

Mécanique quantique – Corrigé du TD 5

Chayma Bouazza - Antoine Bourget - Sébastien Laurent

1 Molécule cyclique

- Il s'agit simplement d'imposer des conditions aux limites adaptées à la cyclicité de la molécule. Le groupe $\mathbb{Z}/N\mathbb{Z}$ est l'ensemble adapté pour décrire de telles conditions (on dit d'ailleurs que c'est le groupe cyclique d'ordre N).
- A à la dimension d'une énergie. La forme matricielle de \hat{W} est

$$\hat{W} = - \begin{pmatrix} 0 & A & 0 & \dots & 0 & A \\ A & 0 & A & \dots & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & A \\ A & 0 & 0 & \dots & A & 0 \end{pmatrix}$$

- Pour tout $n \in \mathbb{Z}/N\mathbb{Z}$, on a $\hat{R}|\xi_n\rangle = |\xi_{n+1}\rangle$, et donc on peut écrire dans la base $\{|\xi_n\rangle\}$:

$$\hat{R} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

- On vérifie sans peine que $\hat{R}^{-1} = \hat{R}^\dagger$, par exemple en utilisant la forme matricielle ci-dessus. Cela implique que \hat{R} est unitaire, il est donc diagonalisable dans une base orthonormée¹, et ses valeurs propres sont des complexes de module 1.
- On a $\hat{R}^N = 1$, donc les valeurs propres de \hat{R} sont des racines N -ièmes de l'unité. Posons $\lambda_k = e^{2i\pi k/N}$. La diagonalisation donc $\hat{R}|\phi_k\rangle = e^{2i\pi k/N}|\phi_k\rangle$ avec

$$|\phi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p \in \mathbb{Z}/N\mathbb{Z}} e^{-2i\pi kp/N} |\xi_p\rangle. \quad (1)$$

On vérifie aisément que ces vecteurs forment une base orthonormée.

- Vérifier la commutation n'est qu'une affaire de calcul. Comme \hat{R} commute également avec l'identité, il commute avec le hamiltonien. On peut donc diagonaliser ce dernier dans une base composée de vecteurs propres de \hat{R} .
- On peut écrire $\hat{W} = -A(\hat{R} + \hat{R}^{-1})$, et on a $\hat{R}^{-1}|\phi_k\rangle = e^{-2i\pi k/N}|\phi_k\rangle$. On en déduit que dans la base $\{|\phi_k\rangle\}$, \hat{W} est déjà diagonale, et $\hat{W}|\phi_k\rangle = -2A \cos(2k\pi/N)|\phi_k\rangle$ pour $k \in \mathbb{Z}/N\mathbb{Z}$. Par suite, on peut poser $|\psi_k\rangle = |\phi_k\rangle$, et on en déduit immédiatement que les niveaux d'énergie valent $E_k = H_0 - 2A \cos(2k\pi/N)$. La dégénérescence dépend de la parité de N : dans tous les cas, le niveau fondamental $E_0 = H_0 - 2A$ n'est pas dégénéré ; dans le cas où N est impair, les $N - 1$ autres niveaux ont tous une dégénérescence double, $E_k = E_{N-k}$. Lorsque N est pair, le niveau d'énergie maximale $E_{N/2} = H_0 + 2A$ n'est pas dégénéré, et les $N - 2$ autres niveaux ont une dégénérescence double.

1. Rappelons que le théorème spectral s'applique pour tous les opérateurs normaux, c'est-à-dire qui commutent avec leur adjoint.

8. On a

$$\begin{aligned}
 E_0 &= H_0 - 2A && \text{Non dégénéré} \\
 E_1 &= E_7 = H_0 - A\sqrt{2} && \text{Dégénérescence double} \\
 E_2 &= E_6 = H_0 && \text{Dégénérescence double} \\
 E_3 &= E_5 = H_0 + A\sqrt{2} && \text{Dégénérescence double} \\
 E_4 &= H_0 + 2A && \text{Non dégénéré}
 \end{aligned}$$

9. Supposons qu'à $t = 0$ l'électron est localisé sur l'atome $n = 0$. En inversant la relation (1), il est donc dans l'état

$$|\xi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k \in \mathbb{Z}/N\mathbb{Z}} |\psi_k\rangle.$$

L'équation de Schrödinger donne alors, si $|\Psi(t=0)\rangle = |\xi_0\rangle$,

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k \in \mathbb{Z}/N\mathbb{Z}} \exp\left(-i \frac{E_k t}{\hbar}\right) |\psi_k\rangle.$$

A l'instant t , la probabilité de trouver l'électron localisé sur l'atome $n = 0$ s'obtient en projetant le vecteur $|\Psi(t)\rangle$ sur l'état propre de l'opérateur position correspondant, c'est-à-dire $|\xi_0\rangle$, et en prenant le module au carré, ou de façon équivalente, en calculant la valeur moyenne du projecteur $|\xi_0\rangle\langle\xi_0|$:

$$p(t) = \langle\Psi(t)|\xi_0\rangle\langle\xi_0|\Psi(t)\rangle = |\langle\xi_0|\Psi(t)\rangle|^2$$

On utilise $\langle\xi_p|\psi_k\rangle = e^{-2i\pi kp/N} / \sqrt{N}$, ce qui donne $\langle\xi_0|\psi_k\rangle = 1/\sqrt{N}$, et donc

$$p(t) = \left| \frac{1}{N} \sum_{k \in \mathbb{Z}/N\mathbb{Z}} \exp\left(-i \frac{E_k t}{\hbar}\right) \right|^2$$

Dans le cas $N = 8$ qui nous intéresse, on obtient

$$p(t) = \left| \frac{1}{8} e^{-i \frac{H_0 t}{\hbar}} \left(e^{-i \frac{2At}{\hbar}} + 2e^{-i \frac{\sqrt{2}At}{\hbar}} + 2 + 2e^{-i \frac{\sqrt{2}At}{\hbar}} + e^{-i \frac{2At}{\hbar}} \right) \right|^2$$

et donc

$$p(t) = \left| \frac{1}{4} \left(\cos \frac{2At}{\hbar} + 2 \cos \frac{\sqrt{2}At}{\hbar} + 1 \right) \right|^2.$$

On trouve bien $p(t=0) = 1$. La fonction $t \mapsto p(t)$ n'est pas périodique car s'il existait un instant ultérieur t' tel que $p(t') = 1$, on devrait avoir $\frac{2At'}{\hbar} = 2m\pi$ et $\frac{\sqrt{2}At'}{\hbar} = 2m'\pi$ avec m et m' des entiers. Mais cela impliquerait que $\sqrt{2}$ est rationnel, ce qui est faux. Néanmoins, si l'on attend assez longtemps, on peut montrer que le système revient arbitrairement près de son état initial (ceci correspond aux approximations rationnelles de $\sqrt{2}$).

2 Molécule linéaire infinie

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

1. Les valeurs propres trouvées dans la partie précédente sont $E_k = H_0 - 2A \cos(2k\pi/N)$ pour $k = 0, 1, \dots, N-1$. Lorsque N tend vers l'infini, le spectre devient continu et égal à l'intervalle $[H_0 - 2A, H_0 + 2A]$.

2.2 Théorème de Bloch

- On considère maintenant que l'électron peut se trouver en n'importe quelle position $x \in \mathbb{R}$, et non plus seulement en des emplacements discrets. Cependant, il est du point de vue énergétique plus favorable pour l'électron de se trouver à proximité d'un noyau atomique ; les noyaux sont séparés par une distance d . On choisit donc un potentiel périodique, de période d . L'espace de Hilbert est $L^2(\mathbb{R})$.
- L'équation aux valeurs propres est simplement l'équation de Schrödinger stationnaire :

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

- Je vais traiter cette question avec force détails afin de bien insister sur le formalisme ; on pourrait bien sûr en omettre une grande partie. Posons $|\Psi\rangle = |x\rangle$ et $|\Psi'\rangle = \hat{T}_v|\Psi\rangle$. Alors $|\Psi\rangle$ avec le formalisme des fonctions d'onde, $\Psi(y) = \langle y|\Psi\rangle = \delta(x - y)$. Mais alors $\Psi'(y) = [\hat{T}_v\Psi](y) = \Psi(y - v) = \delta((x + v) - y)$. On trouve donc par identification que $|\Psi'\rangle = |x + v\rangle$. On a donc

$$\hat{T}_v|x\rangle = |x + v\rangle,$$

à comparer avec la définition

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

On peut maintenant aisément calculer l'adjoint :

$$\langle y|\hat{T}_v|x\rangle = \langle y|x + v\rangle = \delta(y - x - v) = \langle y - v|x\rangle$$

donc $\langle y|\hat{T}_v = \langle y - v|$, d'où $\hat{T}_v^\dagger|y\rangle = |y - v\rangle$. On peut également en déduire l'action sur les fonctions d'onde,

$$[\hat{T}_v^\dagger\psi](x) = \psi(x + v).$$

On a donc clairement $\hat{T}_v^\dagger = \hat{T}_v^{-1}$, par conséquent \hat{T}_v est bien unitaire.

- Choisissons un réel v infinitésimal. Dans ce cas on peut écrire $\hat{T}_v \sim 1 - iv\hat{Q}$. Par conséquent on a :

$$(1 - iv\hat{Q})\psi(x) = \psi(x - v) = \psi(x) - v \frac{\partial}{\partial x} \psi(x)$$

et en simplifiant,

$$\hat{Q}\psi(x) = -i \frac{\partial}{\partial x} \psi(x).$$

On peut également traiter ce calcul en ne supposant pas v infinitésimal, et en écrivant le développement complet de l'exponentielle, d'une part, et le développement de Taylor de ψ d'autre part.

- Nous allons exploiter l'invariance par translation globale par un multiple entier de la période du potentiel d . L'opérateur réalisant ces translations est \hat{T}_d (et ses puissances). La périodicité du potentiel s'écrit alors simplement $[\hat{H}, \hat{T}_d] = 0$.
- \hat{H} et \hat{T}_d sont respectivement hermitien et unitaire, et ils commutent. On peut donc les diagonaliser dans une même base orthonormée.
- \hat{T}_d est unitaire, donc ses valeurs propres sont de module 1. On peut donc les écrire sous la forme $\lambda_q = \exp(-iqd)$ avec $q \in [-\pi/d, \pi/d]$.

9. Soit $\lambda_q = \exp(-iqd)$ la valeur propre de ψ associée à \hat{T}_d . Posons alors $u(x) = \psi(x)e^{-iqx}$. On a

$$u(x+d) = \psi(x+d)e^{-iqx-iqd} = \left[\hat{T}_{-d}\psi\right](x)e^{-iqd}e^{-iqx} = \psi(x)e^{iqd}e^{-iqd}e^{-iqx} = u(x).$$

La fonction u est bien périodique de période d , d'où le théorème.

10. Il suffit d'écrire l'équation de Schrödinger :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (e^{iqx}u(x)) + V(x)e^{iqx}u(x) &= Ee^{iqx}u(x) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} (-q^2 e^{iqx}u(x) + 2iqe^{iqx}u'(x) + e^{iqx}u''(x)) + V(x)e^{iqx}u(x) &= Ee^{iqx}u(x) \\ -q^2 u(x) + 2iqu'(x) + u''(x) - \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E)u(x) &= 0 \\ u''(x) + 2iqu'(x) - \left(\frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E) + q^2 \right) u(x) &= 0 \end{aligned}$$

11. L'équation obtenue est une équation aux valeurs propres pour un opérateur différentiel sur un domaine compact (à cause de la périodicité de u), dont on peut démontrer qu'il possède un spectre discret. On peut donc, à q donné, noter $\{E_n(q)\}$ les niveaux d'énergie, pour $n \in \mathbb{N}$. Lorsque q varie dans l'intervalle $[-\pi/d, \pi/d[$, ce spectre évolue de façon continue. On obtient donc des bandes d'énergie permises. Les bandes qui ne sont pas permises sont interdites. XXX à compléter XXX

12. Dans ce cas toutes les impulsions q ne sont pas permises, il y a une quantification à prendre en compte. La structure de bande n'a donc plus vraiment de sens strictement, puisqu'on ne peut plus faire varier q continûment. Mais dans le cas de cristaux ou de métaux de taille macroscopique, les niveaux sont si rapprochés (par rapport, par exemple, à l'énergie thermique d'un électron) que tout se passe comme si le spectre était effectivement composé de bandes séparées par des gaps. XXX compléter XXX

2.3 Potentiel δ

1. On peut noter pour commencer que μ a la dimension de l'inverse d'une longueur. La fonction d'onde est continue partout. Sa dérivée est discontinue en chaque $x \in d\mathbb{Z}$, où on a $\psi'(x^+) - \psi'(x^-) = \mu\psi(x)$ (voir le calcul fait dans un TD précédent).
2. On écrit $\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ pour $x \in [-d, 0]$ et $\psi(x) = \psi(x-d+d) = e^{iqd} [Ae^{ik(x-d)} + Be^{-ik(x-d)}]$ pour $x \in [0, d]$. Les conditions de continuité et de dérivabilité s'écrivent alors

$$\mu(A+B) = e^{iqd} ik(Ae^{-ikd} - Be^{ikd}) - ik(A-B) \quad (2)$$

$$A+B = e^{iqd}(Ae^{-ikd} + Be^{ikd}) \quad (3)$$

3. On peut mettre ceci sous la forme d'un système linéaire de la forme d'un système linéaire

$$M \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0.$$

Ce système admet des solutions non nulles uniquement si le déterminant de la matrice M est nul, ce qui donne après quelques manipulations algébriques l'équation recherchée. Notons que ce raisonnement est général, c'est-à-dire qu'il n'est pas limité au cas du potentiel δ : voir le

TD 8. Il est intéressant de s'arrêter un instant pour se rendre compte de ce à quoi nous avons abouti, de comment nous y sommes parvenus, et faire le parallèle avec la première partie de ce problème. Au début, le Hamiltonien est un opérateur agissant dans un espace de dimension infinie, ce qui est difficile à diagonaliser. En utilisant la symétrie (c'est-à-dire l'invariance par translation par un multiple de la périodicité spatiale), nous avons pu exprimer le Hamiltonien sous forme d'une matrice diagonale par blocs. Chaque bloc est de dimension 2 (il y a deux valeurs possibles de k à q fixé).

4. L'équation $\cos qd = \cos kd + \frac{\mu}{2k} \sin kd$ permet de trouver la structure de bande de façon explicite, à défaut d'analytique. Afin de manipuler des grandeurs adimensionnées, posons $x = qd$ (qui représente l'impulsion, c'est-à-dire la transformation de la fonction d'onde sous l'effet d'une translation) et $y = kd$ (qui représente l'énergie) : ainsi, $\cos x = \cos y + \frac{\mu d}{2y} \sin y$. Commençons pour fixer les idées par tracer le membre de droite, par exemple pour $\frac{\mu d}{2} = 1$. Pour certaines

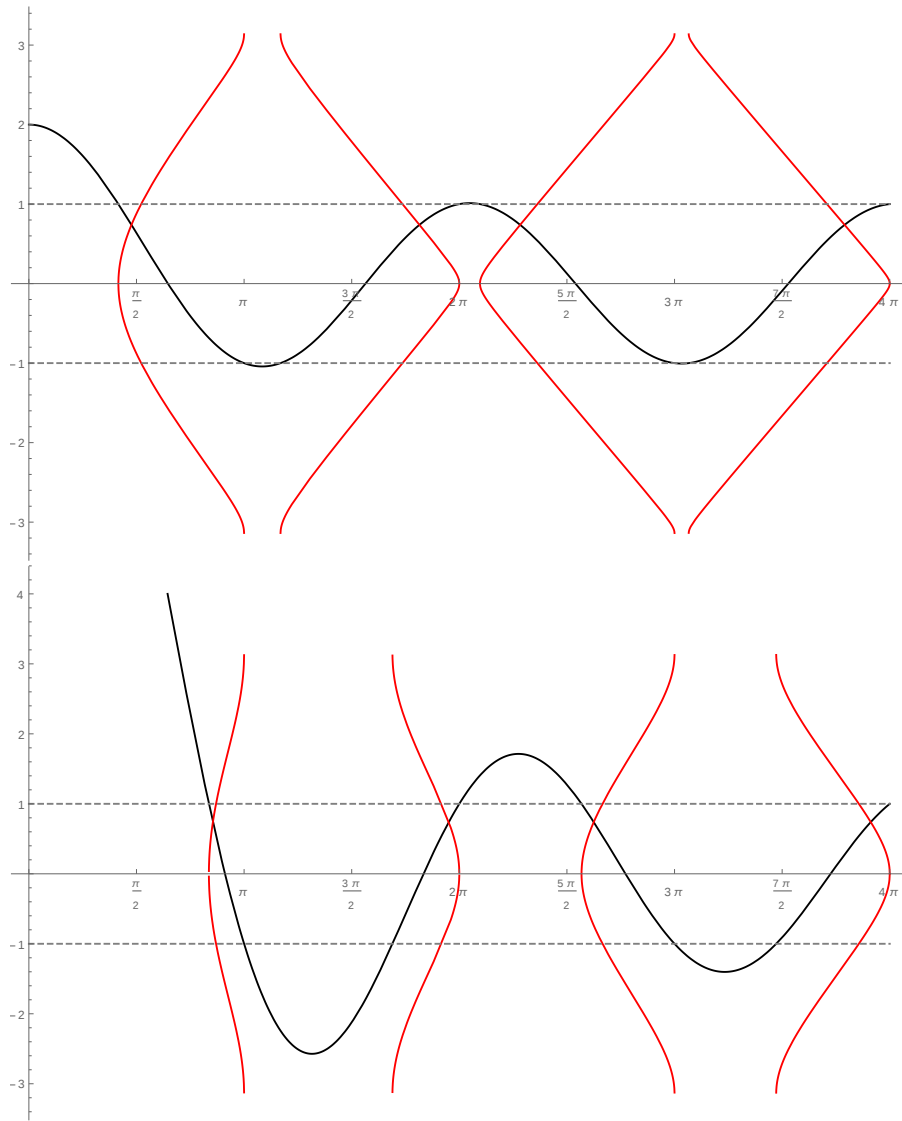


FIGURE 1 – En noir le membre de droite de l'équation, en pointillés les valeurs 1 et -1, et en rouge, x . En abscisse y varie de 0 à 4π . On a pris, dans la figure du haut, $\frac{\mu d}{2} = 2$ et dans celle du bas $\frac{\mu d}{2} = 20$

valeurs de y , on voit que l'équation ne peut pas admettre de solution : ce sont des bandes d'énergie interdites.