

**Titre :** LPQ3 : Confinement d'une particule et quantification de l'énergie

**Présentée par :** Izia Meyre--Baqué

**Rapport écrit par :** Lucie Sallé

**Correcteur :** Jean Hare

**Date :** 1<sup>er</sup> mars 2021

Bibliographie		
Titre	Auteurs	Éditeur

Niveau choisi pour la leçon : CPGE

Pré-requis :

- Inégalité de Heisenberg
- Densité de probabilité de présence
- Equation de Schrodinger stationnaire
- Mécanique : état libre / état lié
- Particule quantique libre

## Plan détaillé

### Introduction

Nous avons vu que l'énergie de cette particule pouvait prendre un continuum de valeurs et avons établis les fonctions d'ondes correspondantes qui sont des ondes planes progressives harmoniques. Cette étude est incomplète car nous sommes encore incapables de décrire la situation où une particule se retrouve en interaction avec un système physique donc un potentiel. Par exemple c'est le cas d'un électron soumis au potentiel du noyau au sein d'un atome ou bien des électrons de conduction confinées dans un échantillon de conducteur.

Définition de confinement : une particule est dite confinée lorsqu'elle est astreinte à se déplacer dans une région finie de l'espace sous l'effet d'un potentiel (par opposition à une particule libre).

# 1. Approche quantique du confinement

## 1.1 Energie de confinement

Considérons une particule confinée dans un cube de côté  $a$ . Pour chaque direction de l'espace on peut

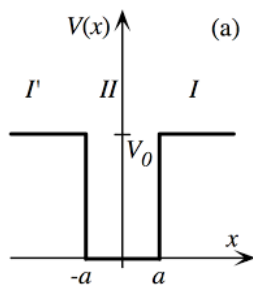
écrire la relation de Heisenberg :  $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ . Appliquons cette relation pour la direction  $x$  : on met en évidence une énergie cinétique minimale de confinement pour la particule. Cette énergie porte le nom d'énergie de confinement car sa présence est entièrement due au fait que la particule soit confinée. Cette énergie est d'autant plus élevée que la distance sur laquelle la particule est confinée est faible.

ODG : Electron dans un atome :  $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$  et  $a = 10^{-10} \text{ m}$  alors  $E_{\text{min}} = 10^{-18} \text{ J}$  soit  $7 \text{ eV}$  : ordre de grandeur mis en jeu dans les transformations chimiques.

Pour mettre en évidence les autres effets sur le confinement sur les énergies de la particule il faut commencer par poser le problème et établir le potentiel auquel elle est soumise.

## 1.2 Modélisation du potentiel de confinement

Pour beaucoup de problèmes physiques, approximer le potentiel à un potentiel constant par morceaux va être une bonne modélisation du problème : lorsque le potentiel varie rapidement à l'échelle de la longueur d'onde de De Broglie le modèle du potentiel discontinu va décrire correctement le phénomène. C'est pourquoi nous allons prendre comme potentiel :



Prendre  $a/2$

Dans un tel potentiel, l'évolution de la fonction d'onde d'une particule quantique est régie par

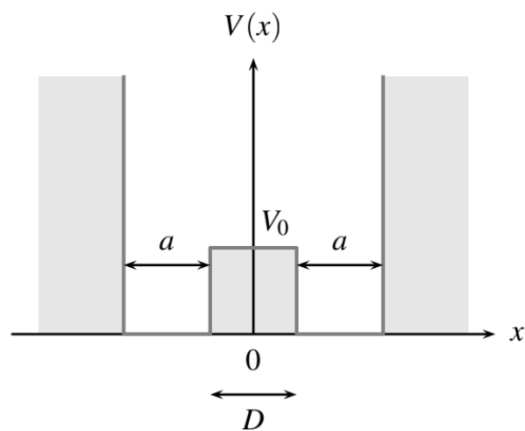
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t},$$

l'équation de Schrödinger :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-i\chi(t)} \varphi(\mathbf{r}), \quad \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi + V(\mathbf{r}) \varphi = E \varphi \right] \quad (\text{à 1D}).$$

Trouvons les fonctions d'ondes solutions et les énergies associées lorsqu'on place une particule quantique dans ce potentiel.

Remarque : L'étude d'un potentiel simple comme celui d'un puit va pouvoir nous amener à expliquer la stabilité d'édifices plus complexes comme l'ion  $\text{H}_2^+$  dans lequel une particule comme l'électron va être soumise au potentiel de deux protons. SLIDE : le potentiel se met sous cette forme et en fait dans ce modèle le potentiel coulombien auquel est soumis le proton est simplifié en un potentiel constant par morceaux. C'est un modèle simplifié mais qui permet d'expliquer la stabilité de cet édifice que la mécanique classique est incapable d'expliquer. Tout ça pour mettre en évidence l'intérêt de savoir résoudre le problème d'un puit qu'on peut ensuite appliquer à des systèmes physiques comme les molécules. On reviendra rapidement en fin de leçon sur cet édifice.



## 2. Puits de potentiel fini : quantification de l'énergie

### 2.1 Etats liés symétriques stationnaires

**Rappel :** La résolution de l'équation Schrodinger est conséquente et calculatoire on va donc choisir de travailler seulement sur un type d'état qui sont les états liés (c'est ceux qui nous intéressent car on étudie le mouvement d'une particule confinée dans une région finie de l'espace)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + V(x) \varphi(x) = E \varphi(x)$$
. Lorsqu'on transforme  $x$  en  $-x$  l'équation se transforme ainsi : écrire l'équation avec  $-x$  : Les deux fonctions d'ondes propres sont associées à la même valeur d'énergie : la symétrie du potentiel entraîne celle des états propres. On peut donc construire par combinaison linéaire de ces deux états des états symétriques et antisymétriques solution de l'équation de S :  $\varphi_S(x)$  et  $\varphi_A(x)$ .

### 2.2 Recherche des fonctions d'ondes propres symétriques

Comme on s'intéresse à une solution symétrique donc une fonction d'onde spatiale paire on peut réduire l'étude au domaine  $[0, \infty[$ .

**Etape 1 :** Les équations de Schrodinger dans les domaines II et I se mettent sous la forme :

- Région II : potentiel nul dans le puit :  $\varphi'' + (2m/\hbar^2)E\varphi = 0$
- Région I : potentiel  $V_0$  :  $\varphi'' - (2m/\hbar^2)(V_0 - E)\varphi = 0$

On va introduire quelques notations : on pose  $k = (2m/\hbar^2)^{1/2}$  et  $q = ((2m/\hbar^2)(V_0 - E))^{1/2}$

Les équations se réécrivent :

- Région II:  $\varphi'' + k^2\varphi = 0$
- Région I :  $\varphi'' - q^2\varphi = 0$

On connaît les solutions d'une équation différentielle d'ordre 2 :

- Région II :  $\varphi_{S\_II}(x) = A_2 \cos(kx)$  car on étudie les solutions symétriques
- Région I :  $\varphi_{S\_I}(x) = A_1 \exp(qx) + B_1 \exp(-qx)$  (comme la fonction d'onde ne peut pas diverger dans  $x$  tend vers l'infini cela impose que  $A_1 = 0$ )

**Etape 2 :** conditions aux limites : la justification n'est pas au programme de CPGE : regarder sujet 2005 questions B21 ou alors Aslangul p 524

Lorsque le potentiel présente des discontinuités d'amplitude finie il faut imposer la continuité de la fonction d'onde mais aussi la continuité de sa dérivée en ce point.

- $\varphi S_{II}(a/2-) = \varphi S_{II}(a/2+) \rightarrow A_2 \cos(ka/2) = B_1 \exp(-qa/2)$
- $\varphi S'_{II}(a/2-) = \varphi S'_{II}(a/2+) \rightarrow -A_2 k \sin(ka/2) = -q B_1 \exp(-qa/2)$

La solution  $B_1 = A_2 = 0$  est inintéressante (il ne se passe rien) donc la seule solution possible est :

- $k \sin(ka/2) = q \cos(ka/2) \rightarrow \tan(ka/2) = q/k \rightarrow qa/2 = ka/2 \tan(ka/2)$

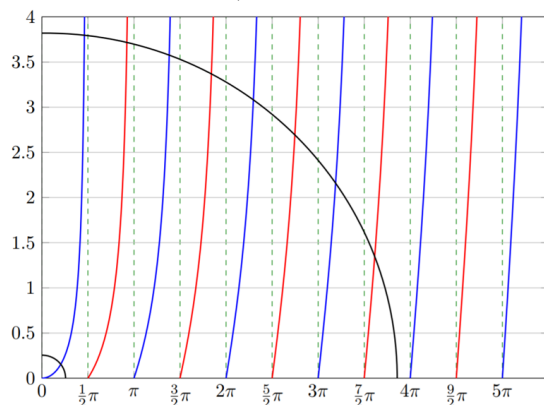
Comme  $q$  et  $k$  dépendent tous les deux de l'énergie  $E$ , il vient que cette équation ne peut être satisfaite que pour certaines valeurs de  $E$  : le fait d'avoir imposé des conditions aux limites donc d'imposer à la fonction propre d'être bornée entraîne la quantification de l'énergie ! Une résolution directe n'étant pas possible on va faire une résolution numérique de cette équation.

### 2.3 résolution numérique et niveaux d'énergie

L'équation  $qa/2 = ka/2 \tan(ka/2)$  admet deux paramètres  $q$  et  $k$  non indépendants : on va chercher à exprimer cette équation en fonction d'un seul paramètre.

Notations :  $u = ka/2$  et  $v = qa/2$  d'où  $v = \tan(u)$ .

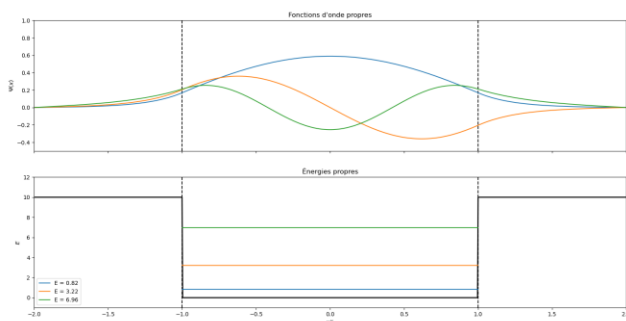
Il nous faut une deuxième équation reliant  $u$  et  $v$  :  $u^2 + v^2 = a^2/4 * (k^2 + q^2) = a^2/4 * (2mV_0/\hbar^2)$  d'où  $v = (mV_0 a^2/2\hbar^2 - u^2)^{1/2}$  : équation de cercle. Finalement l'équation à résoudre se met sous la forme :  $(mV_0 a^2/2\hbar^2 - u^2)^{1/2} = \tan(u)$ . Graphiquement, on trace les courbes correspondantes aux deux côtés de l'équation : les solutions correspondent à l'intersection des deux courbes. (en ordonnée on a  $v$  et en abscisse on a  $u$ )



Sur ce graphique : en bleu sont les solutions paires et en rouge ce sont les solutions impaires que nous n'avons pas étudiées. On peut remarquer une alternance des solutions paires et impaires lorsqu'on augmente  $u$ . On déduit des valeurs discrètes de  $u$  solutions du problème qu'on note  $u_n$  et donc de  $k$  qu'on note  $kn$ .

Le spectre énergétique est  $E = \hbar^2 kn^2/2m$ , où  $n$  est un nombre quantique permettant de repérer chaque niveau (du niveau 1 jusqu'à l'infini) : on trouve bien que les énergies sont quantifiées.

Programme python qui permet de visualiser les solutions :



On peut choisir la largeur du puit et la hauteur du puit. On a vu que le nombre de solutions augmente quand la largeur du puit augmente et quand sa hauteur augmente : on peut l'illustrer avec ce programme.

Pour calculer les états propres il nous manque les constantes  $B_1$  et  $A_2$  qu'on pourrait déterminer numériquement avec la condition de normalisation : c'est comme ça qu'on a tracé les fonctions d'ondes propres du programme.

- Une limite intéressante à explorer est celle du puit infini. Quand  $V_0$  tend vers l'infini,  $q$  tend vers l'infini donc  $\tan(ka/2)$  tend vers l'infini : c'est vrai pour  $ka/2 = n\pi/2$  d'où  $k = n\pi/a$ . Pour le puit infini on est capable de donner des solutions analytiques de l'énergie de la forme  $E = n^2\pi^2\hbar^2/2ma^2$ .

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(n\pi \frac{x}{a}\right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

## 2.4 Profondeur de pénétration

On remarque que les fonctions d'ondes propres décrivent comme prévu des exponentielles décroissantes dans les zones  $x > a/2$  et  $x < a/2$  : la particule a donc une probabilité de présence non nulle dans ces zones. C'est un comportement purement quantique car on sait qu'en mécanique classique une particule ne peut pas se trouver en dehors du puit de potentiel.

On peut définir la distance caractéristique de pénétration de la particule dans ces régions  $\delta = 1/q = \hbar/(2m(V_0-E))^{1/2}$

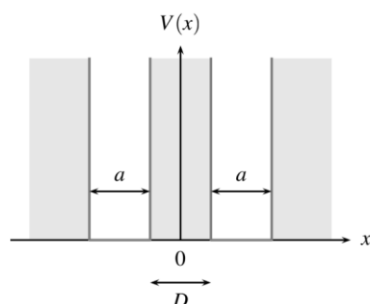
Remarque : La profondeur augmente quand l'énergie de la particule augmente

Si on revient à l'expression générale de la fonction d'onde  $\psi(x,t) = B_1 \exp(-qx) \exp(-iEt/\hbar)$  : ce ne sont pas des ondes planes progressives mais plutôt des ondes évanescentes. Cet effet est analogue à l'effet de peau pour les conducteurs !

# 3. Double puits : stabilisation de la molécule $H_2^+$

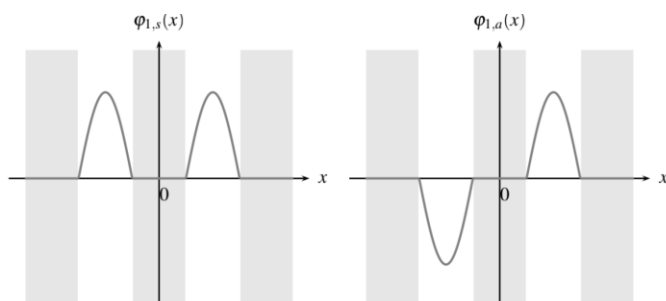
## 3.1 double puits infini

Rappel : un électron est soumis au potentiel de deux protons. Avant de coupler les deux potentiels des protons prenons les très éloignés : on sent physiquement que l'électron est soit dans le puit de potentiel d'un proton soit de l'autre. C'est cette situation physique que représente le potentiel suivant constitué de deux puits infinis :



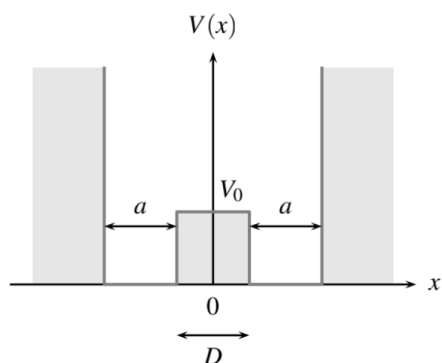
La résolution de ce problème en termes de fonctions propres et d'énergie propres nous l'avons déjà : il suffit de prendre les fonctions d'ondes propres des deux puits pris séparément : les états stationnaires d'une particule quantique comme l'électron est la réunion des états stationnaires de chaque puit. De plus, on a pris soin dans cette leçon de souligner l'importance de résoudre le problème en utilisant la symétrie du potentiel qui nous a amené à trouver des solutions symétriques

et antisymétrique : c'est ainsi que pour le niveau fondamental on peut représenter les fonctions d'ondes symétriques et antisymétriques par combinaison linéaire des fonctions propres de chaque puits :



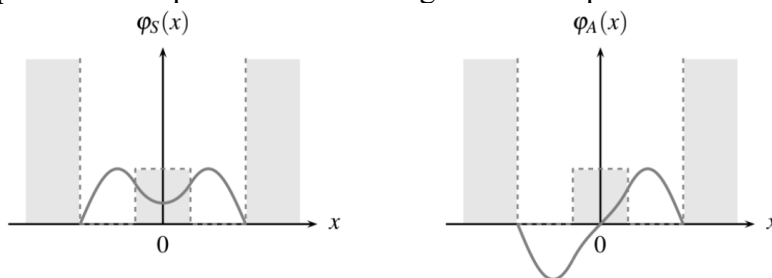
La barrière de potentiel séparant les deux puits étant infinie, la particule reste piégée près d'un proton mais ne peut pas se balader de l'un à l'autre ce qui n'explique pas encore la stabilité de l'édifice H<sub>2</sub>. Concernant les niveaux en énergie les systèmes sont isolés, chaque système a un spectre en énergie défini par celui du puit infini : les niveaux sont donc doublement dégénérés.

### 3.2 Etats stationnaires du système couplé

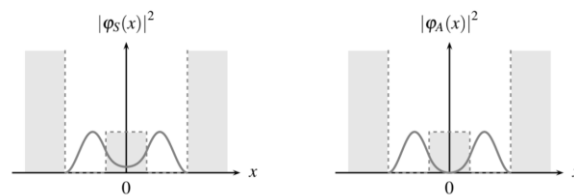


Physiquement, abaisser le potentiel à une valeur finie de  $V_0$  correspond à la situation où on approche les deux protons de la molécule : les potentiels coulombiens auquel est soumis l'électron vont commencer à se chevaucher : on approxime la forme du potentiel résultant à celui d'un potentiel constant par morceaux.

Dans la partie précédente, nous avons justement pu constater que pour un état stationnaire lié dans un puit de potentiel infini, l'existence d'une onde évanesccente dans la partie classiquement interdite du puit : cette situation peut être transposée dans notre étude. En effet, lorsqu'on résout exactement comme on a pu le faire l'équation de Schrodinger dans chaque zone on arrive à des fonctions d'ondes



de la forme :



Donc une probabilité de présence de la forme : . La présence d'une onde évanescence permet à l'électron d'avoir une probabilité de présence non nulle dans la barrière donc de potentiellement la franchir pour attendre le deuxième puit : c'est ce qu'on appelle l'effet Tunnel. Ce qui est important de sentir c'est que la présence du couplage a pour effet sur la particule d'induire un confinement dans une zone plus large de l'espace et donc comme nous l'avons vu en début de leçon en manipulant l'inégalité de Heisenberg, nous nous attendons à un abaissement des niveaux en énergie.

Autre effet sur les niveaux en énergie : les états symétriques et antisymétriques ne sont plus associés à la même valeur en énergie comme pour les puits séparés : il y a donc levée de dégénérescence. Pour en venir à la propriété intéressante qu'on veut expliquer : la stabilité de l'édifice  $H_2^+$ , l'existence de cette levée de dégénérescence met en évidence l'existence d'un état symétrique de plus basse énergie qui réalise cette stabilisation : c'est l'état fondamental électronique de l'ion moléculaire.

## Conclusion

Pour conclure, au cours de cette leçon nous avons pu saisir tous les effets du confinement sur les fonctions d'ondes et les niveaux en énergie des particules confinées. Ces particules possèdent une énergie minimale et des niveaux dégénérés ce qui sont des effets purement quantiques. Tous les outils développés dans l'étude générale du puit de potentiel fini nous a permis d'aller jusqu'à expliquer la stabilité de la molécule diatomique  $H_2^+$  dont nous pourrions continuer l'étude plus amplement en nous penchant sur l'évolution temporelle de la fonction d'onde qui nous permettrait d'avoir une idée de comment l'électron bouge au sein de la molécule.

## Questions posées par l'enseignant (avec réponses)

(l'étudiant liste les questions posées, ainsi que les réponses données par l'enseignant. Si certaines réponses manquent, l'enseignant pourra compléter le document)

- Pour une particule libre, solutions forcément ondes planes ? équation de Schrödinger stationnaire pour une particule libre ? est-ce que cette équation a des solutions qui ne sont pas des ondes planes ? si on prend des coordonnées sphériques, on va trouver des ondes sphériques ?
- Etat lié, valeur moyenne de l'impulsion nulle, est-ce que c'est vrai en mécanique quantique ? oui, comment on pourrait le montrer ? on l'a implicitement utilisé en partie 1.1, ??
- Particule quantique ne peut pas être au repos. Si on imagine qu'on impose des CAL périodiques, est-ce qu'on a forcément une énergie de confinement ?
- Peut-on avoir une fonction d'onde constante dans un tore ?
- Approximation du potentiel constant par morceaux ? Si on a 2 discontinuités, les solutions vont pas dépendre de la forme du potentiel entre les 2 discontinuités ?
- Est-ce que la résolution du problème est complète si on donne que les solutions stationnaires ? lien avec la remarque dans la conclusion ? on n'a pas toutes les solutions, mais cela permet de trouver les énergies. On peut étudier la dynamique si on considère des constantes qui dépendent du temps. Qu'est-ce qui justifie la séparation des variables ? on peut toujours chercher des solutions sous certaines formes, mais la solution générale restera une combinaison linéaire de solutions qui sont planes (on peut retomber sur des sphériques). Pour la solution de Schrödinger dépendant du temps, la solution générale est combinaison linéaire des solutions stationnaires
- Etat libre/lié en mécanique classique ? les états qui ont une énergie supérieure à une barrière de potentiel, que se passe-t-il ? quelle est la différence entre particule libre et état libre ? si la particule a une énergie plus grande, somme d'exponentielles complexes, et pas de quantification de l'énergie. La quantification ne dépend pas seulement des conditions aux limites, mais aussi au fait qu'elle est astreinte à se déplacer sur une région finie de l'espace (cosinus et sinus). On obtient des fonctions normalisables
- Est-ce que la fonction d'onde peut être infinie ? non, on ne peut pas avoir de densité de probabilité infinie. On peut écrire une fonction d'onde qui tend vers l'infini mais elle est normalisable
- Refaire le raisonnement qui permet de chercher des états d'une parité donnée ? qu'est-ce qui permet de chercher des états de parité déterminée ? transformation  $x$  en  $-x$ . on a deux fonctions propres associées à la même énergie, on prend une combinaison linéaire ensuite. Comme l'espace des énergies est de dimension 1, on doit avoir soit un état pair, soit un état impair, on ne peut pas avoir les deux en même temps, et c'est cet argument qui permet de dire qu'on construit états pairs et impairs. Comment on a des états pairs ou impairs ? toute fonction est décomposable en CL pair et impair. Comme le hamiltonien commute avec l'opérateur parité, on peut le trouver avec le raisonnement de commutation. On a un nombre d'équations qui est supérieur au nombre de degré de liberté.
- Que se passe-t-il si on prend un potentiel qui n'est pas symétrique ? est-ce qu'on peut trouver des solutions facilement ? ce sont les mêmes solutions, même énergie ? Pourquoi ce sont les mêmes solutions ?



- Il existe toujours une solution ? oui, une solution paire tout le temps. Lorsque le rayon du cercle tend vers 0, soit on abaisse la largeur, soit on rend la barrière infiniment fine. L'énergie augmente dans ces cas là, et la fonction d'onde devient de plus en plus plate, ce qui est contradictoire.
- Est-ce que on retrouve forcément un état lié pour les puits de potentiel quelconque ? si on réduit  $a$ , dans un puits asymétrique, on ne peut pas avoir de raccordement. On peut avoir que des états impairs, donc on peut ne pas avoir des états liés
- Résolution  $H_2^+$  : énergie de ionisation ? la dernière slide est fausse, un état est plus bas que  $E_{1\text{infini}}$  et l'autre plus haute

## Commentaires lors de la correction de la leçon

(l'étudiant note les commentaires relatifs au contenu de la leçon : niveau, sujets abordés, enchaînement, réponses aux questions, etc. **L'enseignant** relit, et rectifie si besoin)

- **On a les conditions aux limites au raccordement et les conditions aux limites à l'infini qui jouent un rôle important**
- Analogie de l'onde évanescente qui n'est pas l'effet de peau : ce qui est commun c'est la décroissance, et la différence est qu'on induit des courants qui sont dissipés par effet Joule, mais on a propagation aussi dans le milieu. Dans le cas quantique, l'onde évanescente est purement réelle, on n'a pas de phase, (on a une densité de probabilité de présence nulle ?) Le vrai analogue est quand on a une interface entre deux diélectriques avec un angle d'incidence supérieur à l'angle critique de réflexion totale, on n'a pas de transport d'énergie et de densité de probabilité.
- Bien de parler de la profondeur de pénétration, mais dans le cas de la limite infinie, la profondeur de pénétration est de plus en plus faible, c'est ce qu'on postule dans ce cas. On a aussi la valeur de la fonction d'onde qui tend vers 0, au point de raccordement
- Effet tunnel à mettre en prérequis
- L'approche de  $H_2^+$  : parler des puits semi-infini puis rapprocher, ce n'est pas des puits infinis, et quand on approche, on a des probabilités non nulles de transmission tunnel. Il ne faut pas considérer des puits infinis : il faudrait considérer deux puits indépendants séparés qu'on rapproche, on se retrouve avec une barrière plus faible, donc effet tunnel possible, ondes évanescentes possibles.
- Il faut considérer l'énergie potentielle en plus de l'énergie cinétique dans le dernier cas. La distance entre les deux puits doit jouer un rôle aussi. (voir poly appendice)<sup>2</sup>

## Partie réservée au correcteur

**Avis général sur la leçon (plan, contenu, etc.) :**

**Notions fondamentales à aborder, secondaires, délicates :**

**Expériences possibles (en particulier pour l'agrégation docteur) :**

**Bibliographie conseillée :**