

# Mécanique quantique – Corrigé du TD 8

Antoine Bourget - Alain Comtet - Antoine Tilloy

## 1 Opérateur Parité

Cf. le complément F<sub>II</sub> du Cohen-Tannoudji (page 192).

## 2 Puits de potentiel en $\delta$

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

1. Soit  $\varphi$  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  $\varepsilon$  vers 0, les deux intégrales tendent vers 0 : la dérivée de  $\varphi$  reste donc continue même en présence d'une discontinuité (finie) de l'énergie potentielle.

### 2.2 Puits unique

La fonction  $\delta$  (à une dimension) ayant les dimensions de l'inverse d'une longueur,  $\alpha$  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  $\varepsilon$  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  $x > 0$ , l'équation de Schrödinger stationnaire s'écrit  $E\varphi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2}$ , et admet pour  $E < 0$  des solutions évidentes de la forme

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

avec  $\rho = \sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}}$  (et de même pour  $x < 0$ ).

4. La continuité de  $\varphi$  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  $\varphi$  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

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

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).

La fonction d'onde normée de l'état lié est donc :

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

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

$$\alpha = \frac{\hbar^2}{ma_0\sqrt{2}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{2}}.$$

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

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

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

Le calcul exact de  $\Delta p$  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 raccordera 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,  $[H, \Pi] = 0$ , donc on peut chercher les états propres avec une parité définie.

On a alors tout intérêt à distinguer 2 cas :

Domaine	$\Psi$ paire	$\Psi$ 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 !

9. **Cas où  $\Psi$  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 $\Psi$	$Ae^{-\frac{\rho l}{2}} = B \cosh(\frac{\rho l}{2})$
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  $\rho$  qui vérifient cette équation. On voit en fait qu'il existe une et une seule valeur de  $\rho$  qui la vérifie : appelons la  $\rho_+$ .

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

$E = -\frac{\hbar^2 \rho^2}{2m}$  est une fonction décroissante de  $\rho$ ; on a donc  $E_+ < -\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\mu}{2})^2 = -\frac{m\alpha}{2\hbar^2}$ .

11. **Cas où  $\Psi$  est impaire** Les calculs ressemblent bien sûr énormément aux précédents.

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

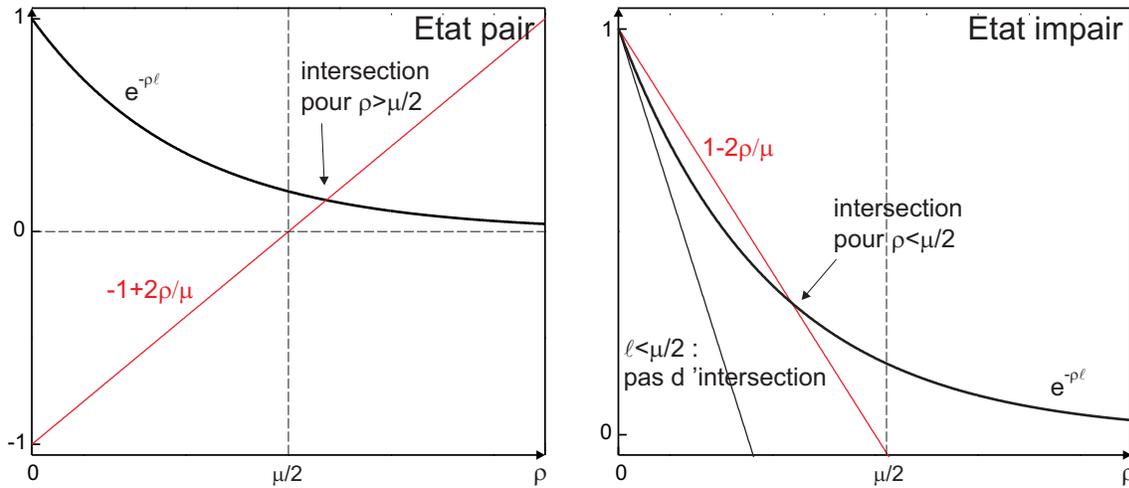


FIGURE 1 – Détermination graphique des solutions du problème à deux puits.

En combinant ces deux équations, on obtient immédiatement :

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

Il n'y a de solution (autre que  $\rho = 0$ ) que si  $l > \frac{\mu}{2}$  : il faut que la pente de la droite soit inférieure à celle de l'exponentielle.

12. La valeur unique  $\rho_-$  ainsi obtenue est telle que  $1 - \frac{2\rho_-}{\mu} > 0$

$$\implies \rho_- < \frac{\mu}{2} \text{ et donc } E_- < -\frac{m\alpha}{2\hbar^2}.$$

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  $\rho_+$ , on trouve  $\varepsilon \simeq \exp(-\mu l/2)$  (avec  $\exp(\mu l \varepsilon/2) \rightarrow 1$  :  $\varepsilon$  tend plus vite vers 0 que  $l$  n'augmente).

$$\text{On trouve donc } E_+ = -\frac{\hbar^2 \rho_+^2}{2m} \simeq -\frac{\hbar^2 \mu^2}{8m} (1 + 2 \exp(-\mu l)).$$

14. L'énergie  $E_+$  dépend à la fois des degrés de liberté électronique et nucléaire (à travers  $l$ ). Dans le cadre de l'*approximation de Born-Oppenheimer* (étudiée au second semestre dans le module L6), 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  $\text{H}_2^+$  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.