

Mécanique quantique – L3 FIP

Correction du TD 9 - Puits de potentiel 1D

1 Quelques propriétés générales des états liés à 1D

1.1 Parité

Cf. le complément F_{II} du Cohen-Tannoudji.

1.2 Non-dégénérescence des états liés

6. Supposons qu'on ait deux fonctions d'onde φ_1 et φ_2 associées à la même énergie E .

On a alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right) \varphi_1 = E\varphi_1 \quad (1)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right) \varphi_2 = E\varphi_2, \quad (2)$$

qu'on peut réécrire :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_1 + V(x)\varphi_1\right) \varphi_2 = E\varphi_1\varphi_2 \quad (3)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_2 + V(x)\varphi_2\right) \varphi_1 = E\varphi_1\varphi_2, \quad (4)$$

qui se soustraient pour donner :

$$\varphi_2\varphi_1'' - \varphi_1\varphi_2'' = 0. \quad (5)$$

En ajoutant/soustrayant $\varphi_1'\varphi_2'$, on obtient :

$$\varphi_2\varphi_1'' + \varphi_1'\varphi_2' - \varphi_1'\varphi_2' - \varphi_1\varphi_2'' = 0, \quad (6)$$

qui s'intègre en :

$$\varphi_2\varphi_1' - \varphi_1\varphi_2' = A = 0, \quad (7)$$

puisque, pour deux états liés, les fonctions d'onde φ_1 et φ_2 (et leurs dérivées) doivent s'annuler à l'infini. On a alors :

$$\varphi_1'/\varphi_1 = \varphi_2'/\varphi_2, \quad (8)$$

qui s'intègre en :

$$\varphi_1 = B\varphi_2. \quad (9)$$

Les deux fonctions d'ondes sont donc proportionnelles à une constante B près, qui est nécessairement de module 1 puisqu'elles sont toutes les deux normées : **elles représentent donc le même état physique.**

A noter que cette propriété n'est vraie qu'à une dimension. A deux dimensions par exemple, on peut prendre l'exemple du puits infini 2D, donc les états propres peuvent se factoriser sous la forme :

$$\psi_{n_x, n_y}(x, y) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right), \quad (10)$$

avec $\{n_x, n_y\} \in \mathbb{N}^{*2}$, d'énergie :

$$E_{n_x, n_y} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2). \quad (11)$$

Les états ψ_{n_1, n_2} et ψ_{n_2, n_1} sont ainsi dégénérés.

7. Si le potentiel $V(x)$ est une fonction paire, on a $[\hat{H}, \hat{\Pi}] = 0$ donc **on peut** trouver des fonctions d'onde à parité définie (paires ou impaires).

Cela n'est pas garanti : pour une particule libre ($V(x) = 0$) par exemple, on a la base des ondes planes avec des fonctions d'onde e^{ikx} et e^{-ikx} . Comme ces deux ondes planes ont la même énergie, **on peut** effectivement également trouver les fonctions d'onde associées aux ondes stationnaires, par exemple (pour prendre deux fonctions orthogonales) :

$$\psi_{k+} = (...) (e^{ikx} + e^{-ikx}) \propto \cos(kx) \quad (12)$$

$$\psi_{k-} = (...) (e^{ikx} - e^{-ikx}) \propto \sin(kx). \quad (13)$$

L'une est évidemment paire, l'autre impaire.

A l'inverse, partant de ces états stationnaires (à parité définie), on peut construire les états propres ondes planes (sans parité définie). Une telle manipulation n'est possible que parce qu'on a plusieurs états (de parité différente) à la même énergie. S'ils ont des énergies différentes, on peut en effet les définir mais ce ne sont plus des états propres de \hat{H} . Pour des états liés à 1D, qui sont non-dégénérés, cela n'est pas possible : ils sont donc naturellement à parité définie.

Une fois de plus, cette propriété n'est vraie qu'à 1D. Si on reprend l'exemple du puits infini à 2D, les fonctions d'onde $\psi_{1,2}$ et $\psi_{2,1}$ (une fois qu'on les a réécrites pour un puits de potentiel entre $-L/2$ et $L/2$ plutôt qu'entre 0 et L , comme c'est le cas dans le cours d'Adel) sont paires vis-à-vis de x mais pas de y , ou l'inverse. On peut même prendre les états propres $\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1,2} \pm \psi_{2,1})$ qui n'ont aucune de ces propriétés ni vis-à-vis de x , ni vis-à-vis de y .

8. Si φ est un état propre de \hat{H} , l'équation de l'état propre :

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right) \varphi = E\varphi \text{ avec } E \in \mathbb{R}, \quad (14)$$

est également vérifiée par son complexe conjugué :

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right) \varphi^* = E\varphi^*, \quad (15)$$

et donc par (le double de) sa partie réelle :

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right) (\varphi + \varphi^*) = E(\varphi + \varphi^*). \quad (16)$$

$\frac{1}{2}(\varphi + \varphi^*)$ sont deux états propres associés à la même énergie, ces 2 fonctions sont donc proportionnelles et $\varphi(x)$ se met sous la forme :

$$\varphi(x) = C\phi(x), \text{ avec } C \in \mathbb{C} \text{ et } \phi(x) \in \mathbb{R}. \quad (17)$$

On peut donc choisir ces fonctions d'onde réelles.

2 Puits de potentiel en δ

2.1 Propriétés de la fonction d'onde au voisinage d'une discontinuité

1. Soit φ une fonction propre de H , associée à l'énergie propre E . On a alors :

$$E\varphi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} + V(x)\varphi(x).$$

En isolant la dérivée seconde et en intégrant l'équation sur $[-\varepsilon, \varepsilon]$, on obtient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d\varphi}{dx} \right]_{-\varepsilon}^{\varepsilon} = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} E\varphi(x) dx - \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} V(x)\varphi(x) dx$$

Quand on fait tendre ε vers 0, les deux intégrales tendent vers 0 : la dérivée de φ reste donc continue même en présence d'une discontinuité (finie) de l'énergie potentielle.

C'est par exemple le cas aux extrémités d'un puits de potentiel carré de profondeur finie, où les conditions aux limites raccordent φ (et sa dérivée) dans le puits à l'onde évanescence à l'extérieur du puits. Ce n'est par contre pas le cas pour le puits de potentiel infini : la dérivée de φ passe abruptement de sa valeur non nulle dans le puits à 0 à l'extérieur (où φ et toutes ses dérivées sont identiquement nulles).

2.2 Puits unique

La fonction δ (à une dimension) ayant les dimensions de l'inverse d'une longueur, α a les dimensions d'une énergie par une longueur, soit $[M] [L^3] [T^{-2}]$.

2. Si on reprend le raisonnement précédent avec $V(x) = -\alpha\delta(x)$, on obtient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d\varphi}{dx} \right]_{-\varepsilon}^{\varepsilon} = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} E\varphi(x) dx + \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \alpha\delta(x)\varphi(x) dx$$

Quand on fait tendre ε vers 0, la première intégrale tend vers 0 alors que la deuxième reste finie et on obtient une discontinuité :

$$\varphi'(0^+) - \varphi'(0^-) = -\frac{2m}{\hbar^2} \alpha \varphi(0).$$

3. Pour $x > 0$ par exemple, l'équation de Schrödinger stationnaire s'écrit $E\varphi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi$, et admet pour $E < 0$ des solutions évidentes de la forme :

$$\varphi(x) = A_2 e^{\rho x} + A_2' e^{-\rho x},$$

avec $E = -\frac{\hbar^2 \rho^2}{2m} \iff \rho = \sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}}$. De même pour $x < 0$.

Notons qu'on aurait également développer $\varphi(x)$ sur la base $\{\cosh(\rho x), \sinh(\rho x)\}$, mais utiliser la base des exponentielles réelles est plus adapté à un problème où la fonction d'onde s'annule à l'infini (voir la question 5).

4. La continuité de φ en $x = 0$ impose alors

$$A_1 + A_1' = A_2 + A_2'$$

et la discontinuité de $\frac{d}{dx}\varphi$ au même point s'écrit ici :

$$\rho(A_1 + A_2' - A_1' - A_2) = -\frac{2m\alpha}{\hbar^2} (A_1 + A_1').$$

5. Pour que φ soit de carré sommable, il faut nécessairement que $A_1' = A_2 = 0$. Alors $A_1 = A_2' \implies 2\rho A_1 = -\frac{2m\alpha}{\hbar^2} A_1 \implies \rho = \rho_0 = \frac{m\alpha}{\hbar^2}$ et donc

$$E_0 = -\frac{\hbar^2 \rho_0^2}{2m} = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}.$$

Le système n'a **qu'un seul état lié**, ce qui n'est pas étonnant. On a vu en cours que tout puits de potentiel à une dimension avait **au moins un état lié**, mais que ce nombre diminuait à mesure qu'on augmentait le confinement de la particule (ce qui augmente son énergie cinétique). A la limite du puits δ (infiniment fin), il n'y en a plus qu'un seul. La fonction d'onde normée de l'état lié est donc :

$$\varphi(x) = \sqrt{\rho_0} \exp(-\rho_0|x|).$$

Elle est paire.

6. On calcule sans problème la variance des fluctuations de position de la particule autour du puits :

$$\Delta x^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |\varphi(x)|^2 dx = 2\rho_0 \int_0^{+\infty} x^2 \exp(-2\rho_0 x) dx = \frac{1}{2\rho_0^2}.$$

Pour prétendre décrire (imparfaitement) un atome d'hydrogène avec ce modèle, il faut prendre :

$$\rho_0 \simeq \frac{1}{a_0} \iff \frac{m\alpha}{\hbar^2} \simeq \frac{1}{a_0} \iff \alpha \simeq \frac{\hbar^2}{ma_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}.$$

7. La fonction d'onde en représentation impulsion se calcule simplement :

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}(p) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{\frac{-ipx}{\hbar}} \varphi(x) \\ &= \sqrt{\frac{\rho_0}{2\pi\hbar}} \left(\int_0^{+\infty} \exp\left(\frac{-ipx}{\hbar}\right) \exp(-\rho_0 x) dx + \int_{-\infty}^0 \exp\left(\frac{-ipx}{\hbar}\right) \exp(+\rho_0 x) dx \right) \\ &= \sqrt{\frac{\rho_0}{2\pi\hbar}} \left(\frac{1}{\rho_0 + ip/\hbar} + \frac{1}{\rho_0 - ip/\hbar} \right) = \sqrt{\frac{2}{\pi\rho_0\hbar}} \frac{1}{1 + p^2/\rho_0^2\hbar^2}. \end{aligned}$$

La probabilité $dP(p)$ demandée s'écrit finalement : $dP(p) = |\bar{\varphi}(p)|^2 dp$.

Le calcul exact de Δp est faisable (avec une bonne table d'intégrales), et on trouve $\Delta p \simeq \rho_0$, la valeur exacte vérifiant évidemment $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$.

2.3 Double puits

8. Forme générale des solutions

On procède comme d'habitude : on cherche des solutions par intervalle, solutions qu'on raccorde ensuite.

Domaine	x	$\Psi(x)$
I	$x < -\frac{l}{2}$	$Ae^{\rho x}$
II	$-\frac{l}{2} < x < \frac{l}{2}$	$Be^{\rho x} + Ce^{-\rho x}$
III	$x > \frac{l}{2}$	$De^{-\rho x}$

avec $E = -\frac{\hbar^2 \rho^2}{2m}$.

En fait, $[\hat{H}, \hat{\Pi}] = 0$, donc on peut chercher les états propres avec une parité définie.

On a alors tout intérêt à distinguer 2 cas :

Domaine	Ψ paire	Ψ impaire
I	$\Psi(x) = Ae^{\rho x}$	$\Psi(x) = Ae^{\rho x}$
II	$\Psi(x) = B \cosh(\rho x)$	$\Psi(x) = B \sinh(\rho x)$
III	$\Psi(x) = Ae^{-\rho x}$	$\Psi(x) = -Ae^{-\rho x}$

La prise en compte de la symétrie du potentiel nous permet ainsi d'éliminer immédiatement 2 des 4 coefficients ! **Mais n'hésitez pas à faire pour vous entraîner les calculs sans faire cette hypothèse de fonction paire/impair.** Plus de coefficients, mais plus de relations et à la fin, on trouve le même résultat...

9. Cas où Ψ est paire

On écrit les conditions de raccordement de la fonction d'onde en $x = -\frac{l}{2}$ (les mêmes que dans l'exercice du puits simple). Avec cette forme déjà symétrisée de la fonction d'onde, les conditions en $x = \frac{l}{2}$ sont bien sûr redondantes.

Continuité de Ψ	$Ae^{-\frac{\rho l}{2}} = B \cosh(\frac{\rho l}{2})$
Discontinuité de $\frac{d\Psi}{dx}$	$-\rho B \sinh(\frac{\rho l}{2}) - \rho A e^{-\frac{\rho l}{2}} = -\mu A e^{-\frac{\rho l}{2}}$

En combinant ces deux équations, on obtient immédiatement :

$$\begin{aligned}
 & -\rho \sinh(\frac{\rho l}{2}) - \rho \cosh(\frac{\rho l}{2}) = -\mu \cosh(\frac{\rho l}{2}) \\
 \implies & -\rho e^{\frac{\rho l}{2}} = -\frac{\mu}{2}(e^{\frac{\rho l}{2}} + e^{-\frac{\rho l}{2}}) \\
 \implies & -\rho = -\frac{\mu}{2}(1 + e^{-\rho l}) \\
 \implies & e^{-\rho l} = \frac{2\rho}{\mu} - 1.
 \end{aligned}$$

10. On peut déterminer graphiquement les valeurs de ρ qui vérifient cette équation. On voit en fait qu'il existe une et une seule valeur de ρ qui la vérifie : appelons la ρ_+ .

Pour $\rho = \frac{\mu}{2}$, $\frac{2\rho}{\mu} - 1 = 0 \implies$ on a nécessairement $\rho_+ > \frac{\mu}{2}$.

$E = -\frac{\hbar^2 \rho^2}{2m}$ est une fonction décroissante de ρ ; on a donc $E_+ < -\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\mu}{2})^2 = -\frac{m\alpha}{2\hbar^2}$: **l'énergie de cet état délocalisé est inférieure à celle de l'état localisé dans un puits unique.**

11. Cas où Ψ est impaire

Les calculs ressemblent bien sûr énormément aux précédents.

Continuité de Ψ	$Ae^{-\frac{\rho l}{2}} = -B \sinh(\frac{\rho l}{2})$
Discontinuité de $\frac{d\Psi}{dx}$	$\rho B \cosh(\frac{\rho l}{2}) - \rho A e^{-\frac{\rho l}{2}} = -\mu A e^{-\frac{\rho l}{2}}$

En combinant ces deux équations, on obtient immédiatement :

$$\begin{aligned}
 & \rho \cosh(\frac{\rho l}{2}) + \rho \sinh(\frac{\rho l}{2}) = \mu \sinh(\frac{\rho l}{2}) \\
 \implies & \rho e^{\frac{\rho l}{2}} = \frac{\mu}{2}(e^{\frac{\rho l}{2}} - e^{-\frac{\rho l}{2}}) \\
 \implies & \rho = \frac{\mu}{2}(1 - e^{-\rho l}) \\
 \implies & e^{-\rho l} = 1 - \frac{2\rho}{\mu}.
 \end{aligned}$$

Il n'y a de solution (autre que $\rho = 0$, sans intérêt physique) que si $l > \frac{2}{\mu}$: il faut que la pente de la droite soit supérieure (en valeur absolue) à celle de l'exponentielle.

12. La valeur unique ρ_- ainsi obtenue est telle que $1 - \frac{2\rho_-}{\mu} > 0 \implies \rho_- < \frac{\mu}{2}$ et donc $E_- > -\frac{m\alpha}{2\hbar^2}$: **l'énergie est donc supérieure à celle de l'état dans un puits simple.**

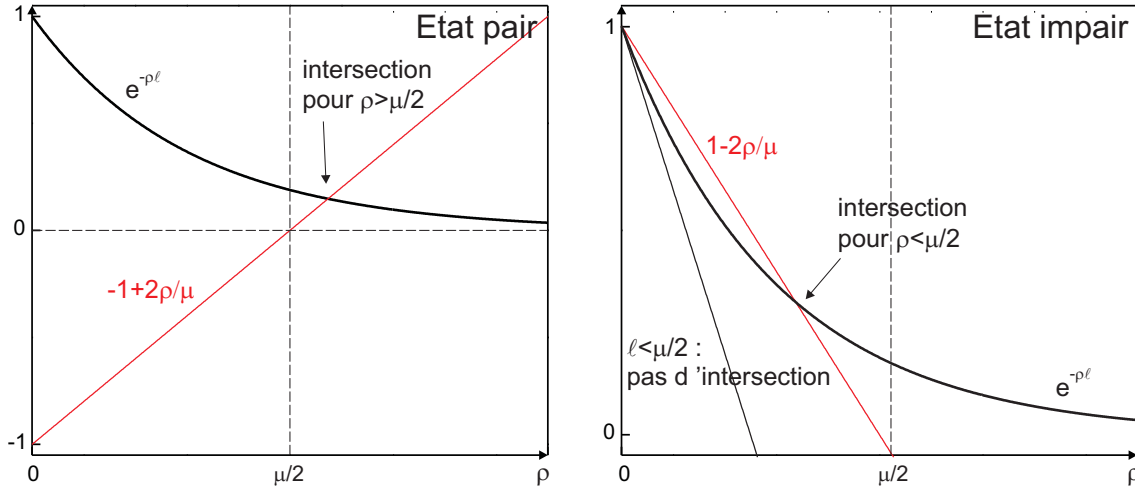


FIGURE 1 – Détermination graphique des solutions du problème à deux puits. Gauche : état fondamental (pair). La solution vérifie $\rho > \mu/2$, l'énergie est donc inférieure à celle du puits simple. Droite : état excité (impair). La solution n'existe que si $l > 2/\mu$. Elle vérifie $\rho < \mu/2$, l'énergie est donc supérieure à celle du puits simple.

13. Force covalente

Pour $l \gg 2/\mu$, on va avoir $\rho_+ = \frac{\mu}{2}(1 + \varepsilon_+)$ avec $\varepsilon_+ \ll 1$. En reportant dans l'équation qui régit ρ_+ , on trouve $\varepsilon_+ \simeq \exp(-\mu l/2)$ et donc :

$$E_+ = -\frac{\hbar^2 \rho_+^2}{2m} \simeq -\frac{\hbar^2 \mu^2}{8m} (1 + 2 \exp(-\mu l/2)). \quad (18)$$

14. L'énergie E_+ dépend à la fois des degrés de libertés électronique et nucléaire (à travers l). Dans le cadre de l'**approximation de Born-Oppenheimer** (étudiée au second semestre dans le cours de Physique des Solides), on traite la dynamique des électrons en fixant la position des noyaux et on considère l'énergie obtenue à l fixée (E_+ ici) comme une énergie potentielle pour le problème du mouvement relatif des noyaux.

Cette énergie augmente avec l : elle correspond donc à une force attractive entre les noyaux. Pour un ion moléculaire H_2^+ par exemple, la prise en compte de la répulsion électrostatique entre les noyaux permet de trouver leur distance d'équilibre et la fréquence de vibration (reliée à la courbure du potentiel au voisinage de la position d'équilibre) de la molécule.

Remarque finale :

A la limite $l \ll 2/\mu$, les 2 états localisés dans les puits sont de bonnes approximations d'états propres. Si on écrit la matrice représentant \hat{H} , on a ces deux états d'énergie E_0 , avec un terme de couplage (non-diagonal) qui correspond à la possibilité de passer d'un puits à l'autre par effet tunnel. Comme les autres états (de diffusion, avec $E > 0$) sont loin en énergie, on peut en première approximation se contenter de **diagonaliser la restriction de \hat{H} à ce sous-espace** (cf. le cours à venir sur les perturbations stationnaires) et on trouve sans surprise (en développant également ρ_- au voisinage de $\mu/2$) :

$$E_+ = E_0 - \frac{\hbar^2 \mu}{4m} e^{-\mu l/2} \quad (19)$$

$$E_- = E_0 + \frac{\hbar^2 \mu}{4m} e^{-\mu l/2}, \quad (20)$$

avec les états propres combinaisons linéaires symétrique/antisymétrique des états localisés dans les puits (et un terme de couplage négatif, qu'on peut calculer (essayez !) $2E_0 e^{-\mu l/2}$).

Quand les deux puits se rapprochent, l'énergie E_- se rapproche de 0 et on ne peut plus négliger l'effet des états libres (d'énergie $E > 0$).

A faire :

Tracer les fonctions d'ondes (des puits simples et du puits double) pour différentes valeurs des paramètres et vérifier numériquement que pour $l \ll 2/\mu$, on retrouve ces résultats.