



Physique quantique

A. Belhboub

anouar.belhboub@centrale-casablanca.ma

Année universitaire 2022/2023

Références

- « Mécanique quantique » Tome 1, Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Laloë, Savoirs actuels, EDP Sciences/CNRS Editions
- « Quantum physics », F. Scheck, Springer

Travail en autonomie

Développement de l'opérateur Hamiltonien (somme des composantes énergétiques) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour le traitement des systèmes atomiques et moléculaires

(Ce travail sera considéré dans l'examen final)

Partie I: Fonction d'onde et équation de Schrödinger

Objectif global

Cette partie traite la notion de fonction d'onde et son rôle dans la description quantique des systèmes physiques par la résolution de l'équation de Schrödinger.

Sommaire

- Equation de Schrödinger
- Interprétation statistique
- Normalisation
- Etats stationnaires

Equation de Schrödinger

Imaginons une particule de masse m , contrainte de se déplacer le long de l'axe des x , soumise à une force spécifiée $F(x, t)$ (figure).

L'objectif de la mécanique classique est de déterminer la position de la particule à un instant donné : $x(t)$.

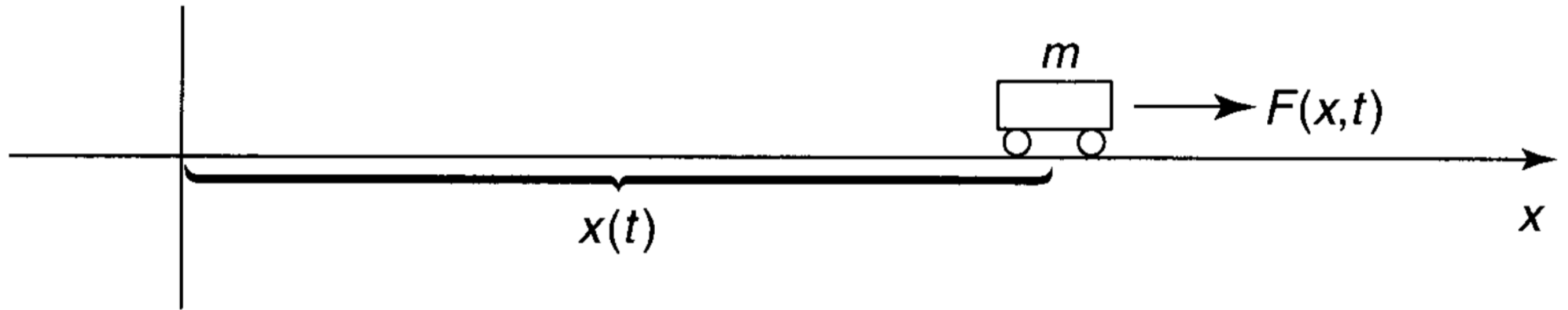


Figure: Une « particule » contrainte de se déplacer dans une dimension sous l'influence d'une certaine force.

Equation de Schrödinger

Une fois que nous savons cela, nous pouvons déterminer la vitesse ($v = dx/dt$), la quantité de mouvement ($p = mv$), l'énergie cinétique ($T = \frac{1}{2}mv^2$), ou toute autre variable dynamique d'intérêt.

Comment fait-on pour déterminer $x(t)$?

On applique la deuxième loi de Newton : $F = ma$. La force peut être exprimée comme la dérivée d'une fonction d'énergie potentielle, $F = -\frac{\partial V}{\partial x}$, et la loi de Newton s'écrit :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{\partial V}{\partial x}$$

Ceci, associé aux conditions initiales appropriées (généralement la position et la vitesse à $t = 0$), détermine $x(t)$.

Equation de Schrödinger

La mécanique quantique aborde ce même problème tout à fait différemment. Dans ce cas, ce que nous recherchons est la fonction d'onde, $\Psi(x, t)$, de la particule, et nous l'obtenons en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V\Psi$$

Avec, $\hbar = h/2\pi = 1.054573 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ est la constante de Planck modifiée.

L'équation de Schrödinger joue un rôle logiquement analogue à la seconde loi de Newton : étant donné des conditions initiales appropriées (typiquement, $\Psi(x, 0)$), l'équation de Schrödinger détermine $\Psi(x, t)$ pour tout temps futur, tout comme, en mécanique classique, la loi de Newton détermine $x(t)$ pour tout temps futur.

Interprétation statistique

Mais qu'est-ce que c'est exactement que cette "fonction d'onde", et qu'est-ce qu'elle apporte une fois obtenue ?

Après tout, une particule, de par sa nature, est localisée en un point, alors que la fonction d'onde (comme son nom l'indique) est étalée dans l'espace (c'est une fonction de x , pour un temps t donné). Comment peut-on dire qu'un tel objet décrit l'état d'une particule ?

La réponse est fournie par l'interprétation statistique de Born de la fonction d'onde, qui dit que $|\Psi(x, t)|^2$ donne la probabilité de trouver la particule au point x au temps t , ou plus précisément:

$$|\Psi(x, t)|^2 dx = \left\{ \begin{array}{l} \text{la probabilité de trouver la particule} \\ \text{entre } x \text{ et } x + dx, \text{ au temps } t \end{array} \right\}$$

N.B.: La fonction d'onde elle-même est complexe, mais $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$ (où Ψ^* est le conjugué complexe de Ψ) est réel et non négatif - comme une probabilité, bien sûr, doit l'être.

Interprétation statistique

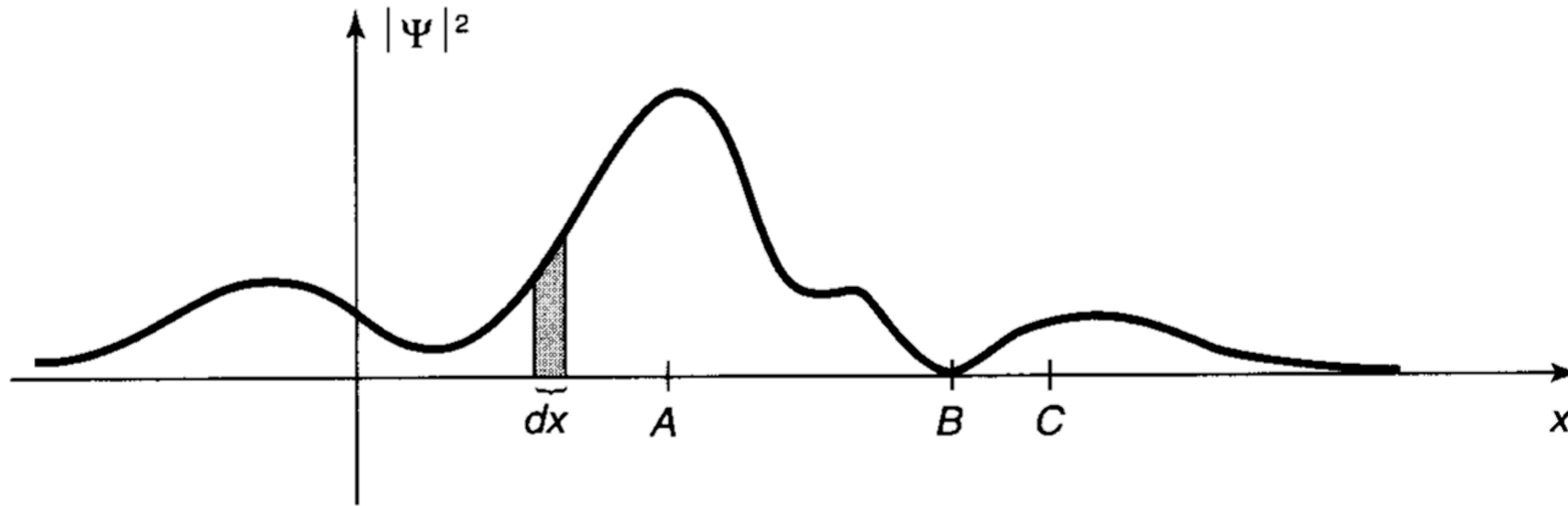


Figure: Une fonction d'onde typique. La particule serait relativement susceptible d'être trouvée près de A, et peu susceptible d'être trouvée près de B. La zone ombrée représente la probabilité de trouver la particule dans la plage dx .

Pour la fonction d'onde montrée sur la figure, il est fort probable de trouver la particule au voisinage du point A, et relativement peu probable de la trouver près du point B.

L'interprétation statistique introduit une sorte d'indétermination dans la physique quantique, car même si on sait tout ce que la théorie peut nous dire sur la particule (à savoir, sa fonction d'onde), on ne peut pas prédire avec certitude le résultat d'une simple expérience pour mesurer sa position. Tout ce que la physique quantique peut offrir est une information statistique sur les résultats possibles.

Interprétation statistique

Supposons qu'on mesure la position de la particule et qu'on trouve qu'elle est au point C. Si nous faisons deux mesures consécutives : une seconde mesure, immédiatement après la première, devons-nous obtenir C à nouveau ? ou l'acte de mesure crache-t-il un nombre complètement nouveau à chaque fois ?

Sur cette question tout le monde est d'accord : Une mesure répétée (sur la même particule) doit renvoyer la même valeur. En effet, il serait difficile de prouver que la particule s'est réellement trouvée en C dans un premier temps si cela ne pouvait être confirmé par la répétition immédiate de la mesure.

Comment l'interprétation statistique rend-elle compte du fait que la seconde mesure doit forcément donner la valeur C ?

Interprétation statistique

Évidemment, la première mesure modifie radicalement la fonction d'onde, de sorte qu'elle est maintenant fortement centrée autour de C (figure).

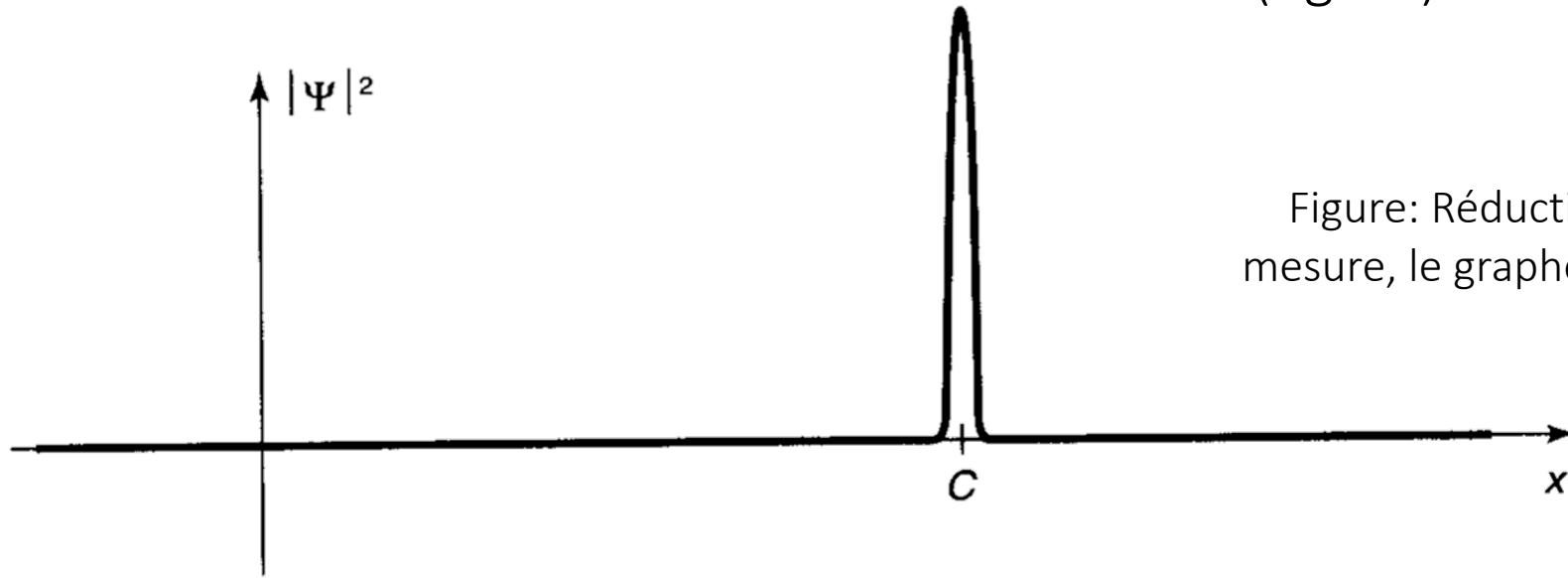


Figure: Réduction de la fonction d'onde : après la première mesure, le graphe de $|\Psi|^2$ a immédiatement trouvé la particule au point C.

On dit que la fonction d'onde s'effondre lors de la mesure, jusqu'à un pic au point C (Ψ s'étalera bientôt à nouveau, conformément à l'équation de Schrödinger, donc la deuxième mesure doit être faite rapidement). Il y a donc deux types distincts de processus physiques: les "ordinaires", dans lesquels la fonction d'onde évolue tranquillement selon l'équation de Schrödinger, et les "mesures", dans lesquelles Ψ s'effondre brusquement et de façon discontinue.

Normalisation

Comme énoncé avant, l'interprétation statistique de la fonction d'onde dit que $|\Psi(x, t)|^2$ est la densité de probabilité pour trouver la particule au point x , à l'instant t . Il s'ensuit que l'intégrale de $|\Psi|^2$ sur tout l'espace doit être égale à 1 (la particule doit exister quelque part):

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1 \quad (1)$$

Sans cela, l'interprétation statistique n'aurait aucun sens.

Cependant, cette exigence devrait être vérifiée : Après tout, la fonction d'onde est supposée être déterminée par l'équation de Schrödinger -- on ne peut pas imposer une condition aussi forte sur Ψ sans vérifier que les deux sont cohérentes.

Normalisation

De la forme de l'équation de Schrödinger, on peut voir facilement que si $\Psi(x, t)$ est une solution de l'équation, $A\Psi(x, t)$ l'est aussi, où A est une constante (complexe). Ce que nous pouvons faire, alors, c'est choisir ce facteur multiplicatif afin de s'assurer que l'équation (1) est satisfaite.

Ce processus est appelé normalisation de la fonction d'onde.

Pour certaines solutions de l'équation de Schrödinger, l'intégrale est infinie ; dans ce cas, aucun facteur multiplicatif ne la ramènera à 1. Il en va de même pour la solution triviale $\Psi = 0$.

De telles solutions non normalisables ne peuvent pas représenter des particules et doivent être rejetées. Les états physiquement réalisables correspondent aux solutions de l'équation de Schrödinger dites de « carré intégrable ».

Normalisation

Ceci dit, Si on suppose que la fonction d'onde est normalisée à l'instant $t = 0$, comment peut-on savoir qu'elle restera normalisée, au fil du temps ? (on ne peut pas continuer à renormaliser la fonction d'onde à chaque instant, car alors A deviendra une fonction de t , et $A(t)\Psi(x, t)$ ne sera plus une solution de l'équation de Schrödinger).

Heureusement, l'équation de Schrödinger a la propriété de conserver automatiquement la normalisation de la fonction d'onde -- sans cette caractéristique cruciale, l'équation de Schrödinger serait incompatible avec l'interprétation statistique, et toute la théorie quantique s'effondrerait. Nous ferions donc mieux de nous arrêter pour une preuve de ce point :

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(x, t)|^2 dx \quad (2)$$

Normalisation

On Notera que l'intégrale de gauche est une fonction uniquement de t , donc on utilisera une dérivée totale (d/dt) dans le premier terme, mais l'intégrande de droite est une fonction de x ainsi que de t , donc c'est une dérivée partielle ($\partial/\partial t$) dans le second terme.

Et on a:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 = \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^* \Psi) = \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi$$

L'équation de Schrödinger s'écrit:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} V \Psi$$

Et on aussi, en prenant le complexe conjugué: $\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} + \frac{i}{\hbar} V \Psi^*$

Normalisation

D'où:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 = \frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \Psi \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) \right]$$

L'intégrale dans (2) peut maintenant être évaluée explicitement :

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = \frac{i\hbar}{2m} \left[\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right]_{-\infty}^{\infty}$$

Mais $\Psi(x, t)$ doit tendre vers zéro lorsque x tend vers $\pm\infty$, sinon la fonction d'onde ne serait pas normalisable. Il s'ensuit que: $\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 0$.

Donc, l'intégrale de gauche est constante (indépendante du temps); si Ψ est normalisée à $t = 0$, elle reste normalisée pour tout temps futur.

Etats stationnaires

Nous avons parlé de la fonction d'onde et de la façon dont on l'utilise pour calculer diverses quantités d'intérêt.

Ceci dit, il faudra s'affronter à ce qui est, logiquement, une question préalable : Comment on procède-t-on déjà pour obtenir $\Psi(x, t)$ - Autrement dit, comment allons-nous procéder pour résoudre l'équation de Schrödinger ?

On supposera dans ce qui suit que le potentiel, V , est indépendant du temps. Dans ce cas, l'équation de Schrödinger peut être résolue par la méthode de séparation des variables (première ligne d'attaque du physicien sur toute équation aux dérivées partielles). On cherchera des solutions qui sont des produits simples de fonctions spatiales et temporelles.

Etats stationnaires

On posera:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)f(t)$$

où ψ est une fonction seulement de x et f est une fonction seulement de t .

À première vue, il s'agit d'une restriction absurde, et nous ne pouvons espérer obtenir qu'un petit sous-ensemble de toutes les solutions possibles de cette manière. Ceci dit, les solutions que nous obtenons s'avèrent être d'un grand intérêt.

De plus, comme c'est typiquement le cas avec la séparation des variables, nous pourrons à la fin assembler les solutions séparables de manière à construire la solution la plus générale.

Etats stationnaires

Pour les solutions séparables, on a:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \psi \frac{df}{dt}, \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{d^2 \psi}{dx^2} f$$

En remplaçant dans l'équation de Schrödinger, on a:

$$i\hbar \psi \frac{df}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} f + V \psi f$$

En divisant par ψf , on a:

$$i\hbar \frac{1}{f} \frac{df}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V$$

Etats stationnaires

Le côté gauche est fonction seulement de t , et le côté droit est fonction seulement de x . Pour que l'équation soit vraie, il faut que les deux côtés soient en fait constants - sinon, en faisant varier t , on pourra changer le côté gauche sans toucher au côté droit, et les deux ne seraient plus égaux. Nous appellerons la constante de séparation E . Alors:

$$i\hbar \frac{1}{f} \frac{df}{dt} = E \implies \frac{df}{dt} = -\frac{iE}{\hbar} f \quad (3)$$

Et:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V = E \implies -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi \quad (4)$$

Etats stationnaires

La séparation de variables a transformé une équation différentielle partielle (équation de Schrödinger) en deux équations différentielles ordinaires (équations (3) et (4)). La première d'entre elles est facile à résoudre (il suffit de multiplier par dt et d'intégrer); la solution générale est de la forme $C \exp(-iEt/\hbar)$, mais autant absorber la constante C dans ψ (puisque la quantité d'intérêt est le produit ψf).

Alors:

$$f(t) = \exp(-iEt/\hbar)$$

La seconde équation (4) est appelée équation de Schrödinger indépendante du temps. Pour résoudre cette équation, il faudra déjà spécifier le potentiel $V(x)$ (nous y reviendrons plus tard dans ce cours).

Etats stationnaires

Répondons maintenant à la question: où réside l'intérêt des solutions séparables ? Après, comme précisé auparavant, la plupart des solutions de l'équation de Schrödinger (dépendante du temps) ne prennent pas la forme $\psi(x)f(t)$. Nous proposerons trois réponses, dont deux physiques et une mathématique :

1. Ce sont des états stationnaires. Bien que la fonction d'onde elle-même,

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \exp(-iEt/\hbar)$$

dépend (évidemment) de t , la densité de probabilité:

$$|\Psi(x, t)|^2 = \Psi^* \Psi = \psi^* \exp(iEt/\hbar) \psi \exp(-iEt/\hbar) = |\psi(x)|^2$$

ne l'est pas. La dépendance temporelle s'annule.

Etats stationnaires

Le même se produit pour le calcul de la valeur moyenne de toute variable dynamique:

$$\langle Q(x, p) \rangle = \int \Psi^* Q \left(x, \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \Psi dx = \int \psi^* Q \left(x, \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \psi dx$$

La valeur moyenne est constante dans le temps.

Nous pourrions tout aussi bien laisser tomber le facteur $f(t)$ et simplement utiliser ψ à la place de Ψ (en effet, il est courant de se référer à ψ comme "la fonction d'onde", mais c'est un langage qui peut être dangereux, car il est important de se rappeler que la vraie fonction d'onde porte toujours ce facteur exponentiel dépendant du temps).

Etats stationnaires

2. Ce sont des états à énergie totale définie. En mécanique classique, l'énergie totale (cinétique plus potentielle) est appelée **Hamiltonien** :

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

L'opérateur Hamiltonien correspondant, obtenu par la substitution $p \rightarrow (\hbar/i)(\partial/\partial x)$, est donc:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

Ainsi, l'équation de Schrödinger indépendante du temps (équation (4)) peut s'écrire:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Etats stationnaires

La valeur moyenne de l'énergie totale est alors:

$$\langle H \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi dx = E \int |\psi|^2 dx = E$$

(Il faut noter que la normalisation de Ψ entraîne la normalisation de ψ). De plus,

$$\widehat{H^2} \psi = \hat{H}(\hat{H} \psi) = \hat{H}(E \psi) = E(\hat{H} \psi) = E^2 \psi$$

Et donc:

$$\langle H^2 \rangle = \int \psi^* \widehat{H^2} \psi dx = E^2 \int |\psi|^2 dx = E^2$$

Etats stationnaires

La variance de l'Hamiltonien est alors:

$$\sigma_H^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = E^2 - E^2 = 0$$

Mais il faut se rappeler que, statistiquement parlant, si l'écart-type $\sigma = 0$, alors tous les éléments de l'échantillon statistique doivent partager la même valeur (la distribution a une propagation nulle).

Conclusion :

Une solution séparable a la propriété que chaque mesure de l'énergie totale est certaine de renvoyer la valeur E.

Etats stationnaires

3. La solution générale Ψ est une combinaison linéaire de solutions séparables.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps (équation (4)) donne un ensemble infini de solutions ($\psi_1(x), \psi_2(x), \psi_3(x), \dots$), chacune avec sa valeur associée de constante de séparation (E_1, E_2, E_3, \dots).

Il existe donc une fonction d'onde différente pour chaque énergie autorisée :

$$\Psi_1(x, t) = \psi_1(x) \exp(-iE_1 t / \hbar), \Psi_2(x, t) = \psi_2(x) \exp(-iE_2 t / \hbar), \dots$$

On pourra alors facilement voir que toute combinaison linéaire de ces solutions est elle-même une solution de l'équation de Schrödinger (dépendante du temps).

Etats stationnaires

Une fois que nous avons trouvé les solutions séparables, alors, nous pouvons immédiatement construire une solution beaucoup plus générale, de la forme:

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) \exp(-iE_n t / \hbar)$$

Où c_n sont des complexes.

Il se trouve que toute solution de l'équation de Schrödinger (dépendante du temps) peut s'écrire sous cette forme. Il s'agira simplement de trouver les bonnes constantes (c_1, c_2, \dots) afin de répondre à l'objectif initial du problème traité.

Le point principal est le suivant : une fois que nous avons résolu l'équation de Schrödinger indépendante du temps, nous avons pratiquement terminé; aller de là à la solution générale de l'équation de Schrödinger dépendante du temps est simple et direct.

Partie II: Puits quantiques

Objectif global

Cette partie partie détaille les process physiques et mathématiques de la résolution de l'équation de Schrödinger considérant différents types de potentiels en illustrant les différences physiques engendrées par le choix d'un potentiel par rapport à l'autre.

Sommaire

- Puits de potentiel carré infini
- Oscillateur harmonique
- Particule libre
- Discussion: état lié vs. état de diffusion
- Facultatif: puits de potentiel carré fini

Puits de potentiel carré infini

Comme énoncé dans la première partie de ce cours, la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps passe par la définition du potentiel $V(x)$.

Dans un premier temps, intéressons-nous au potentiel carré infini et supposons la forme suivante:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{si } x \in [0, a] \\ \infty, & \text{si } x \notin [0, a] \end{cases}$$

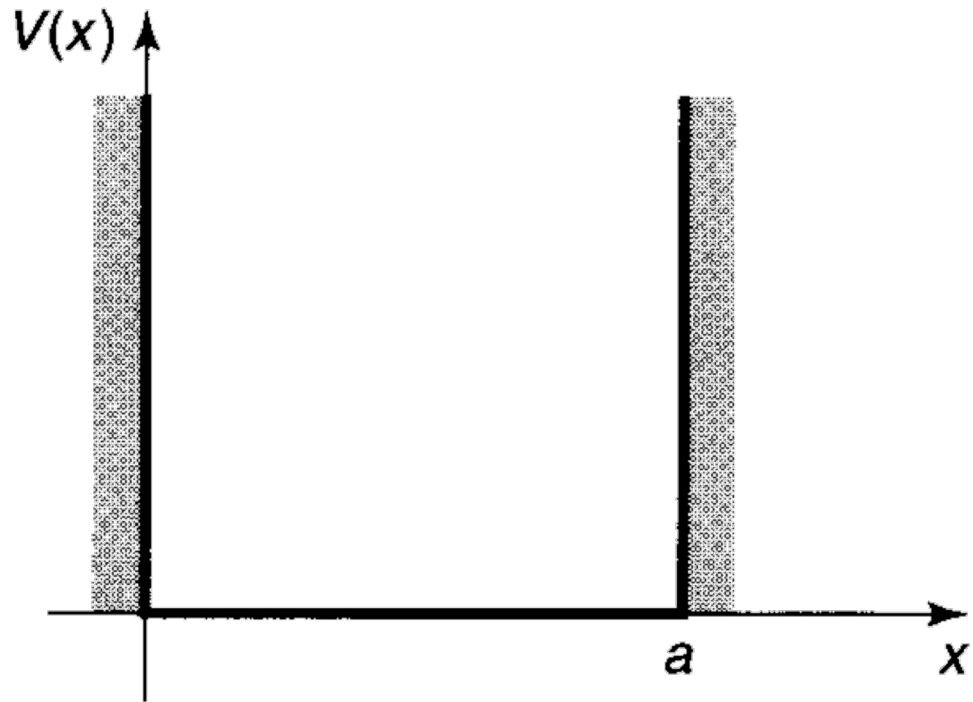


Figure: Puits de potentiel carré infini

Puits de potentiel carré infini

Une particule dans ce potentiel est complètement libre, sauf aux deux extrémités ($x = 0$ et $x = a$), où une force infinie l'empêche de s'échapper.

Ce potentiel est « terriblement » théorique. Ceci dit, malgré sa simplicité, ou plutôt précisément à cause de sa simplicité, c'est un très bon cas de test (benchmark) pour d'autres types de puits de potentiel « plus physiques ».

En dehors du puits: $\psi(x) = 0$ (la probabilité de trouver la particule à l'extérieur est nulle).

À l'intérieur du puits, où $V = 0$, l'équation de Schrödinger indépendante du temps devient:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

Puits de potentiel carré infini

L'équation pourra aussi être écrite sous la forme:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

(où on a supposé $E \geq 0$, puisque cette constante a la dimension d'une énergie).

L'équation au-dessus est l'équation (classique) de l'oscillateur harmonique simple. Sa solution générale est:

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$$

où A et B sont des constantes arbitraires. En général, ces constantes sont fixées par les **conditions aux limites** du problème.

Puits de potentiel carré infini

Quelles sont les conditions aux limites appropriées pour $\psi(x)$?

Habituellement, $\psi(x)$ est continue. Ceci requiert que:

$$\psi(0) = \psi(a) = 0$$

Qu'est-ce que cela nous dit sur A et B ?

$$\psi(0) = A \sin 0 + B \cos 0 = 0$$

Donc $B = 0$ et alors:

$$\psi(x) = A \sin kx$$

Par la suite: $\psi(a) = A \sin ka = 0$, donc soit $A = 0$ (auquel cas nous nous retrouvons avec la solution triviale non normalisable $\psi(x) = 0$), ou bien $\sin ka = 0$, ce qui signifie que: $ka = 0, \pm\pi, \pm2\pi, \pm3\pi, \dots$

Puits de potentiel carré infini

Mais le cas $k = 0$ n'est pas bon (encore une fois, cela impliquerait $\psi(x) = 0$).

Les solutions négatives n'apportent aussi rien de nouveau, puisque $\sin(-\theta) = -\sin(\theta)$.

Nous pouvons donc absorber le signe moins dans la constante A .

Les solutions distinctes sont alors:

$$k_n = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Curieusement, la condition aux limites $x = a$ ne détermine pas la constante A , mais plutôt la constante k , et donc les valeurs possibles de E :

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

(où nous avons considéré l'énergie totale comme étant la somme de l'énergie cinétique $p^2/2m$ avec $p = \hbar k$, et l'énergie potentielle qui est par définition nulle à l'intérieur du puits, $V = 0$).

Puits de potentiel carré infini

En contraste fort avec le cas classique, une particule quantique dans un puits carré infini ne peut t'avoir n'importe quelle valeur de l'énergie, mais uniquement les valeurs autorisées E_n .

Comment peut-on maintenant déterminer la constante A ? Réponse: On normalisera ψ :

$$\int_0^a |A|^2 \sin^2(kx) dx = |A|^2 \frac{a}{2} = 1 \text{ donc } |A|^2 = \frac{2}{a}$$

Cela ne détermine que l'amplitude de A , mais il est le plus simple de choisir la racine réelle positive: $A = \sqrt{2/a}$ (une phase dans A – de la forme $\exp i\varphi$, avec φ quelconque – ne portera aucune signification physique de toute façon). À l'intérieur du puits, alors, les solutions sont:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

Puits de potentiel carré infini

Comme mentionné auparavant, l'équation de Schrödinger indépendante du temps livre un ensemble infini de solutions, une pour chaque entier n . Les premières d'entre elles sont tracées dans la figure ci-dessous. ψ_1 , qui correspond à la plus basse énergie E_1 , est appelée l'état fondamental. Les autres ψ_n , dont les énergies augmentent proportionnellement à n^2 , sont appelées états excités.

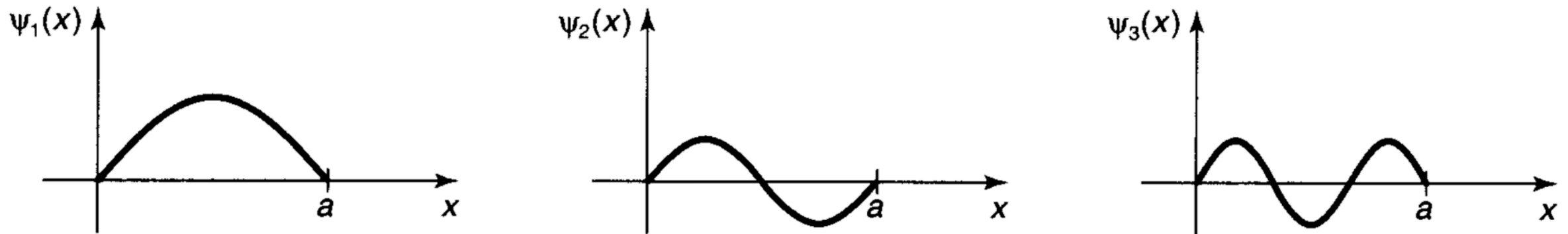


Figure: Les trois premiers états stationnaires du puits de potentiel carré infini

Puits de potentiel carré infini

Propriété: Par un simple calcul et différenciant le cas $n = m$ et $n \neq m$, on voit facilement que les $\psi_n(x)$ sont orthonormées:

$$\int \psi_m(x) \psi_n(x) dx = \delta_{mn}$$

(Bien sûr, ici, $\psi_m^*(x) = \psi_m(x)$, car les fonctions d'onde sont réelles).

Les états stationnaires (définis dans la première partie du cours comme $\Psi(x, t) = \psi(x) \exp(-iEt/\hbar)$) s'écriront maintenant dans le cas du puits de potentiel carré infini sous la forme:

$$\Psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \exp\left(-i\left(n^2\pi^2\hbar/2ma^2\right)t\right)$$

Puits de potentiel carré infini

La solution la plus générale de l'équation de Schrödinger (dépendante du temps) est une combinaison linéaire des états stationnaires définis:

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \exp\left(-i\left(n^2\pi^2\hbar/2ma^2\right)t\right)$$

Si nous calculons les coefficients de développement c_n , on pourra les insérer dans l'équation au-dessus pour obtenir $\Psi(x, t)$.

Une fois la fonction d'onde obtenue, nous serons en mesure de calculer toute grandeur dynamique d'intérêt.

A noter que ce même « algorithme » s'applique à tout potentiel - les seules changements résideront dans la forme fonctionnelle des ψ et l'équation des énergies autorisées.

Oscillateur harmonique

Le paradigme d'un oscillateur harmonique classique est une masse m attachée à un ressort de constante de force k . Le mouvement est régi par la loi de Hooke:

$$F = -kx = m \frac{d^2x}{dt^2}$$

La solution de cette équation est:

$$x(t) = A \sin(\omega t) + B \cos(\omega t)$$

Où $\omega = \sqrt{k/m}$ est la fréquence (angulaire) de l'oscillation.

L'énergie potentielle est défini dans ce cas comme étant:

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2$$

Et son graphe est une parabole.

Oscillateur harmonique

Bien sûr, il n'existe pas d'oscillateur harmonique simple parfait – si on l'étire trop loin, le ressort cassera, et généralement la loi de Hooke échoue bien avant que ce point ne soit atteint. Mais pratiquement tout potentiel « physique » est approximativement parabolique, au voisinage d'un minimum local (figure).

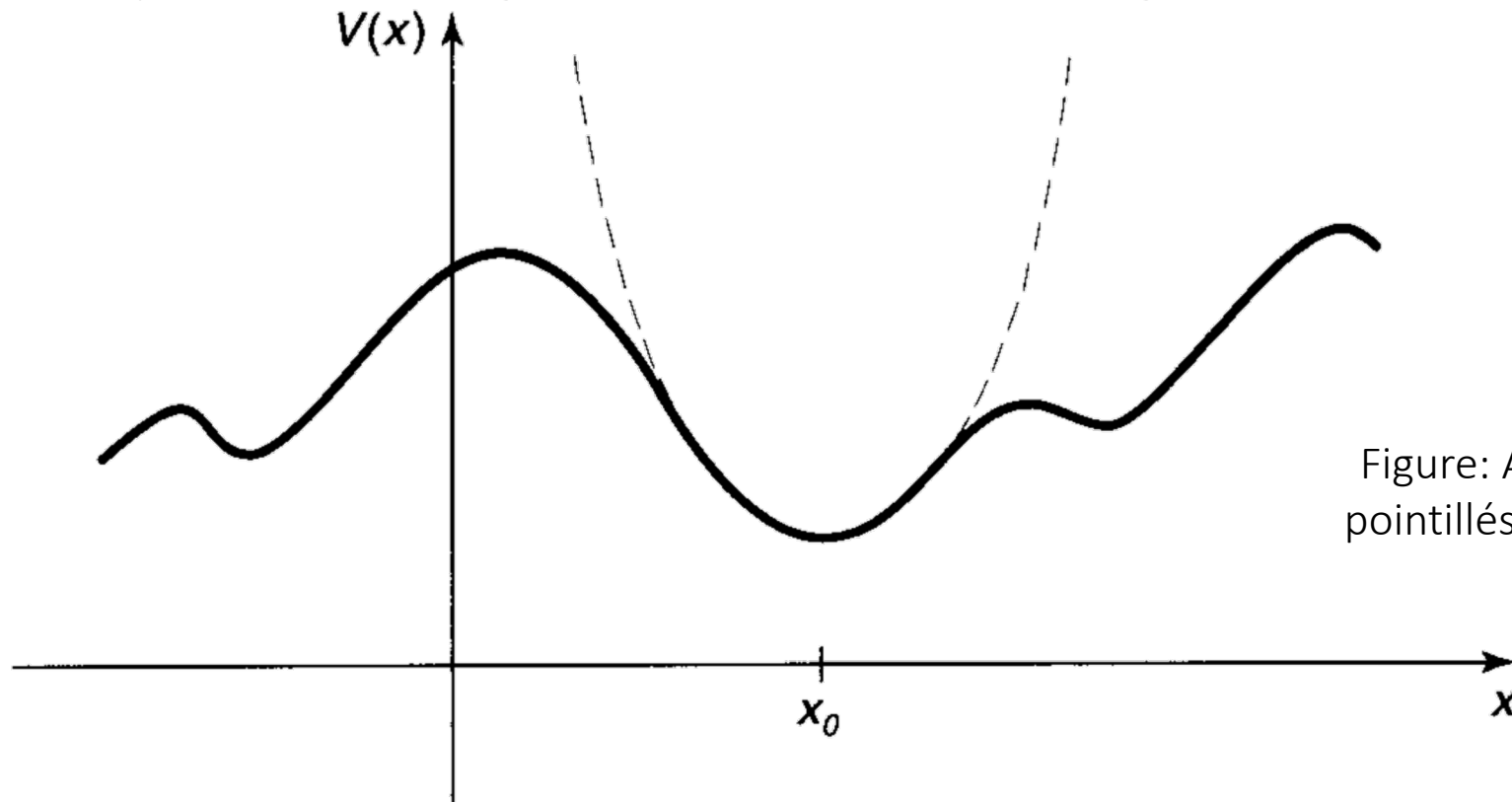


Figure: Approximation parabolique (courbe en pointillés) d'un potentiel arbitraire, au voisinage d'un minimum local.

Oscillateur harmonique

Si nous développons $V(x)$ en une série de Taylor autour du minimum x_0 :

$$V(x) = V(x_0) + V'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots$$

En soustrayant $V(x_0)$ (par ajout d'une constante $-V(x_0)$ à $V(x)$, car cela ne changerait pas la force; $F = -\text{grad}_x V$), en reconnaissant que $V'(x) = 0$ (puisque x_0 est un minimum) et en laissant tomber les termes d'ordre plus élevé (qui sont négligeables tant que $(x - x_0)$ reste petit), le potentiel devient:

$$V(x) = \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2$$

qui décrit une oscillation harmonique simple (autour du point x_0), avec une constante de raideur effective $k = V''(x_0)$ ($V''(x_0) \geq 0$, puisque x_0 est un minimum). C'est pourquoi l'oscillateur harmonique simple est si important : pratiquement tout mouvement oscillatoire est approximativement harmonique simple, tant que l'amplitude est petite.

Oscillateur harmonique

Le problème quantique consiste à résoudre l'équation de Schrödinger pour le potentiel:

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

Où on a remplacé la constante de raideur par la fréquence d'oscillation selon $\omega = \sqrt{k/m}$. Comme nous l'avons vu auparavant, il suffira maintenant de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi = E\psi$$

Il existe dans la littérature deux méthodes pour résoudre l'équation au-dessus: une analytique et l'autre algébrique. On adoptera, dans le cadre de ce cours, la résolution algébrique qui exploite les propriétés des opérateurs d'échelle (qu'on définira brièvement).

Oscillateur harmonique

Pour commencer, réécrivons l'équation précédente sous cette forme:

$$\frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right)^2 + (m\omega x)^2 \right] \psi = E\psi \quad (5)$$

L'idée est de factoriser les termes entre crochets. S'il s'agissait de scalaire, ce serait facile :

$$u^2 + v^2 = (u - iv)(u + iv)$$

Ici, cependant, ce n'est pas aussi simple, car les termes de l'équation que représentent u et v sont des opérateurs, et les opérateurs ne commutent pas en général (uv n'est pas la même chose que vu) – l'indentification d'en haut n'est pas vrai dans ce cas.

Oscillateur harmonique

Pour contourner ce problème, introduisons les opérateurs suivants:

$$a_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2m}} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \pm im\omega x \right)$$

Et calculons le produit $a_- a_+$. Considérons une fonction test $f(x)$, on a:

$$\begin{aligned} (a_- a_+) f(x) &= \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} - im\omega x \right) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} + im\omega x \right) f(x) \\ &= \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} - im\omega x \right) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{df}{dx} + im\omega x f \right) \\ &= \frac{1}{2m} \left[-\hbar^2 \frac{d^2 f}{dx^2} + \hbar m \omega \frac{d}{dx} (x f) - \hbar m \omega x \frac{df}{dx} + (m\omega x)^2 f \right] \\ &= \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right)^2 + (m\omega x)^2 + \hbar m \omega \right] f(x) \end{aligned}$$

Où on a utilisé: $d(xf)/dx = x(df/dx) + f$.

Oscillateur harmonique

En enlevant la fonction test, on conclut que:

$$a_- a_+ = \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right)^2 + (m\omega x)^2 \right] + \frac{1}{2} \hbar \omega$$

On remarque que l'équation (5) n'est pas complètement factoriser par $a_- a_+$; il y a un terme $(1/2)\hbar\omega$ de plus. Ceci dit, on peut réécrire l'équation de Schrödinger indépendante du temps de l'oscillateur harmonique comme:

$$\left(a_- a_+ - \frac{1}{2} \hbar \omega \right) \psi = E \psi$$

Oscillateur harmonique

Remarque:

Il faudra noter que l'ordre des opérateurs a_- et a_+ est important; si on recalcule le produit des opérateurs en considérant a_+a_- , on aura:

$$a_+a_- = \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right)^2 + (m\omega x)^2 \right] - \frac{1}{2} \hbar \omega$$

Donc: $a_-a_+ - a_+a_- = \hbar \omega$

Et l'équation de Schrödinger s'écrira dans ce cas:

$$\left(a_+a_- + \frac{1}{2} \hbar \omega \right) \psi = E \psi$$

Oscillateur harmonique

Vient maintenant l'étape cruciale : on affirmera que si ψ satisfait l'équation de Schrödinger avec l'énergie E , alors $a_+\psi$ satisfait l'équation de Schrödinger avec l'énergie $(E + \hbar\omega)$.

Preuve:

$$\begin{aligned} \left(a_+a_- + \frac{1}{2}\hbar\omega\right)(a_+\psi) &= \left(a_+a_-a_+ + \frac{1}{2}\hbar\omega a_+\right)\psi \\ &= a_+\left(a_-a_+ + \frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi = a_+\left[\left(a_-a_+ - \frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi + \hbar\omega\psi\right] \\ &= a_+(E\psi + \hbar\omega\psi) = (E + \hbar\omega)(a_+\psi) \end{aligned}$$

Par le même raisonnement, $a_-\psi$ est aussi solution de l'équation avec l'énergie $(E - \hbar\omega)$.

N.B. : le calcul se fera bien sûr dans ce cas en utilisant de la forme de l'équation:

$$\left(a_-a_+ - \frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi = E\psi$$

Oscillateur harmonique

En résumé, si on arrive à trouver une seule solution initiale, on pourra générer de nouvelles solutions, avec des énergies plus élevées et plus faibles.

Nous appelons a_{\pm} les opérateurs d'échelle, car ils nous permettent de monter et descendre en énergie ; a_+ est appelé l'opérateur de création et a_- l'opérateur d'annihilation. « L'échelle » des états est illustrée sur la figure.

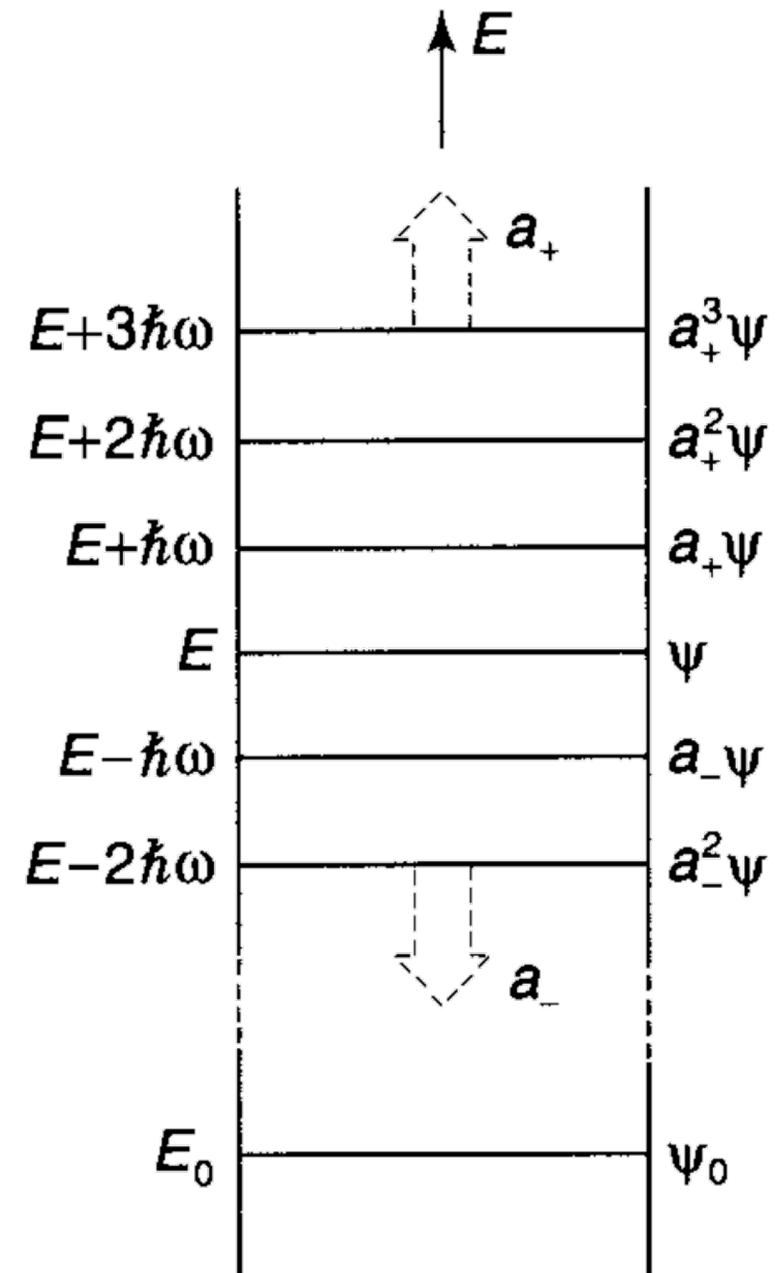


Figure: Echelle des états stationnaires de l'oscillateur harmonique simple

Oscillateur harmonique

Une question logique qui se pose: que se passe-t-il si on applique l'opérateur d'annihilation à plusieurs reprises ?

On atteindra le plus bas état possible (en-dessous duquel il n'y a plus d'état permis). Cet état correspondra bien sûr à la plus petite énergie possible.

Le "plus bas échelon" (appelons-le ψ_0 - correspondant à E_0) doit alors vérifier la condition:

$$a_- \psi_0 = 0$$

En remplaçant a_- par sa forme, on a:

$$\frac{1}{\sqrt{2m}} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d\psi_0}{dx} - im\omega x \psi_0 \right) = 0$$

Donc:

$$\frac{d\psi_0}{dx} = -\frac{m\omega}{\hbar} x \psi_0$$

Oscillateur harmonique

Cette équation différentielle pour ψ_0 est facile à résoudre :

$$\int \frac{d\psi_0}{\psi_0} = -\frac{m\omega}{\hbar} \int x dx \Rightarrow \ln \psi_0 = -\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 + C$$

Donc,

$$\psi_0(x) = A_0 \exp -\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \quad (A_0 \equiv \exp C)$$

Pour déterminer l'énergie de cet état, on l'introduit dans l'équation de Schrödinger (sous la forme $(a_+ a_- + (1/2)\hbar\omega)\psi_0 = E_0\psi_0$), et on exploite le fait que $a_- \psi_0 = 0$. On a donc:

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$$

Oscillateur harmonique

l'échelon inférieur étant maintenant solidement déterminé (et qui représente l'état fondamental de l'oscillateur quantique), nous appliquons simplement l'opérateur de création pour générer les états excités:

$$\psi_n(x) = A_n (a_+)^n \exp -\frac{m\omega}{2\hbar} x^2, \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

N.B. 1: Il faudra noter que l'échelle des états stationnaires est unique, puisque l'état fondamental est déterminé de manière unique par la condition $a_- \psi_0 = 0$.

N.B. 2: Dans le cas de l'oscillateur harmonique, On numérote, par convention, les états à partir de $n = 0$ au lieu de $n = 1$. Évidemment, Il faudra tenir compte de cette convention dans l'équation (limite inférieure de la somme) de la solution générale $\Psi(x, t)$.

Oscillateur harmonique

Exemple: Calculons ψ_1 :

$$\begin{aligned}\psi_1 &= A_1 a_+ \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) = A_1 \frac{1}{\sqrt{2m}} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} + im\omega x\right) \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \\ &= \frac{A_1}{\sqrt{2m}} \left[\frac{\hbar}{i} \left(-\frac{m\omega}{\hbar}x\right) \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) + im\omega x \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \right]\end{aligned}$$

En simplifiant:

$$\psi_1(x) = (iA_1\omega\sqrt{2m})x \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right)$$

De cette façon, nous pouvons calculer tous les états ψ_n (et toutes les énergies autorisées E_n). Donc, en principe, nous pouvons déterminer les états stationnaires $\Psi_n(x, t)$ et par la suite la solution générale $\Psi(x, t)$.

N.B. : Le facteur A_1 (ou en général A_n) est déterminé par une simple normalisation de ψ_1 (ou en général ψ_n).

Particule libre

Passons maintenant à ce qui aurait dû être le cas le plus simple:
la particule libre ($V(x) = 0$ partout). Ceci dit, comme on le verra, la particule libre est en fait un exemple étonnamment subtile et délicat.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

Qu'on pourra écrire aussi:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Particule libre

On remarquera que l'équation à la même forme qu'à l'intérieur du puits carré infini, où le potentiel est également nul.

Cette fois, cependant, on écrira la solution générale sous forme exponentielle (au lieu de sinus et cosinus):

$$\psi(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx)$$

Contrairement au puits carré infini, il n'y a pas de conditions aux limites pour restreindre les valeurs possibles de k (et donc de E). La particule libre peut transporter n'importe quelle énergie (positive). En intégrant par la suite la dépendance temporelle, $\exp(-iEt/\hbar)$, l'état stationnaire s'écrira:

$$\Psi(x, t) = A \exp \left[ik \left(x - \frac{\hbar k}{2m} t \right) \right] + B \exp \left[-ik \left(x + \frac{\hbar k}{2m} t \right) \right]$$

Particule libre

Le premier terme de l'équation représente une onde se déplaçant vers la droite, et le second terme représente une onde (de même énergie) allant vers la gauche.

D'ailleurs, puisque les deux termes ne diffèrent que par le signe de k , autant écrire:

$$\Psi_k(x, t) = A \exp i \left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t \right)$$

En permettant à k de prendre des valeurs négatives pour représenter le cas des ondes se déplaçant vers la gauche :

$$k = \pm \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad \begin{cases} k > 0 \Rightarrow \text{déplacement vers la droite} \\ k < 0 \Rightarrow \text{déplacement vers la gauche} \end{cases}$$

Particule libre

La vitesse de ces ondes (le coefficient de t sur le coefficient de x) est:

$$v_{quantique} = \frac{\hbar|k|}{2m} = \sqrt{\frac{E}{2m}}$$

D'autre part, la vitesse classique d'une particule libre d'énergie E est donnée par $E = (1/2)mv^2$ (purement cinétique, puisque le potentiel $V = 0$), donc:

$$v_{classique} = \sqrt{\frac{2E}{m}} = 2v_{quantique}$$

Ceci montre que la fonction d'onde (et donc l'onde) de la mécanique quantique se déplace à la moitié de la vitesse de la particule qu'elle est censée représenter! Nous reviendrons sur ce paradoxe sous peu.

Particule libre

Il y a un problème encore plus sérieux auquel nous devons d'abord faire face : la fonction d'onde que nous venons d'obtenir n'est pas normalisable !

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_k^* \Psi_k dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} 1 dx = |A|^2 (\infty)$$

Dans le cas de la particule libre, les solutions séparables ne représentent donc pas des états physiquement réalisables. Une particule libre ne peut pas exister dans un état stationnaire, ou pour le dire autrement, il n'existe pas de particule libre avec une énergie définie (autorisée).

On notera cependant que cela ne signifie pas que les solutions séparables ne sont d'aucune utilité. Elles jouent un rôle mathématique totalement indépendant de leur interprétation physique :

Particule libre

La solution générale de l'équation de Schrödinger dépendante du temps est toujours une combinaison linéaire de solutions séparables (seulement cette fois c'est une intégrale sur la variable continue k , au lieu d'une somme sur l'indice discret n):

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) \exp \left[i \left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t \right) \right] dk$$

La quantité $1/\sqrt{2\pi}$ est factorisée pour plus de commodité; ce qui joue le rôle de l'équivalent du coefficient c_n dans le cas discret (du puits infini par exemple) est la combinaison $(1/\sqrt{2\pi}) \phi(k) dk$.

Maintenant, cette fonction d'onde peut être normalisée (pour un $\phi(k)$ approprié). Mais elle balaye nécessairement plusieurs valeurs de k , et donc plusieurs énergies. Nous appelons cela un paquet d'ondes.

Particule libre

Généralement, pour un problème quantique, $\Psi(x, 0)$ est donnée, et on doit trouver $\Psi(x, t)$. Pour une particule libre, la forme de la solution $\Psi(x, t)$ étant maintenant connue, la seule question restante est de savoir comment déterminer $\phi(k)$ de manière à ajuster la fonction d'onde initiale :

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) \exp(ikx) dk$$

Cela revient à un problème classique d'analyse de Fourier:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(k) \exp(ikx) dk \Leftrightarrow F(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \exp(-ikx) dx$$

Particule libre

$F(k)$ est la transformée de Fourier de $f(x)$. $f(x)$ est la transformée de Fourier inverse de $F(k)$. Il y a, bien sûr, certaines restrictions sur les fonctions autorisées: les intégrales doivent exister.

Remarque: La condition nécessaire et suffisante sur $f(x)$ est que: $\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|^2 dx < \infty$.

Dans ce cas : $\int_{-\infty}^{+\infty} |F(k)|^2 dk < \infty$, et en fait les deux intégrales sont égales.

Pour notre cas, cela est garanti par l'exigence physique que $\Psi(x, 0)$ doit être normalisée. Ainsi, la solution au problème quantique, pour la particule libre, est $\Psi(x, t)$, avec:

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x, 0) \exp(-ikx) dx$$

Particule libre

Revenons maintenant au paradoxe noté auparavant - le fait que la solution séparable $\Psi_k(x, t)$ se déplace à la "mauvaise" vitesse pour la particule qu'elle représente.

À proprement parler, le problème a été déjà résolu lorsque nous avons découvert que Ψ_k n'est pas un état physiquement réalisable. Néanmoins, il est intéressant de découvrir comment les informations sur la vitesse des particules sont transportées par la fonction d'onde $\Psi(x, t)$.

L'idée est la suivante: un paquet d'ondes est une fonction sinusoïdale dont l'amplitude est modulée par ϕ (figure). Le paquet d'ondes consiste en des "ondulations" contenues dans une "enveloppe". Ce qui correspond à la vitesse des particules n'est pas la vitesse des ondulations individuelles (appelée vitesse de phase), mais plutôt la vitesse de l'enveloppe (vitesse de groupe).

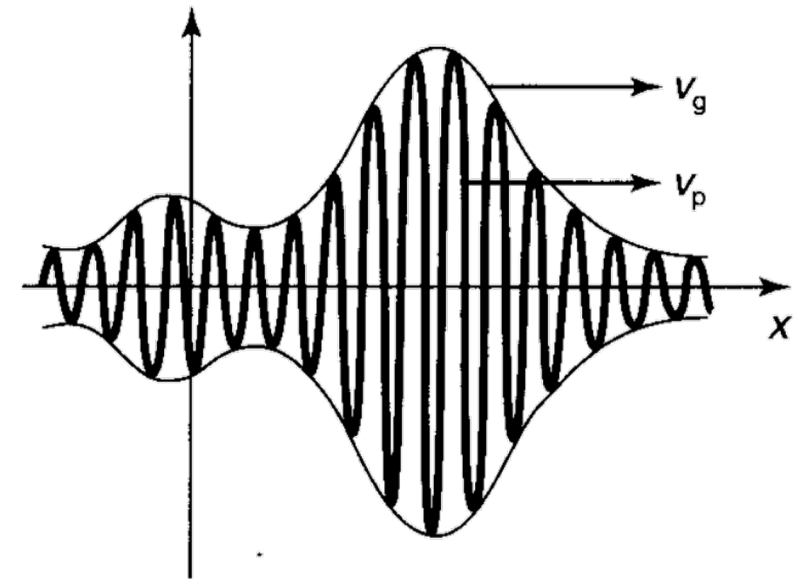


Figure: Un paquet d'ondes. L'"enveloppe" se déplace à la vitesse de groupe, les "ondulations" se déplacent à la vitesse de phase.

Particule libre

Selon la nature des ondes, la vitesse de groupe peut être supérieure à, inférieure à ou égale à la vitesse des ondulations qui composent l'enveloppe.

Illustration: Pour des vagues sur une corde, la vitesse de groupe est la même que la vitesse de phase. Pour des vagues d'eau, la vitesse de groupe est la moitié de la vitesse de phase, comme on peut le remarquer si on jette une pierre dans l'eau : en se concentrant sur une ondulation particulière, on peut la voir se former à l'arrière, avancer dans le groupe pour disparaître à l'avant, tandis que le groupe dans son ensemble se propage à la moitié de la vitesse de cette ondulation.

Pour la fonction d'onde d'une particule libre en mécanique quantique, la vitesse de groupe (représentant la particule qui est équivalente au paquet d'ondes et est représentée par $\Psi(x, t)$) est le double de la vitesse de phase (représentant une onde individuelle qui est représentée par un $\Psi_k(x, t)$ - pour un k donné).

Discussion: état lié vs. état de diffusion

Nous avons rencontré deux types très différents de solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

Pour le puits carré infini et l'oscillateur harmonique, elles sont normalisables et indexées par un indice discret n . Pour la particule libre, elles sont non normalisables et indexées par une variable continue k . Les premières représentent des états physiquement réalisables, les secondes non. Ceci dit, dans les deux cas la solution générale de l'équation de Schrödinger dépendante du temps est une combinaison linéaire d'états stationnaires.

Pour le premier type cette combinaison prend la forme d'une somme (sur n), alors que pour le second c'est une intégrale (sur k).

Quelle est la signification physique de cette distinction ?

Discussion: état lié vs. état de diffusion

En mécanique classique, un potentiel unidimensionnel indépendant du temps peut donner lieu à deux types de mouvement assez différents.

Si $V(x)$ monte plus haut que l'énergie totale de la particule E de chaque côté (figure), alors la particule est "coincée" dans le puits de potentiel -- elle bascule en avant et en arrière entre les points tournants, mais il ne peut pas s'échapper (à moins que bien sûr, qu'on lui fournisse une source d'énergie supplémentaire). Nous appelons cela un état lié.

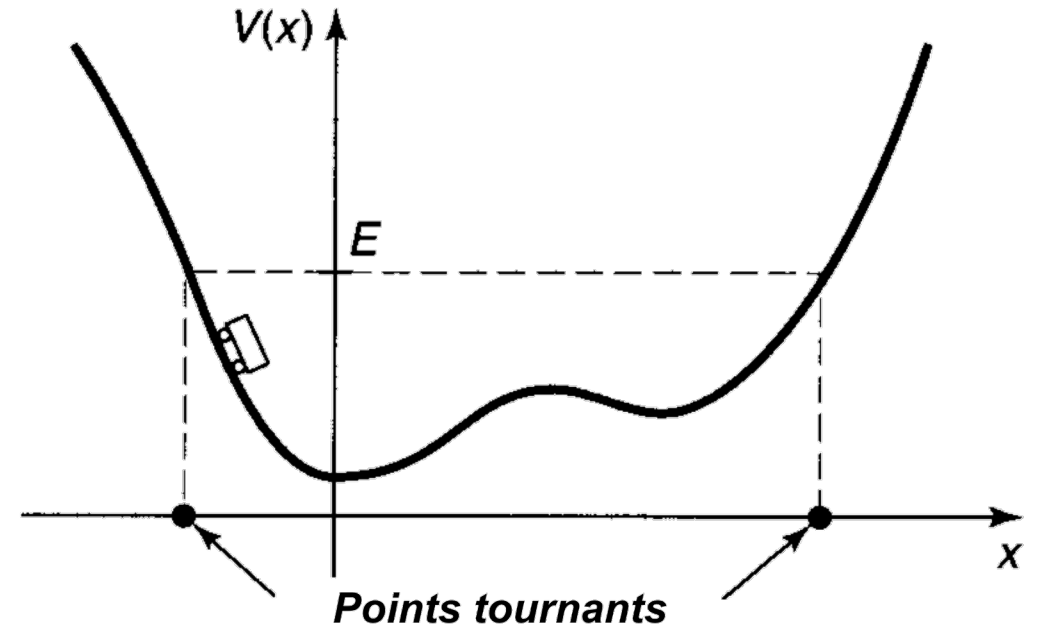


Figure: Etat lié

Discussion: état lié vs. état de diffusion

Si, au contraire, E dépasse $V(x)$ d'un côté (ou des deux), alors la particule arrive de "l'infini", ralentit ou accélère sous l'influence du potentiel, et revient à l'infini (figure). (Il ne peut pas être piégé dans le potentiel à moins qu'il n'y ait un mécanisme, tel que le frottement, pour dissiper l'énergie). Nous appelons cela un état de diffusion.

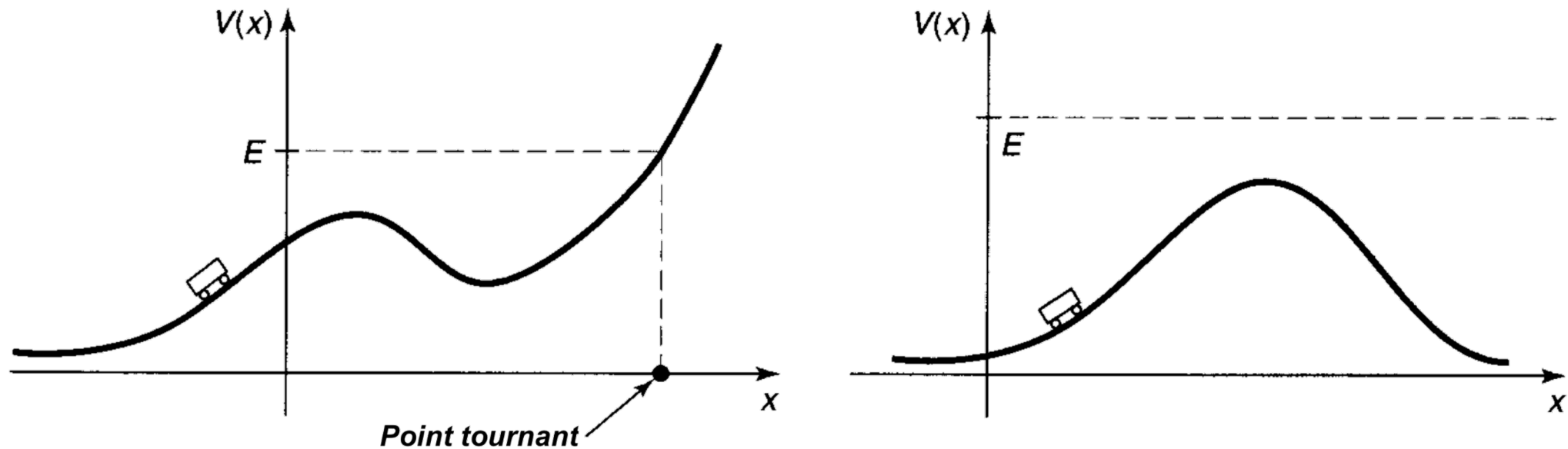


Figure: Etats de diffusion

Discussion: état lié vs. état de diffusion

Certains potentiels n'admettent que des états liés, certains n'autorisent que des états de diffusion, alors que d'autres autorisent les deux types d'état, en fonction de l'énergie de la particule.

Comme les potentiels du puits carré infini et de l'oscillateur harmonique tendent vers l'infini lorsque $x \rightarrow \pm\infty$, l'énergie totale d'une particule dans ces configurations sera au-dessous du potentiel des deux côtés ($E < V(-\infty)$ et $V(+\infty)$). Donc, ils n'admettent que des états liés. De l'autre côté, puisque le potentiel de la particule libre est nul partout, l'énergie totale de la particule sera toujours au-dessus du potentiel ($E > 0 = V(x), \forall x \in]-\infty, +\infty[$). Cette configuration ne permet que des états de diffusion.

Comme on peut le deviner maintenant, les deux types de solutions de l'équation de Schrödinger, pour le puit infini et l'oscillateur harmonique et pour la particule libre, correspondent précisément à des états liés et des états de diffusion.

Partie facultative:

Puits de potentiel carré fini

Cette partie sur le puits carré fini contient des notions dont la compréhension demande un travail en autonomie supplémentaire.

Elle est intégrée dans ce support pour l'intéressé à approfondir sa compréhension des puits carrés, mais cela reste à titre facultatif et sort du cadre du cours.

Puits de potentiel carré fini

Considérons maintenant la forme du puits de potentiel carré fini:

$$V(x) = \begin{cases} -V_0, & \text{si } x \in]-a, a[\\ 0, & \text{si } |x| > a \end{cases}$$

où V_0 est une constante (positive) (figure).
Le puits carré fini admet à la fois des états liés (avec $E < 0$) et des états de diffusion (avec $E > 0$).

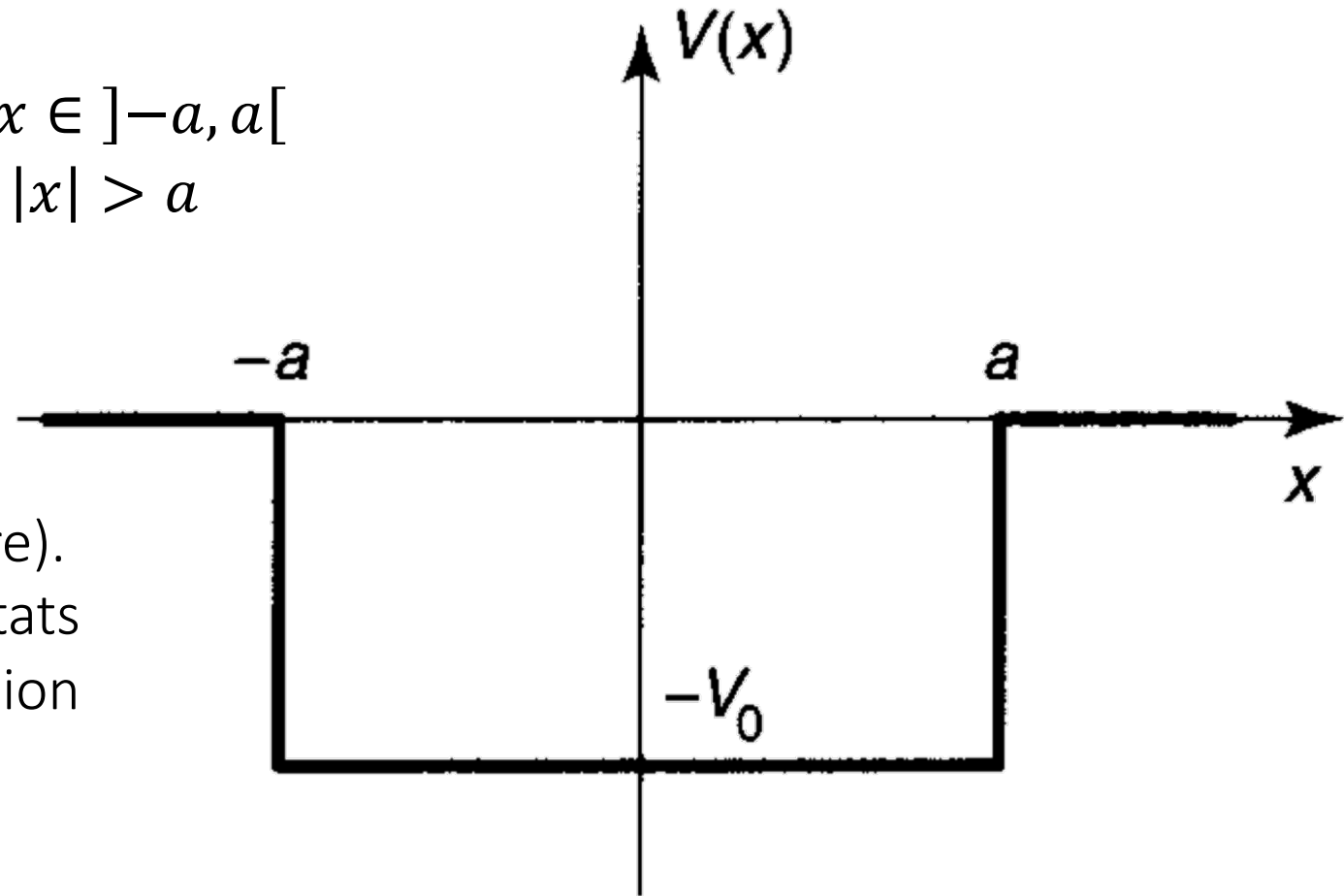


Figure: puits carré fini

Puits de potentiel carré fini

Ce qui nous intéressera dans le traitement qui suit sont plutôt les états liés.

Dans la région $x < -a$, le potentiel est nul, donc l'équation de Schrödinger se lit:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \implies \frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2\psi$$

Où:

$$\kappa = \sqrt{-2mE}/\hbar$$

est réel et positif. La solution générale est $\psi(x) = A \exp(-\kappa x) + B \exp(\kappa x)$, mais le premier terme diverge (lorsque $x \rightarrow -\infty$), donc la solution « physiquement » admissible est (on doit choisir $A = 0$):

$$\psi(x) = B \exp(\kappa x) \text{ (pour } x < -a\text{)}$$

Puits de potentiel carré fini

Dans la région $-a < x < a$, $V(x) = -V_0$, et l'équation de Schrödinger s'écrit:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} - V_0\psi = E\psi \Rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} = -l^2\psi$$

Avec:

$$l = \sqrt{2m(E + V_0)}/\hbar$$

Bien que E est négative, pour un état lié, elle est supérieure à $-V_0$; donc l est aussi réel et positif. La solution générale est:

$$\psi(x) = C \sin(lx) + D \cos(lx) \text{ (pour } -a < x < a)$$

Où C et D sont des constantes arbitraires.

Puits de potentiel carré fini

Finalement, comme pour le cas $x < -a$, dans la région $x > a$, le potentiel est aussi nul et l'équation de Schrödinger s'écrira:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \Rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2\psi$$

Où on a posé aussi:

$$\kappa = \sqrt{-2mE}/\hbar$$

qui est réel et positif (puisque $E < 0$). La solution générale est:

$$\psi(x) = F \exp(-\kappa x) + G \exp(\kappa x)$$

mais, dans ce cas, le second terme diverge (lorsque $x \rightarrow \infty$), est il nous reste:

$$\psi(x) = F \exp(-\kappa x) \text{ (pour } x > a\text{)}$$

Puits de potentiel carré fini

L'étape suivante consiste à imposer des conditions aux limites : ψ et $d\psi/dx$ sont continues en $-a$ et a .

En notant que le potentiel est une fonction paire, on peut supposer que, généralement, les solutions sont paires ou impaires, c-à-d $\psi(-x) = \pm \psi(x)$. L'avantage est que nous n'avons besoin d'imposer les conditions aux limites que d'un côté (disons, en $+a$) ; l'autre côté est alors déterminé automatiquement.

On s'intéressera dans cette partie aux solutions paires (les solutions impaires suivent le même raisonnement de toute façon). Le cosinus étant pair et le sinus impair, on cherche alors les solutions de la forme:

$$\psi(x) = \begin{cases} F \exp(-\kappa x), x > a \\ D \cos(lx), 0 < x < a \\ \psi(-x), x < 0 \end{cases}$$

Puits de potentiel carré fini

La continuité de $\psi(x)$, à $x = a$, donne:

$$F \exp(-\kappa a) = D \cos(la)$$

Et la continuité de $d\psi/dx$, donne:

$$-\kappa F \exp(-\kappa a) = -lD \sin(la)$$

En divisant la deuxième équation par la première, on a:

$$\kappa = l \tan(la)$$

L'équation au-dessus détermine les énergies autorisées puisque κ et l sont fonctions de E .
Pour résoudre cette équation, on adoptera la notation suivante:

$$z = la, \quad z_0 = \frac{a}{\hbar} \sqrt{2mV_0}$$

Puits de potentiel carré fini

En utilisant $\kappa = \sqrt{-2mE}/\hbar$ et $l = \sqrt{2m(E + V_0)}/\hbar$, on remarque facilement que:

$$\kappa a = \sqrt{z_0^2 - z^2}$$

Donc, l'équation $\kappa = l \tan(la)$ devient:

$$\tan z = \sqrt{(z_0/z)^2 - 1}$$

Il s'agit d'une équation transcendante de z (et donc de E) en fonction de z_0 (qui est une mesure de la "taille" du puits, de par sa dépendance de a).

elle peut être résolue numériquement ou graphiquement, en traçant $\tan z$ et $\sqrt{(z_0/z)^2 - 1}$ sur le même graphe, et en cherchant les points d'intersection (voir figure ci-après).

Puits de potentiel carré fini

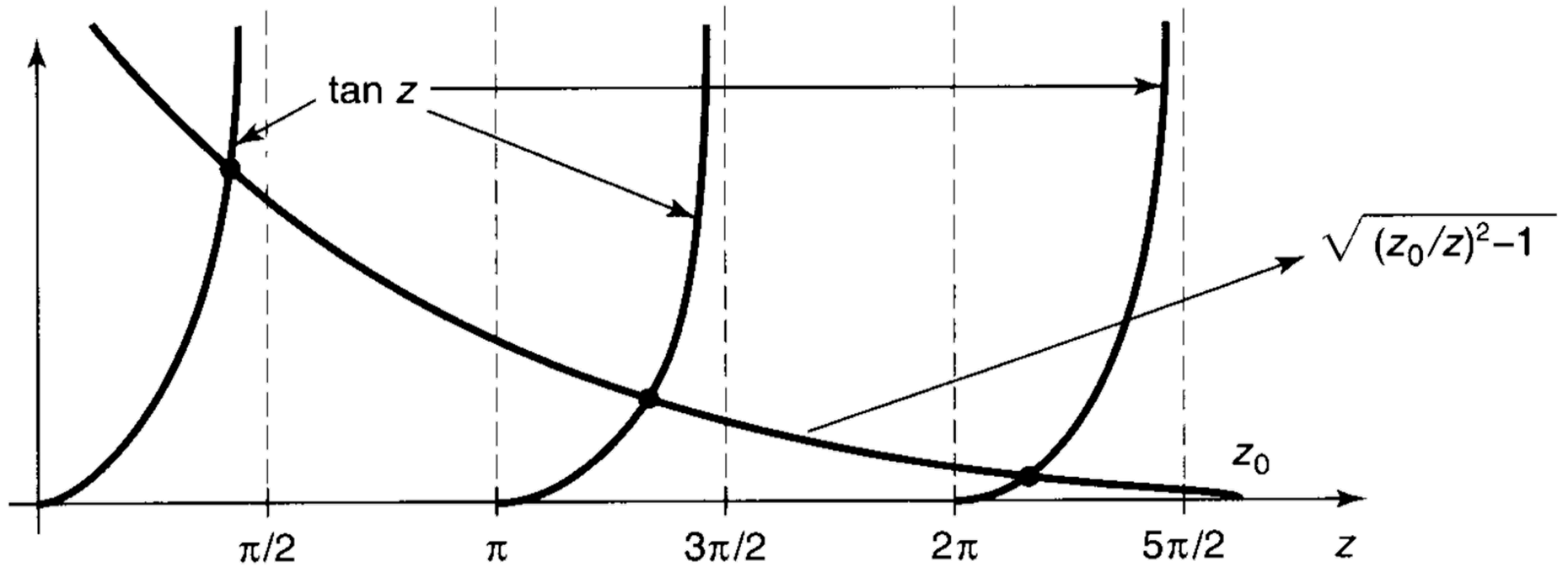


Figure: Solution graphique de l'équation $\tan z = \sqrt{(z_0/z)^2 - 1}$ pour z_0 donné

Puits de potentiel carré fini

Les points d'intersection donneront les z_n solutions de l'équation $\tan z = \sqrt{(z_0/z)^2 - 1}$, qui à leur tour donneront les E_n énergies des états liés autorisées (Rappelons que le traitement fait jusqu'à maintenant concerne les états liés pour lesquels $E < 0$).

Remarque:

Un cas limite est d'un intérêt particulier: puits large et profond. Si z_0 est très grand, les intersections se produisent juste un peu en-dessous de $z_n = n\pi/2$, avec n impair ; il s'ensuit que:

$$E_n + V_0 \cong \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m(2a)^2}$$

Nous retrouvons à droite de l'équation les énergies du puits de potentiel infini, pour un puits de largeur $2a$ (voir partie puits infini). Ainsi, le puits carré fini convergera dans ce cas vers le puits carré infini, lorsque $V_0 \rightarrow \infty$.

Puits de potentiel carré fini

Passons maintenant au traitement des états de diffusion ($E > 0$).

- À gauche, où $V(x) = 0$, on a:

$$\psi(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx), (x < -a)$$

Où (comme d'habitude): $k = \sqrt{2mE}/\hbar$.

- À l'intérieur du puits, où $V(x) = V_0$, on a:

$$\psi(x) = C \sin(lx) + D \cos(lx), (-a < x < a)$$

Où, comme auparavant: $l = \sqrt{2m(E + V_0)}/\hbar$

- À droite, en supposant qu'il n'y a pas d'onde entrante dans cette région (portée par $\exp(-ikx)$), on a:

$$\psi(x) = F \exp(ikx)$$

Remarque: Puisqu'on raisonne en terme de diffusion, à l'extérieur du puits, A est l'amplitude incidente, B est l'amplitude réfléchie et F est l'amplitude transmise.

Puits de potentiel carré fini

Il existe quatre conditions aux limites :

1. Continuité de $\psi(x)$ au point $-a$ donne:

$$A \exp(-ika) + B \exp(ika) = -C \sin(la) + D \cos(la)$$

2. Continuité de $d\psi/dx$ au point $-a$ donne:

$$ik[A \exp(-ika) - B \exp(ika)] = l[C \cos(la) + D \sin(la)]$$

3. Continuité de $\psi(x)$ au point $+a$ donne:

$$C \sin(la) + D \cos(la) = F \exp(ika)$$

4. Continuité de $d\psi/dx$ au point $+a$ donne:

$$l[C \cos(la) - D \sin(la)] = ikF \exp(ika)$$

Puits de potentiel carré fini

En combinant les équations de continuité, on peut arriver aux identifications suivantes:

$$B = i \frac{\sin(2la)}{2kl} (l^2 - k^2) F$$

$$F = \frac{\exp(-2ika)A}{\cos(2la) - i \frac{\sin(2la)}{2kl} (k^2 + l^2)}$$

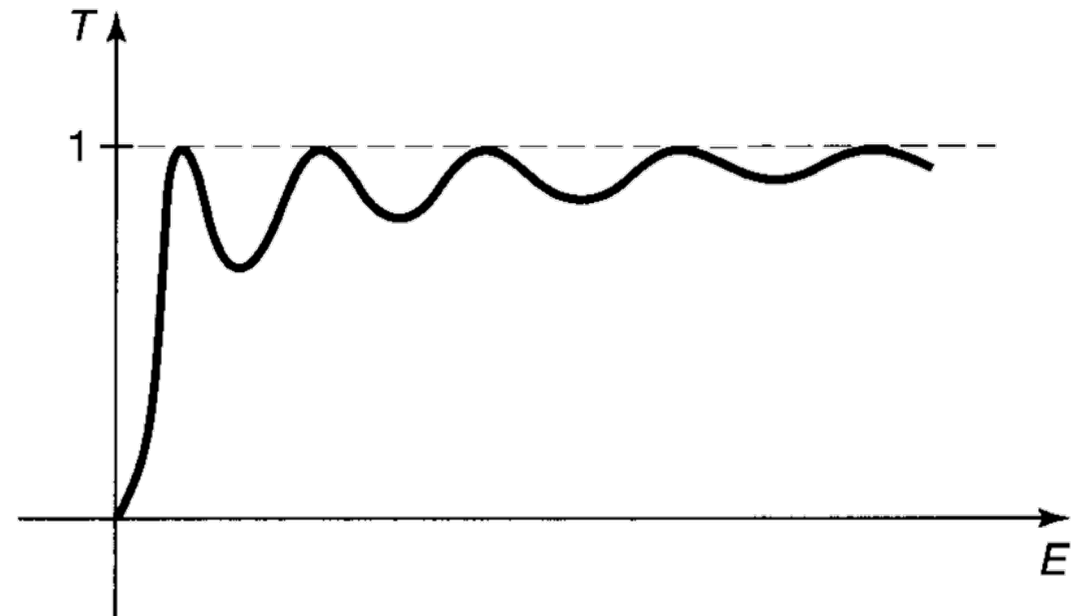


Figure: Coefficient de transmission en fonction de l'énergie

On définira le coefficient de transmission $T = |F|^2/|A|^2$ (figure).

Exprimé en fonction des variables d'origine, T est donc donné par:

$$T^{-1} = 1 + \frac{V_0^2}{4E(E + V_0)} \sin^2 \left(\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(E + V_0)} \right)$$

Puits de potentiel carré fini

On peut remarquer que $T = 1$ (le puits devient "transparent") lorsque que la fonction sinus est nulle, c'est-à-dire pour:

$$\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(E_n + V_0)} = n\pi$$

Où n est un entier. Les énergies pour une transmission parfaite sont donc données par:

$$E_n + V_0 = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m(2a)^2}$$

qui se trouvent être précisément les énergies autorisées pour le puits carré infini.