{W}$ commutent. Que peut-on en déduire ?
7. Diagonaliser $\hat{H}$. Les niveaux d'énergie sont-ils dégénérés ?
8. On considère le cas de l'octène, c'est-à-dire $N = 8$. Donner explicitement les niveaux d'énergie, les dégénérescences et les états propres.
9. Toujours dans le cas de l'octène, on suppose qu'à l'instant initial $t = 0$ l'électron est localisé sur un atome donné. Calculer la probabilité $p(t)$ de trouver l'électron sur ce même atome à l'instant t. Peut-on dire que la propagation de l'électron sur cette molécule est périodique ?

2 Molécule linéaire infinie

2.1 La limite $N \to +\infty$ de la molécule cyclique

On voudrait maintenant traiter le cas d'une molécule qui ne soit pas cyclique, mais linéaire, et de taille infinie (la distance entre les atomes est toujours d, mais le nombre d'atomes est infini).

1. Montrer que le raisonnement fait dans la partie précédente permet de trouver le spectre dans le cas de la molécule linéaire infinie.

2.2 Théorème de Bloch

On aimerait retrouver ce résultat en utilisant le formalisme des fonctions d'onde. On considère donc le mouvement unidimensionnel d'une particule de masse m décrite par sa fonction d'onde $\psi(x)$ dans un potentiel $V(x)$ périodique. Pour le moment, on ne spécifie pas la forme exacte du potentiel $V(x)$.

2. Pourquoi le problème étudié peut-il être modélisé ainsi ? Quelle doit être la période du potentiel ? Quel est l'espace de Hilbert ?
3. Écrire l'équation aux valeurs propres vérifiée par $\psi(x)$.

Afin de faciliter la résolution de cette équation, nous allons exploiter les symétries du problème. On introduit à cet effet l'opérateur de translation $\hat{T}_v$ (c'est en fait une famille d'opérateurs, il y en a un pour chaque réel v), qui agit sur les fonctions d'onde par

$$\left[\hat{T}_v\psi\right](x) = \psi(x-v).$$

4. Quelle est l'action de $\hat{T}_v$ sur $|x\rangle$? Montrer que $\hat{T}_v$ est unitaire et calculer $\hat{T}_v^\dagger$.
5. On rappelle que le générateur infinitésimal des translations $\hat{Q}$ est défini par $\hat{T}_v = \exp(-iv\hat{Q})$. Donner l'action de $\hat{Q}$ sur une fonction d'onde, c'est-à-dire calculer $\hat{Q}\psi(x)$ pour toute fonction d'onde $\psi(x)$, et retrouver un résultat connu du cours.
6. Quelle est la symétrie du problème que nous allons exploiter ? Montrer que mathématiquement, cela s'écrit $[\hat{H}, \hat{T}_d] = 0$.
7. Pourquoi est-il possible de diagonaliser simultanément $\hat{H}$ et $\hat{T}_d$?
8. Montrer que toute valeur propre λ de $\hat{T}_d$ peuvent s'écrire $\lambda_q = \exp(-iqd)$ pour un unique réel $q \in [-\pi/d, \pi/d[$.
9. En déduire le théorème de Bloch : si $\psi(x)$ est une fonction propre commune à $\hat{H}$ et $\hat{T}_d$, alors il existe un unique réel $q \in [-\pi/d, \pi/d[$ et une unique fonction $u(x)$, périodique de période d tels que pour tout x,
$$\psi(x) = e^{iqx}u(x).$$
10. Donner l'équation différentielle vérifiée par $u(x)$.
11. En déduire que sous des hypothèses raisonnables de régularité du potentiel $V(x)$, le spectre du hamiltonien de départ est constitué de bandes d'énergie permises, séparées par des bandes interdites (appelées *gaps*). Cette structure a des implications fondamentales dans de nombreux domaines de la physique.
12. Que se passe-t-il si la molécule n'est pas réellement infinie (comme c'est évidemment le cas en pratique) ?

2.3 Potentiel δ

On considère dans cette partie le potentiel

$$V(x) = \frac{\hbar^2\mu}{2m}\sum_{p\in\mathbb{Z}}\delta(x-pd)$$

1. On considère un état $|\psi\rangle$ d'énergie E, état propre de $\hat{T}_d$ avec valeur propre e^{-iqd}. Que peut-on dire de la continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée ?
2. Résoudre l'équation de Schrödinger en introduisant deux constantes d'intégration, et donner les deux relations que satisfont ces constantes, traduisant les conditions aux limites trouvées précédemment.
3. Montrer que nécessairement $\cos qd = \cos kd + \frac{\mu}{2k}\sin kd$
4. En déduire la structure de bandes.