

M2R MA : Des modèles quantiques à la matière condensée, Partie I

Examen — 1ère session 2008–2009

corrigé

Problème 1 : Puits symétrique

1. Un état stationnaire est une solution particulière de l'équation de Schrödinger associée à l'énergie E . Elle s'écrit sous la forme

$$\Psi(x; t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}.$$

Contrairement à ce que son nom semble indiquer elle dépend du temps.

2. Nous avons vu que dans le cas où l'énergie ε est partout inférieure au potentiel, il n'y a pas de solution.
3. Dans le cas où $U_2 < \varepsilon < U_1$, une solution est nécessairement de la forme (avec les notations du cours pour $\kappa_1 = \sqrt{U_1 - \varepsilon}$ et $k_2 = \sqrt{\varepsilon - U_2}$)

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 e^{-\kappa_1 x} & \text{si } x > \frac{L}{2}, \\ A_2 \sin(k_2 x + \phi) & \text{si } -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}, \\ A_3 e^{-\kappa_1 x} & \text{si } x < -\frac{L}{2}, \end{cases}$$

La continuité de la dérivée logarithmique aux deux interfaces donne les deux conditions

$$k_2 \cotan(k_2 \frac{L}{2} + \phi) = -\kappa_1 \text{ et } k_2 \cotan(-k_2 \frac{L}{2} + \phi) = \kappa_1.$$

Ceci impose une phase ϕ déterminée à un multiple entier de π près par, par exemple,

$$\begin{aligned} \phi &= -k_2 \frac{L}{2} - \text{Atan} \frac{k_2}{\kappa_1} + n\pi \text{ avec } n \in \mathbb{N}^*, \\ \phi &= k_2 \frac{L}{2} + \text{Atan} \frac{k_2}{\kappa_1}. \end{aligned}$$

En égalant les deux valeurs de la phase, on obtient

$$n\pi - k_2 L = 2 \text{Atan} \frac{k_2}{\kappa_1}.$$

Dans cette équation κ_1 et k_2 dépendent de ε . On peut donc former une équation non linéaire sous la forme

$$n\pi = f(\varepsilon).$$

Au lieu de résoudre en $\varepsilon \in]U_2, U_1[$, on choisit d'utiliser la variable

$$\xi = \sqrt{\frac{\varepsilon - U_2}{U_1 - U_2}} \in]0, 1[.$$

On pose aussi $K = \sqrt{U_1 - U_2}$. (Par rapport au cours on a $\gamma = 0$). En ces variables, notre équation peut se réécrire

$$n\pi - \xi K L = 2 \text{Asin}(\xi).$$

On résout l'équation graphiquement, en traçant le graphe de $f(\xi) = 2 \text{Asin}(\xi)$ et les droites D_n donnée par $\xi \rightarrow n\pi - K L \xi$.

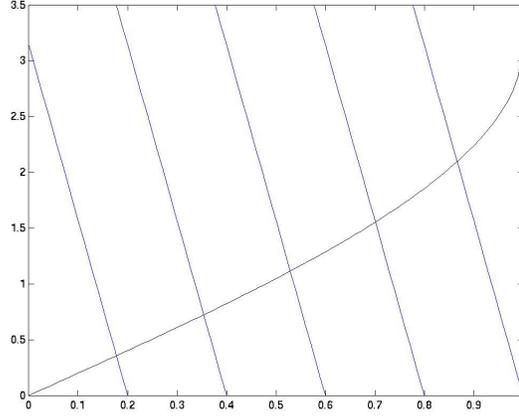


FIG. 1 – Détermination graphique des valeurs discrètes de l'énergie

On remarque que f est une fonction croissante qui varie de $f(0) = 0$ à $f_\gamma(1) = \pi$. C'est pourquoi les courbes se coupent à condition que l'entier n soit suffisamment petit : $KL \geq (n-1)\pi$. Il y a toujours au moins une valeur propre (le cas $KL \leq \gamma = 0$ est ici impossible). Il y a exactement $1 + \lfloor K/\pi \rfloor$ valeurs propres.

Les conditions de continuité en $\frac{L}{2}$ et $-\frac{L}{2}$ fournissent les valeurs des A_1 , A_2 et A_3 à un facteur multiplicatif près. Dans l'intervalle $]U_2, U_1[$, le spectre est discret et les états correspondants sont des **états liés**. En effet, la probabilité de trouver la particule dans les deux zones extrêmes est non nulle mais elle tend vers zéro à l'infini et ψ est de carré intégrable. La particule reste donc moralement localisée.

4. Dans le cas où $\varepsilon > U_1$, on a vu dans l'analyse générale du cours que tout l'intervalle est dans le spectre et ces valeurs propres sont doublement dégénérées.

On cherche une fonction propre sous la forme d'une onde incidente venant de la droite réfléchie

$$\chi(x) = \begin{cases} e^{-ik_1x} + Re^{ik_1x} & \text{si } x > \frac{L}{2}, \\ Pe^{-ik_2x} + Qe^{ik_2x} & \text{si } -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}, \\ Se^{-ik_1x} & \text{si } x < -\frac{L}{2}. \end{cases}$$

On ne s'intéresse pas ici à ce qui se passe dans le puits mais aux ondes transmises et réfléchies. En utilisant les résultats de l'exercice 7 avec $\zeta = \eta = \sqrt{\frac{\varepsilon - U_1}{U_1 - U_2}}$, l'expression des conditions de continuité donne en particulier

$$R = \frac{i(\xi^2 - \eta^2) \sin(\xi KL)}{2\xi\eta \cos(\xi KL) - i(\xi^2 + \eta^2) \sin(\xi KL)},$$

$$S = e^{i\eta KL} \frac{2\eta\xi}{2\xi\eta \cos(\xi KL) - i(\xi^2 + \eta^2) \sin(\xi KL)}.$$

Le coefficient de transmission est donné par

$$T = \frac{k_3}{k_1} |S|^2 = |S|^2 = \frac{4\eta^2 \xi^2}{4\xi^2 \eta^2 \cos^2(\xi KL) + (\xi^2 + \eta^2)^2 \sin^2(\xi KL)},$$

qui vérifie $|R|^2 + T = 1$. La transmission est totale si $T = 1$, c'est-à-dire si $\xi KL = \sqrt{\varepsilon - U_1} L = n\pi$, $n \in \mathbb{N}$.

Problème 2 : Chimie quantique de H_2

1. Par rapport au modèle du cours, on a $M = 2$, $m_k = m$ et $z_k = +1$, $k = 1, 2$ et $N = 2$.

$$H = -\frac{1}{2m} \sum_{k=1}^2 \Delta_{\bar{\mathbf{x}}_k} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \Delta_{\mathbf{x}_i} - \sum_{i=1}^2 \sum_{k=1}^2 \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \bar{\mathbf{x}}_k|} + \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} + \frac{1}{|\bar{\mathbf{x}}_1 - \bar{\mathbf{x}}_2|}.$$

2. On fait la **première hypothèse** que la fonction d'onde ψ peut-être factorisée sous la forme du produit d'une fonction d'onde nucléaire ψ_n et d'une fonction d'onde électronique ψ_e .

On peut alors définir un hamiltonien qui contient toutes les dépendances en les variables électroniques et dépend paramétriquement des variables nucléaires, $\bar{\mathbf{x}}_1$ et $\bar{\mathbf{x}}_2$:

$$H_e^{\{\bar{\mathbf{x}}_1, \bar{\mathbf{x}}_2\}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \Delta_{\mathbf{x}_i} - \sum_{i=1}^2 \sum_{k=1}^2 \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \bar{\mathbf{x}}_k|} + \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}.$$

Le potentiel vu par les noyaux aux positions $\bar{\mathbf{x}}_1$ et $\bar{\mathbf{x}}_2$ et créé par les électrons dans leur configuration d'énergie minimale est alors

$$U(\bar{\mathbf{x}}_1, \bar{\mathbf{x}}_2) = \inf\{\langle \psi_e, H_e^{\{\bar{\mathbf{x}}_1, \bar{\mathbf{x}}_2\}} \psi_e \rangle, \quad \psi_e \in \mathcal{H}_e, \quad \|\psi_e\|_{L^2} = 1\}.$$

On ajoute à ce potentiel l'hamiltonien d'interaction de Coulomb entre les deux noyaux pour obtenir

$$W(\bar{\mathbf{x}}_1, \bar{\mathbf{x}}_2) = U(\bar{\mathbf{x}}_1, \bar{\mathbf{x}}_2) + \frac{1}{|\bar{\mathbf{x}}_1 - \bar{\mathbf{x}}_2|}.$$

et le problème d'infimum pour tout le système peut alors s'écrire

$$\inf\left\{\frac{1}{2m} \sum_{k=1}^2 \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla_{\bar{\mathbf{x}}_k} \psi_n|^2 d\bar{\mathbf{x}}_k + \int_{\mathbb{R}^6} W |\psi_n|^2 d\bar{\mathbf{x}}_1 d\bar{\mathbf{x}}_2, \quad \psi_n \in \mathcal{H}_n, \quad \|\psi_n\|_{L^2} = 1\right\}.$$

On fait ensuite l'**approximation des noyaux classiques**, qui correspond à faire tendre la masse des noyaux vers l'infini. Le deuxième problème de minimisation devient alors

$$\inf\{W(\bar{\mathbf{x}}_1, \bar{\mathbf{x}}_2), \quad (\bar{\mathbf{x}}_1, \bar{\mathbf{x}}_2) \in \mathbb{R}^6\}.$$

3. Cela n'est plus un problème, car on a $H_e = H_{e,2}$.
4. On peut effectivement parler du modèle Restricted Hartree–Fock dans la mesure, où il y a un nombre pair d'électrons. Ici $p = N/2 = 1$ et qu'une seule fonction orbitale $\tilde{\phi}$, d'où

$$\mathcal{W}_1 = \{\phi \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \|\phi\|_{L^2} = 1\},$$

et

$$\begin{aligned} \tau_\phi(\mathbf{x}, \mathbf{x}') &= 2\tilde{\phi}(\mathbf{x})\tilde{\phi}(\mathbf{x}'), \\ \rho_\phi(\mathbf{x}) &= 2|\tilde{\phi}(\mathbf{x})|^2. \end{aligned}$$

Le problème de minimisation RHF est donc

$$E^{\text{RHF}} = \inf\{E^{\text{RHF}}(\phi), \quad \phi \in \mathcal{W}_1\}$$

avec

$$\begin{aligned} E^{\text{RHF}}(\phi) &= \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \tilde{\phi}(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} + 2 \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{x}) |\tilde{\phi}(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} \\ &\quad + 2 \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\tilde{\phi}(\mathbf{x})|^2 |\tilde{\phi}(\mathbf{x}')|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d\mathbf{x} d\mathbf{x}' - \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\tilde{\phi}(\mathbf{x}) \tilde{\phi}(\mathbf{x}')|}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \tilde{\phi}(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} + 2 \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{x}) |\tilde{\phi}(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} + \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\tilde{\phi}(\mathbf{x})|^2 |\tilde{\phi}(\mathbf{x}')|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d\mathbf{x} d\mathbf{x}'. \end{aligned}$$