Mécanique Quantique 1 —– CORRIGÉ

<u>Séance d'exercices 2</u> : oscillateur harmonique à trois dimensions

Exercice 1

L'équation de Schrödinger stationnaire est

$$\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\Big]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}).$$

Dans le cas de l'oscillateur harmonique, le potentiel est

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

Pour écrire l'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques, il suffit d'écrire le Laplacien en coordonnées sphériques :

$$\begin{aligned}
\nabla^2 &= \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r-\frac{L^2}{\hbar^2r^2}\\
&= \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r-\frac{\hbar^2}{i^2}\frac{(\vec{r}\times\vec{\nabla})^2}{\hbar^2r^2}\\
&= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\Big(r^2\frac{\partial}{\partial r}\Big)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\Big(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Big)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}
\end{aligned}$$

et l'équation de Schrödinger devient donc

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Big[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\Big(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\Big)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\Big(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\Big)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\Big]+\frac{1}{2}m\omega^2r^2\psi=E\psi.$$

Exercice 2

Si on pose $\hbar=\omega=m=1$ les unités de temps, d'énergie et de longueur deviennent :

$$[temps]=\frac{1}{[\omega]}=1$$

$$[energie]=[\hbar][\omega]=1$$

$$[longueur]=\sqrt{\frac{[\hbar]}{[m\omega]}}=1$$

Pour l'équation de Schrödinger radiale, on utilise la séparation des variables en posant $\psi(\vec{r})=R(r)Y(\theta,\phi)$. On peut alors réécrire l'équation trouvée à l'exercice 1 (dans les nouvelles unités) :

$$-\frac{1}{2}\Big[\frac{Y}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\Big(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\Big)+\frac{R}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\Big(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\Big)+\frac{R}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2Y}{\partial\phi^2}\Big]+\frac{1}{2}r^2RY=ERY.$$

En divisant par RY et en multipliant par $-2r^2$, on obtient :

$$\left[\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) - r^4 + 2r^2E\right] = -\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]$$

On remarque que la partie de gauche ne dépend que de r alors que la partie de droite ne dépend que de θ et ϕ. Ainsi, chaque côté doit être égal à une constante que nous écrirons $l(l+1)$. Par conséquent, on aura :

$$\left[\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) - r^4 + 2r^2E\right] = l(l+1)$$

$$\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right] = -l(l+1)$$

Ce choix de constante $l(l+1)$ n'est bien sûr pas aléatoire. En fait si on pose

$$-\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right] = l(l+1) \quad\Leftrightarrow\quad -\frac{1}{Y}L^2Y = l(l+1) \quad\Leftrightarrow\quad L^2Y = -l(l+1)Y$$

Cette dernière équation est bien connue. Les fonctions Y sont en fait les harmoniques sphériques $Y_{l,m}$. Elles sont fonctions propres de l'opérateur L et ont comme valeurs propres $l(l+1)$, d'où le choix pour la constante.
Puisque c'est l'équation radiale que l'on cherche, seule l'équation du haut nous intéresse. Multiplions-la par R et posons $u(r) = rR(r)$. Puisque

$$R = \frac{u}{r}, \qquad \frac{dR}{dr} = \frac{1}{r^2}\left(r\frac{du}{dr} - u\right), \qquad \frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) = r\frac{d^2u}{dr^2}$$

On obtient

$$r\frac{d^2u}{dr^2} - r^3u + 2urE = l(l+1)\frac{u}{r}$$

ou encore

$$-\frac{d^2}{dr^2}u(r) + V_{eff}u(r) = 2Eu(r) \qquad \text{avec} \qquad V_{eff} = r^2 + \frac{l(l+1)}{r^2}$$

L'équation ci-dessus est l'équation radiale. On remarque qu'elle a la même forme que l'équation de Schrödinger en une dimension.

Exercice 3

a)
Si $r \to \infty$, $l(l+1)/r^2 \to 0$ et $2E \ll r^2$. Ainsi, l'équation radiale devient simplement $u''(r) - r^2u(r) = 0$. Sa solution assymptotique est $u(r) = e^{\pm r^2/2}$. En effet

$$u''(r) = \left(e^{\pm r^2/2}\right)'' = \left(\pm re^{\pm r^2/2}\right)' = \pm e^{\pm r^2/2} + r^2e^{\pm r^2/2} = e^{\pm r^2/2}(r^2 \pm 1)$$

Or à nouveau, $r \to \infty$ et donc $1 \ll r^2$, ce qui nous permet de dire que $u''(r) = r^2e^{\pm r^2/2} = r^2u(r)$ et on retrouve bien l'équation différentielle de départ. Notons que même si mathématiquement on a deux solutions admissibles ($e^{r^2/2}$ et $e^{-r^2/2}$), seule la deuxième est acceptable, car la fonction $u(r)$ doit être bornée partout. En effet, les fonctions qui représentent une solution physique doivent être carré intégrable, c'est à dire que $\int_{-\infty}^{\infty}|u(r)|^2dr < \infty$. Ainsi,

$$u_{r\to\infty}(r) = e^{-r^2/2}$$

b)
Posons $u(r) = u_{r\to\infty}(r)v(r)$ et remplaçons la fonction dans l'équation différentielle

$$u''(r) - r^2u(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}u(r) = -2Eu(r)$$

On a donc

$$\begin{aligned} u(r) = e^{-r^2/2}v(r) \qquad &\Rightarrow \qquad u'(r) = e^{-r^2/2}\big(v'(r) - rv(r)\big) \\ &\Rightarrow \qquad u''(r) = e^{-r^2/2}\big(v''(r) - 2rv'(r) - v(r)(1-r^2)\big) \end{aligned}$$

et l'équation différentielle pour $v(r)$ devient

$$v''(r) - 2rv'(r) + \Big(2E - 1 - \frac{l(l+1}{r^2}\Big)v(r) = 0$$

c)
On pose

$$v(r) = r^s\sum_{i=0}^{\infty} a_i r^i \qquad a_0 \neq 0$$

Alors,

$$\begin{aligned} v'(r) &= \sum_{i=0}^{\infty}(i+s)a_i r^{i+s-1} \\ v''(r) &= \sum_{i=0}^{\infty}(i+s)(i+s-1)a_i r^{i+s-2} \end{aligned}$$

et l'équation différentielle pour $v(r)$ devient :

$$\sum_{i=0}^{\infty}\Big[(i+s)(i+s-1) - l(l+1)\Big]a_i r^{i+s-2} + \sum_{i=0}^{\infty}\Big[2E - 1 - 2(i+s)\Big]a_i r^{i+s} = 0$$

En posant $j = i-2$, la première somme devient

$$\begin{aligned} \sum_{j=-2}^{\infty}\Big[(j+2+s)(j+1+s) - l(l+1)\Big]a_{j+2}r^{j+s} &= \Big(s(s-1) - l(l+1)\Big)a_0 r^{s-2} + \Big(s(s+1) - l(l+1)\Big)a_1 r^{s-1} \\ &+ \sum_{j=0}^{\infty}\Big[(j+2+s)(j+1+s) - l(l+1)\Big]a_{j+2}r^{j+s} \end{aligned}$$

et on peut réécrire l'équation différentielle :

$$\begin{aligned} 0 &= \Big(s(s-1) - l(l+1)\Big)a_0 r^{s-2} + \Big(s(s+1) - l(l+1)\Big)a_1 r^{s-1} \\ &+ \sum_{j=0}^{\infty}\Big[\Big((j+2+s)(j+1+s) - l(l+1)\Big)a_{j+2} + \Big(2E - 1 - 2(j+s)\Big)a_j\Big]r^{j+s} \end{aligned}$$

Puisque cette équation est vraie pour tout r, il faut que les coefficients en avant de r s'annulent. En d'autres termes, on a

$$\begin{cases} \Big(s(s-1) - l(l+1)\Big)a_0 = 0 & (1) \\ \Big(s(s+1) - l(l+1)\Big)a_1 = 0 & (2) \\ \Big((j+2+s)(j+1+s) - l(l+1)\Big)a_{j+2} + \Big(2E - 1 - 2(j+s)\Big)a_j = 0 & (3) \end{cases}$$

d)
Puisque $a_0 \neq 0$, la première équation nous indique que $s = -l$ ou $s = l + 1$. Cependant, encore une fois, il faut que la fonction $v(r)$ soit bornée et donc il faut que la puissance de r soit positive. On choisira donc $s = l + 1$.
La deuxième équation elle nous indique que $a_1 = 0$, car $l \geq 0$.
Finalement, la troisième équation nous indique que

$$a_{j+2} = -\frac{2E - 1 - 2(j+s)}{(j+2+s)(j+1+s) - l(l+1)} a_j = \frac{-2E + 1 + 2(j+l+1)}{(j+l+3)(j+l+2) - l(l+1)} a_j$$

Comme $a_1 = 0$, tous les coefficients impairs seront nuls. On peut donc réécrire la fonction $v(r)$:

$$v(r) = r^s \sum_{i=0}^{\infty} a_{2i} r^{2i} + r^s \sum_{i=0}^{\infty} a_{2i+1} r^{2i+1} = r^s \sum_{i=0}^{\infty} a_{2i} r^{2i} = r^s \sum_{i=0}^{\infty} c_i r^{2i}$$

avec

$$c_{i+1} = \frac{-2E + 3 + 2l + 4i}{4l + 6 + (4l+10)i + 4i^2} c_i$$

qu'on trouve en posant $j = 2i$ dans la définition de a_{j+2} puis en redéfinissant $a_{2j+2} = c_{i+1}$.

e)
Le rayon de convergence est donné par

$$\begin{aligned}
\frac{1}{r_c} &= \lim_{i\to\infty} \left| \frac{c_{i+1}}{c_i} \right| \\
&= \lim_{i\to\infty} \left| \frac{-2E + 3 + 2l + 4i}{4l + 6 + (4l+10)i + 4i^2} \right| \\
&= \lim_{i\to\infty} \left| \frac{4}{(4l+10) + 4i} \right| \\
&= 0
\end{aligned}$$

Le rayon de convergence est donc infini.
Maintenant, si on regarde le comportement asymptotique de la fonction, on ne se concentre que sur les termes pour lesquelles l'indice $i \to \infty$. Ainsi, quand $i \to \infty$,

$$\left| \frac{c_{i+1}}{c_i} \right| \to \frac{4}{(4l+10) + 4i} = \frac{1}{(4l+10)/4 + i} \approx \frac{1}{i}$$

Par conséquent $c_{i+1} \approx c_i / i$, ou encore,

$$c_i \approx \frac{c_{i-1}}{i-1} \approx \frac{c_{i-2}}{(i-1)(i-2)} \approx ... \approx \frac{c_0}{(i-1)!}$$

et

$$v(r) = r^{l+1} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(i-1)!} r^{2i} = r^{l+1} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(i-1)!} r^{2i} r^2 r^{-2} = r^{l+3} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{r^{2(i-1)}}{(i-1)!} = r^{l+3} e^{r^2}$$

ce qui permet de réécrire la fonction $u(r)$

$$u(r) = e^{-r^2/2} v(r) = e^{-r^2/2} r^{l+3} e^{r^2} = e^{r^2/2} r^{l+3}$$

Seulement, cette fonction n'est pas bornée quand $\to \infty$ ce qui veut dire qu'il faut tronquer la somme à une certain moment. En d'autres mots, à partir d'un certain i, les coefficients c_i seront tous nuls. Donc à partir d'un certain i

$$c_{i+1} = 0 \qquad c_i \neq 0 \qquad \Rightarrow \qquad -2E + 3 + 2l + 4i = 0 \qquad \Rightarrow \qquad E = 2i + l + \frac{3}{2} = n + \frac{3}{2}$$

Ce qu'on observe ici c'est que le fait de tronquer la somme nous amène une condition de quantification, puisque l'énergie prend des valeurs discrètes (qui dépendent de i et l).

Exercice 4

Tout d'abord, pour ceux qui le souhaitent, voici comment trouver $R_{n_r,l}(r)$:
À partir des résultats de la partie 1, on peut écrire la fonction $R_{n_r,l}(r)$:

$$\begin{aligned}
R_{n_r,l}(r) &= r^{-1} u_{n_r,l}(r) \\
&= r^{-1} e^{-r^2/2} v_{n_r,l}(r) \\
&= r^{-1} e^{-r^2/2} r^{l+1} \sum_{i=0}^{\infty} c_i(n_r, l) r^{2i} \qquad \text{avec } c_{i+1} = \frac{-2E + 3 + 2l + 4i}{4l + 6 + (4l+10)i + 4i^2} c_i \\
&= e^{-r^2/2} r^l \sum_{i=0}^{\infty} c_i(n_r, l) r^{2i}
\end{aligned}$$

Pour l'instant, les coefficients c_i ne semblent pas dépendre explicitement de n_r, mais seulement de l. Pour remidier à la situation, on se rappelle que $l = n - 2n_r \Leftrightarrow n = l + 2n_r$ et $E = n + 3/2 \Leftrightarrow -2E + 3 = -2n = -2l - 4n_r$ ce qui nous permet de réécrire le coefficient c_{i+1} :

$$c_{i+1} = \frac{-2E + 3 + 2l + 4i}{4l + 6 + (4l+10)i + 4i^2} c_i = \frac{-2l - 4n_r + 2l + 4i}{4(i+1)(l + 3/2 + i)} c_i = \frac{-n_r + i}{(i+1)(l + 3/2 + i)} c_i$$

. Calculons les premiers termes :

$$c_1 = \frac{-n_r}{l + 3/2} c_0$$

$$c_2 = \frac{-n_r + 1}{2(l + 3/2 + 1)} c_1 = \frac{-n_r + 1}{2(l + 3/2 + 1)} \times \frac{-n_r}{l + 3/2} c_0$$

$$c_3 = \frac{-n_r + 2}{3(l + 3/2 + 2)} c_2 = \frac{-n_r + 2}{3(l + 3/2 + 2)} \times \frac{-n_r + 1}{2(l + 3/2 + 1)} \times \frac{-n_r}{l + 3/2} c_0$$

$$\textit{etc.}$$

La fonction $R_{n_r,l}(r)$ peut donc se réécrire ainsi :

$$\begin{aligned}
R_{n_r,l}(r) &= e^{-r^2/2} r^l \, c_0 \Bigg(1 + \frac{-n_r}{l + 3/2} r^2 + \frac{-n_r + 1}{2(l + 3/2 + 1)} \frac{-n_r}{l + 3/2} r^4 + \\
&\qquad \frac{-n_r + 2}{3(l + 3/2 + 2)} \frac{-n_r + 1}{2(l + 3/2 + 1)} \frac{-n_r}{l + 3/2} r^6 + \ldots \Bigg) \\
&= e^{-r^2/2} r^l \, c_0 \, {}_1F_1(-n_r, l + 3/2, r^2) \\
&= e^{-r^2/2} r^l \, c_0 \frac{n_r! \Gamma(l + 3/2)}{\Gamma(n_r + l + 3/2)} L_{n_r}^{l+1/2}(r^2)
\end{aligned}$$

n_r représente le nombre de noeuds de la fonction $R_{n_r,l}$, c'est-à-dire le nombre de fois que la densité de probabilité s'annule.

On peut maintenant normaliser les fonctions :
n=0

$$n = 2n_r + l = 0 \qquad \Leftrightarrow \qquad n_r = 0 \quad \text{et} \quad l = 0$$

La fonction d'onde est donc

$$\psi_{0,0,0}(\vec{r}) = R_{0,0}(r)Y_0^0(\theta,\phi) = e^{-r^2/2}c_0 L_0^{1/2}(r^2)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{1}{2}} = e^{-r^2/2}c_0\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

car $L_0^\alpha(x) = 1$. Pour normaliser la fonction il suffit de trouver la valeur de c_0 telle que l'intégrale de la norme au carrée de la fonction donne 1. Attention, n'oubliez pas qu'on intègre en coordonnée sphériques et qu'il faut donc rajouter le jacobien $r^2 \sin\theta$.

$$\begin{aligned}
1 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{\infty} dr\, r^2 |\psi_{0,0,0}(\vec{r})|^2 \\
&= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \frac{1}{4\pi}\ |c_0|^2 \int_0^{\infty} dr\, r^2 e^{-r^2} \\
&= 4\pi\frac{1}{4\pi}\,|c_0|^2 \int_0^{\infty} dr\, r^2 e^{-r^2} \\
&= |c_0|^2 \int_o^{\infty} \frac{dt}{2\sqrt{t}} t e^{-t} \qquad \text{en posant } t = r^2 \ \Rightarrow\ dt = 2rdr \\
&= \frac{|c_0|^2}{2}\int_o^{\infty} t^{1/2}e^{-t} \\
&= \frac{|c_0|^2}{2}\Gamma(3/2) \\
&= \frac{|c_0|^2}{2}\frac{1}{2}\Gamma(1/2) \\
&= \frac{|c_0|^2}{4}\sqrt{\pi}
\end{aligned}$$

Et donc $|c_0| = \frac{2}{\pi^{1/4}}$ et la fonction d'onde normalisée s'écrit

$$\psi_0(\vec{r}) = \frac{1}{\pi^{3/4}}e^{-r^2/2}$$

Notez qu'en fait il n'est pas nécessaire de trouver la valeur de l'harmonique sphérique Y_0^0 pour normaliser la fonction d'onde. En effet, on sait que les harmoniques, intégrées sur les angles, sont déjà normalisées :

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta\, Y_l^{m*}(\theta,\phi)Y_{l'}^{m'}(\theta,\phi) = \delta_{ll'}\delta mm' \quad \Rightarrow \quad \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta\, |Y_l^m(\theta,\phi)|^2 = 1$$

Ainsi, pour tous les nombres quantiques n_r, l et m, normaliser $\psi_{n_r,l,m}$ revient à simplement normaliser la fonction radiale. C'est-à-dire qu'il suffit de trouver le c_0 tel que

$$\int_0^{\infty} dr\, r^2 |R_{n_r,l}|^2 = 1.$$

n=1

$$n = 2n_r + l = 1 \qquad \Leftrightarrow \qquad n_r = 0 \quad \text{et} \quad l = 1$$

La fonction d'onde est donc

$$\psi_{0,1,m}(\vec{r}) = R_{0,1}(r)Y_1^m(\theta,\phi) = e^{-r^2/2}rc_0\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{3(1-m)!}{2(1+m)!}}P_{1,m}(cos\theta)e^{im\phi}$$

avec

$$P_{1,m}(x) = \frac{(-1)^{m+1}}{2}(1-x^2)^{m/2}(\theta)\frac{d^{1+m}}{dx^{1+m}}(x^2-1)$$

Puisque les harmoniques sphériques sont déjà normalisées, on ne s'occupe que de la partie radiale et on a donc

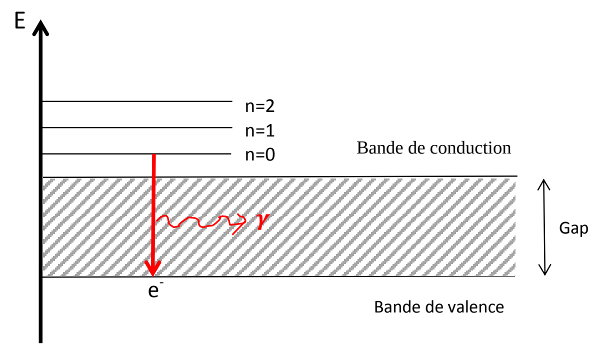
$$\begin{aligned}
1 &= \int dr\, r^2 |R_{0,1}|^2 \\
&= \int_0^\infty dr\, r^2 |c_0|^2 e^{-r^2} r^2 \\
&= |c_0|^2 \int_0^\infty dr\, r^4 e^{-r^2} \\
&= |c_0|^2 \int_o^\infty \frac{dt}{2\sqrt{t}} t^2 e^{-t} \qquad \text{en posant } t = r^2 \;\Rightarrow\; dt = 2rdr \\
&= \frac{|c_0|^2}{2} \int_o^\infty t^{3/2} e^{-t} \\
&= \frac{|c_0|^2}{2} \Gamma(5/2) \\
&= \frac{|c_0|^2}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2} \Gamma(1/2) \\
&= \frac{3|c_0|^2}{8} \sqrt{\pi}
\end{aligned}$$

Et donc $|c_0| = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}\pi^{1/4}}$ et la fonction d'onde normalisée s'écrit

$$\psi_{0,1,m}(\vec{r}) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^{3/4}} e^{-r^2/2} r \sqrt{\frac{(1-m)!}{(1_m)!}} P_{1,m}(\cos\theta) e^{im\phi}$$

Exercice 5

Un électron ne peut prendre comme valeur d'énergie, que celles comprises dans une certaine bande. La dernière bande complètement remplie est la bande de valence. Celle-ci est pleine d'électrons, mais ne contribue pas au phénomène de conduction. La bande permise d'énergies suivante est la bande de conduction. C'est elle qui permet aux électrons de circuler. Entre les deux bandes, il y a une bande interdite dénommée gap (voir la figure). Cette bande est inexistante dans les métaux conducteurs.



Puisque les électrons sont soumis à un potentiel harmonique, les énergies admissibles sont $E_n = \hbar\omega(n + 3/2)$ et en particulier, l'énergie fondamentale est

$$E_0 = \frac{3}{2}\hbar\omega = \frac{3}{2}4meV = 6meV$$

L'énergie minimale qu'aura un photon émis par un électron passant de l'état de conduction le plus bas à l'état de valence le plus élevé sera donc :

$$E_{min} = E_0 + E_{gap} = 6meV + 1.42eV = 6 \times 10^-3eV + 1.42eV = 1.426eV$$

On peut calculer sa longueur d'onde :

$$\begin{aligned}
E_\gamma = 1.426\,eV = h\nu \quad &\Leftrightarrow \quad \nu = \frac{1.426\,eV}{h} \\
&\Leftrightarrow \quad \nu = \frac{1.426 \times 1.60217653 \times 10^{-19}\,J}{6,62606957 \times 10^{-34} J.s} \\
&\Leftrightarrow \quad \nu = 3.448 \times 10^{14}\,Hz \\
&\Leftrightarrow \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{299\,792\,458\,m/s}{3.448 \times 10^{14}\,Hz} \\
&\Leftrightarrow \quad \lambda = 869\,nm
\end{aligned}$$

ce qui se situe dans l'infrarouge..