Chapitre V

Résolution de Schrödinger

Puits de potentiel infini

Mécanique Quantique
2021-2022 – Semestre 5 – JUNIA ISEN Lille

David Mele
david.mele@junia.com

Rappel du chapitre précédent

Equation générale de Schrödinger dépendante du temps

$$\boldsymbol{i}\hbar\frac{\boldsymbol{\partial}}{\boldsymbol{\partial t}}\boldsymbol{\Psi} = -\frac{\hbar^2}{\boldsymbol{2m}}\Delta\boldsymbol{\Psi} + \boldsymbol{V\Psi}$$

Equation de Schrödinger indépendante du temps

$$E\psi(r) = \hat{H}\psi(r)$$

solutions stationnaires du problème

$\psi(r)$=?

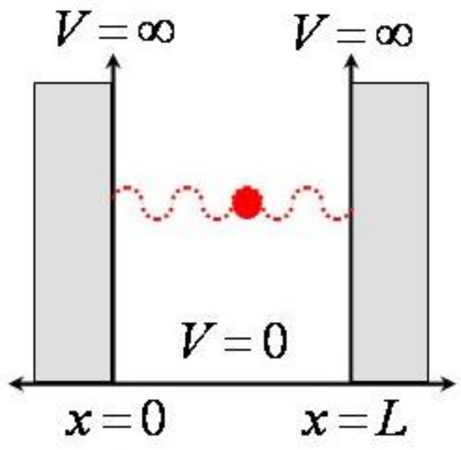
L'état complet s'obtient en ajoutant le facteur de phase temporel :

$$\Psi(r,t) = \psi(r)\exp\left(-\frac{iE}{\hbar}t\right)$$

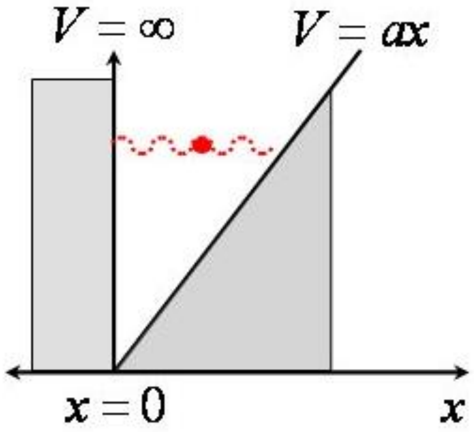
V.1 Puits de potentiel

Problèmes exactement solubles

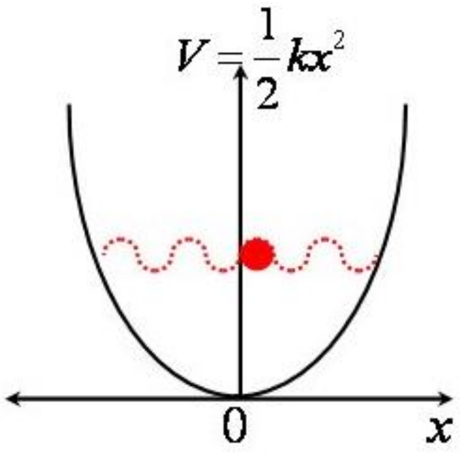
- Particule dans une boîte (1D, nD)
  - Modèle de polyènes.
  - Mouvements de translation.
- Oscillateur harmonique (1D,nD)
  - Vibrations moléculaires
- Rotateur rigide
  - Rotations moléculaires
- Atome hydrogénoïde



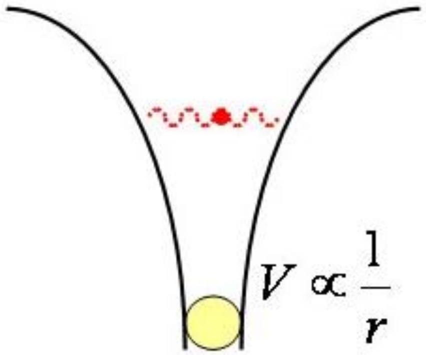
Particle in a box



Triangular Potential Well



Harmonic Oscillator



Coulomb Potential
by nucleus in an atom

V.1 Puits de potentiel

Si on regarde dans la seule direction x entre 2 charges de mêmes signes

Classiquement

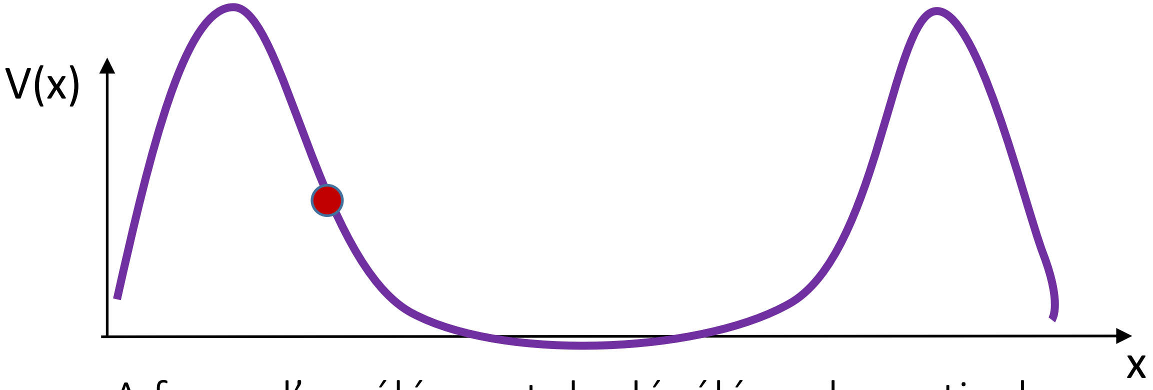
Soumis à aucun potentiel, la particule est libre

Voir TD3

Si la particule est chargée (électron par ex), et qu'une charge est placée dans son voisinage alors la particule subira une force liée à ce potentiel et son mouvement sera affecté.

$$\vec{E} = -\overrightarrow{grad}V$$

Si je trace le potentiel de ces deux charges en fonction de x alors:



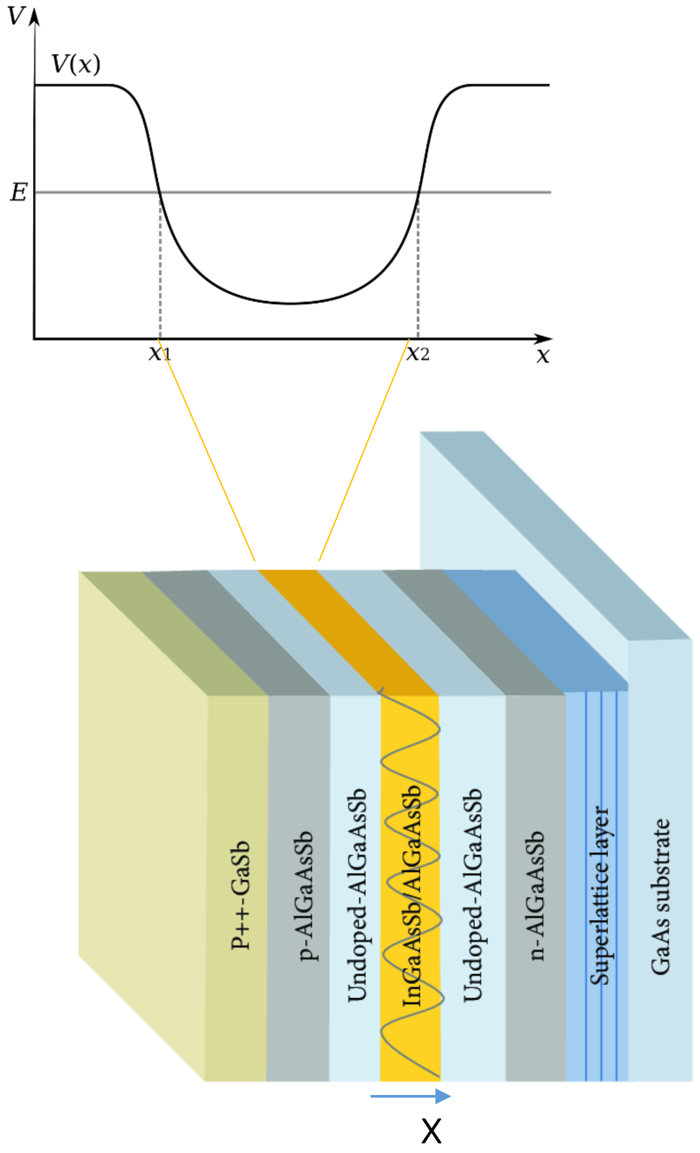
A force d'accélérer et de décélérer, la particule perd de l'énergie (sous forme de rayonnement) et devrait se stabiliser à l'endroit où le potentielle est le plus bas

Concrètement, ça ressemble à quoi un puits?…

Quantiquement

Un puits quantique est une zone de l'espace dans laquelle le potentiel ressenti par une particule quantique atteint un minimum.

- Orbite stable d'un électron autour de son noyau
- Electron au sein d'une liaison moléculaire
- Un puits de potentiel peut aussi être un conducteur délimité par deux matériaux isolants au sein duquel un électron est libre de se déplacer



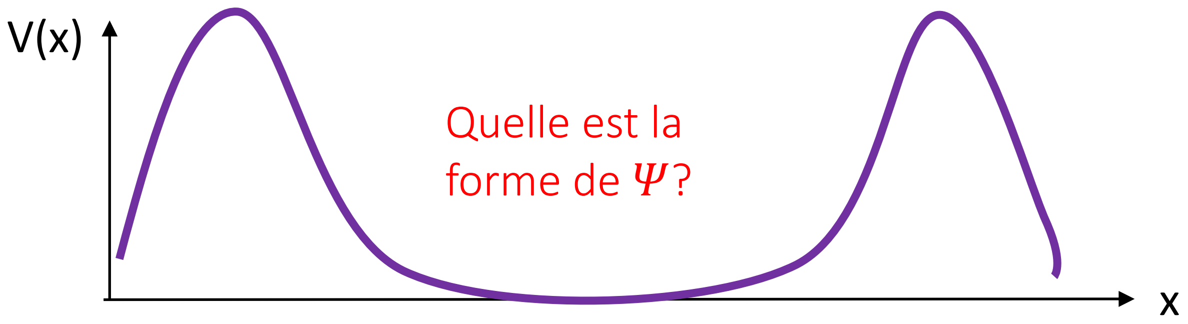
Toute l'électronique repose sur comment les électrons se comportent dans ces « sandwichs » de matériaux (hétérostructure de semi-conducteurs)

Voir module de physique des composants au semestre 6

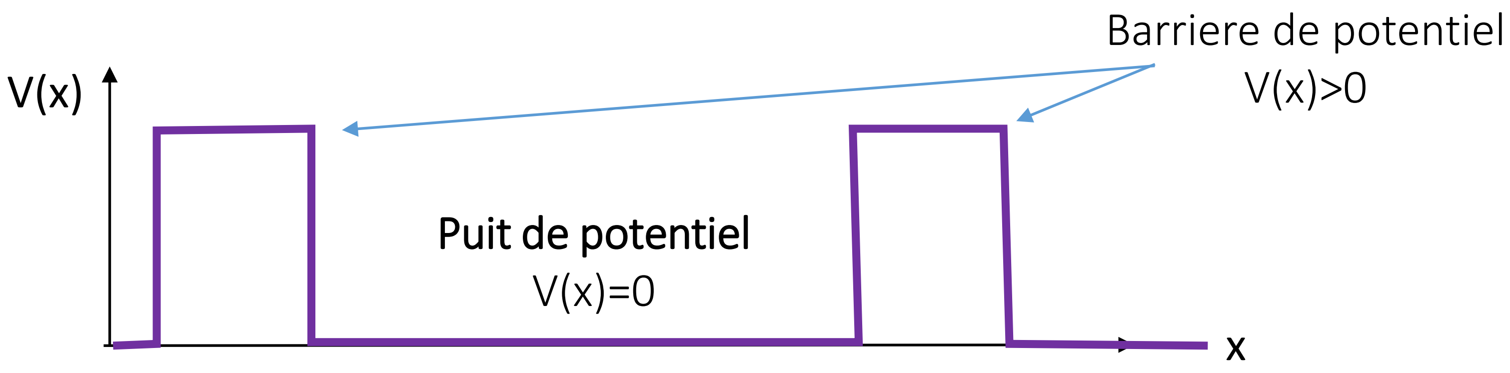
V.1 Puits de potentiel

Quantiquement

Particule quantique soumis à deux potentiels

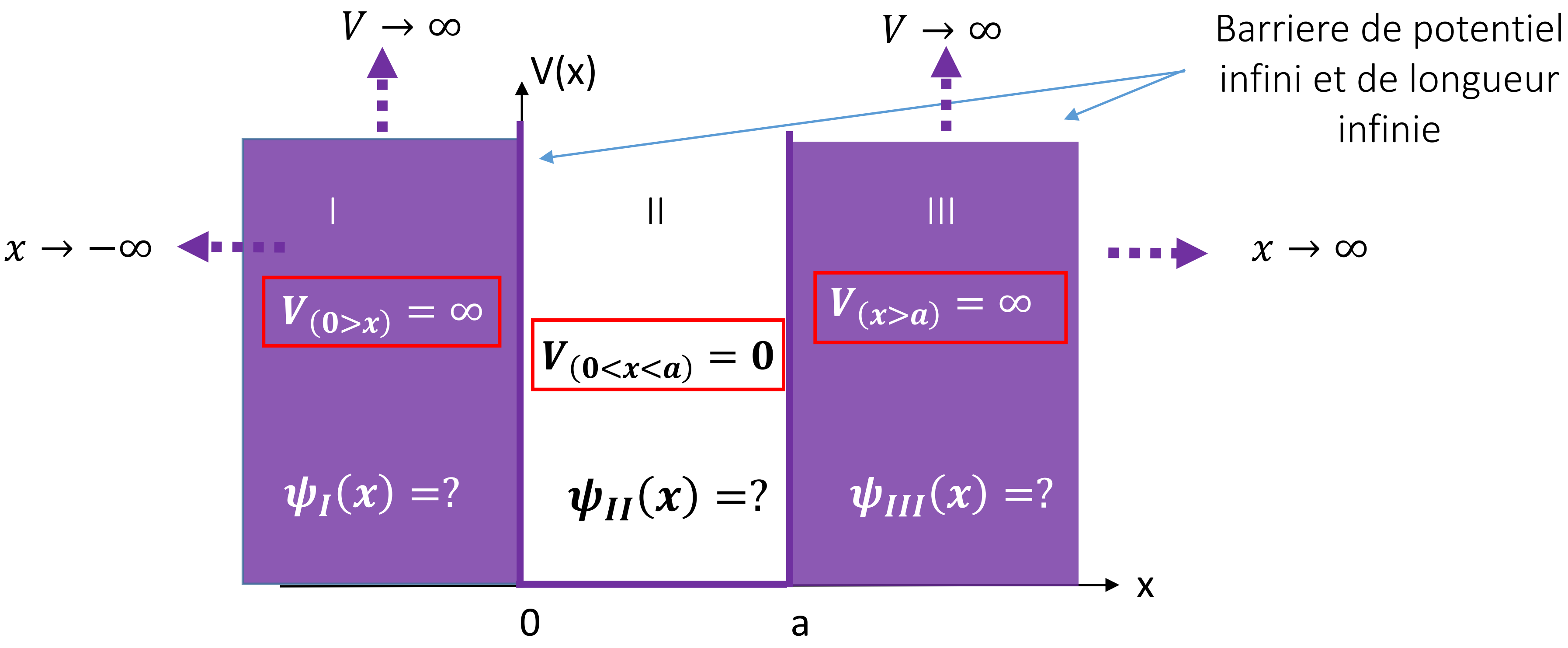


Pour résoudre Ψ on peut simplifier le problème et chercher les états stationnaires $\psi(x)$



V.2 Puits de potentiel infini

A – Equation de Schrödinger indépendant du temps dans un puits de potentiel infini 1D

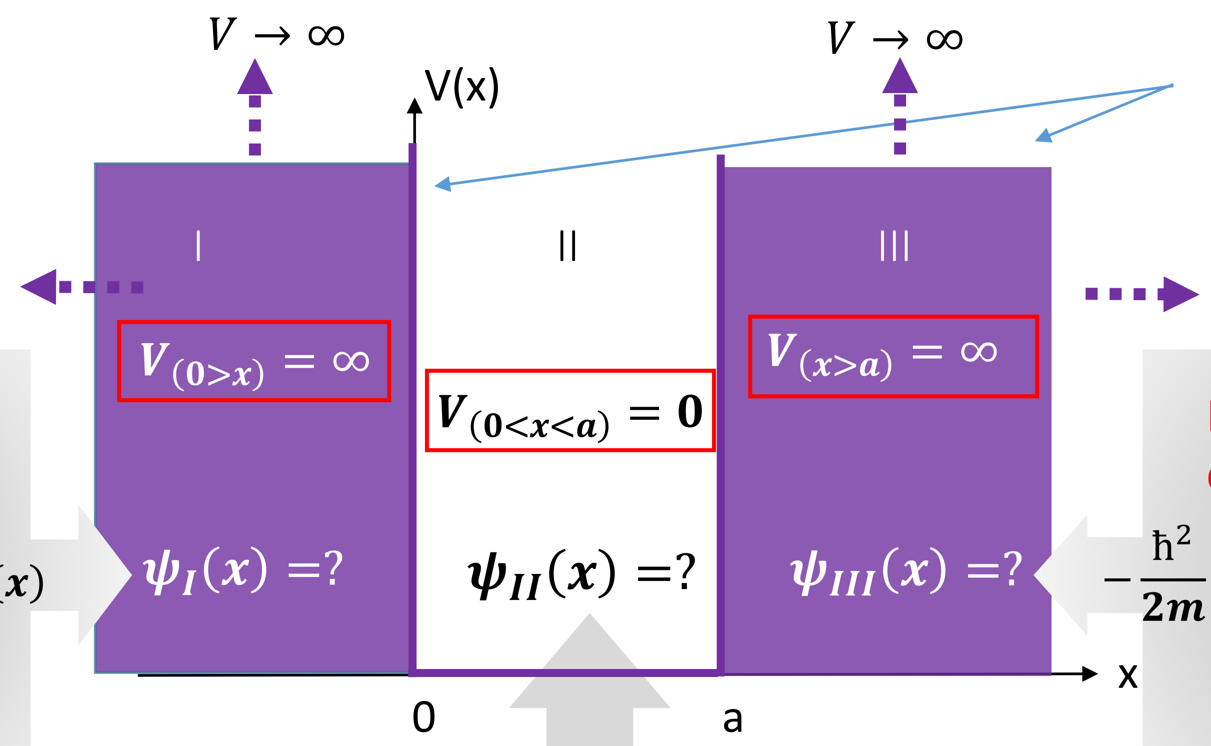


Pour déterminer les fonctions d'ondes stationnaire $\psi(x)$ dans les différentes régions de notre problème il faut résoudre l'équation Schrödinger indépendante du temps dans chacune de ces régions:

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

V.2 Puits de potentiel infini

A – Equation de Schrödinger indépendant du temps dans un puits de potentiel infini 1D



La particule ne peut pas exister dans la région $x < 0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi_I(x) + \infty\, \psi_I(x) = E\psi_I(x)$$

Ici $\psi_{x<0}(x) = 0$

La particule ne peut pas exister dans la région $x > a$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi_{III}(x) + \infty\, \psi_{III}(x) = E\psi_{III}(x)$$

Ici $\psi_{x>a}(x) = 0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) + 0\, \psi(x) = E\psi(x)$$

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

Equa diff. du 2nd degré

Voir TD4

V.2 Puits de potentiel infini

B – Solutions stationnaires 1D

Dans le puits pour tout $\boldsymbol{x} \in \; \mathbf{0} < \boldsymbol{x} < \boldsymbol{a}$ il faut résoudre l'équation différentielle

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

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x)$$

Ici $\frac{2mE}{\hbar^2}$ est une constante, je peux la renommer comme je veux mais on verra plus tard pourquoi je décide de la noter k^2

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) = -k^2\psi(x)$$

Pour résoudre cette équation soit:

Je résous $\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) + k^2\psi(x) = 0$

- Équation caractéristique
- Signe du discriminant
- Je pose la ou les solutions générales
- Conditions aux limites

Méthode qu'on utilisera en TD4 et 5 et au chapitre VI

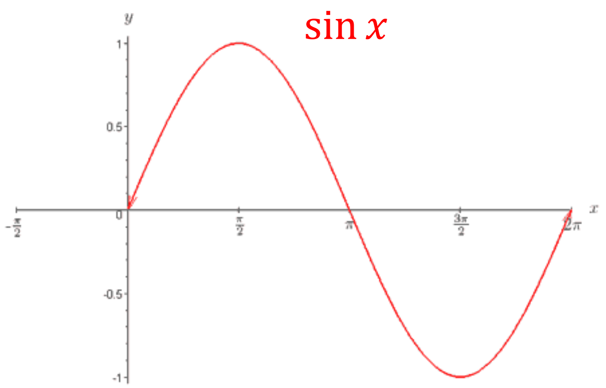
V.2 Puits de potentiel infini

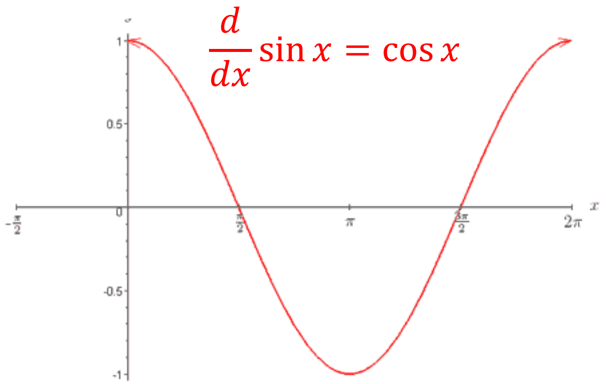
B – Solutions stationnaires 1D

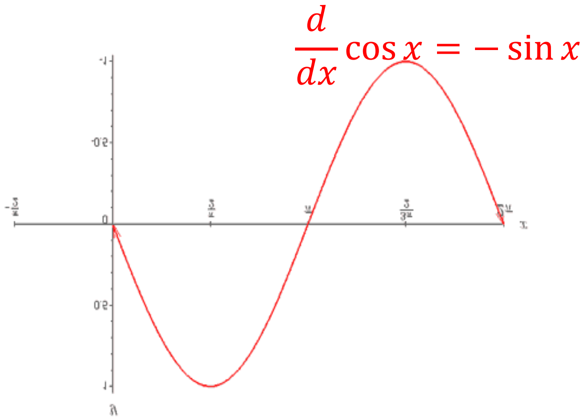
Soit je peux aussi chercher quelle fonction est égale à moins sa dérivée seconde ?

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) = -k^2\psi(x)$$

- Prenons la fonction $y = \sin x$
- Dérivons $y = \sin x$ une première fois
- Dérivons une deuxième fois







$$\frac{d^2}{dx^2}\sin x = -\sin x$$

V.2 Puits de potentiel infini

B – Solutions stationnaires 1D

Soit je peux aussi chercher quelle fonction est égale à moins sa dérivée seconde ?

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) = -k^2\psi(x)$$

- De même si je prends $\psi = \sin(kx)$ ➡ $\frac{\partial}{\partial x}\psi = k\cos(kx)$ ➡ $\boxed{\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi = -k^2\sin(kx)}$

Je retombe bien sur l'équation que je cherchais à résoudre

De même j'aurais pu montrer que $\cos(kx)$ est une solution de notre problème vu que $\frac{\partial^2}{\partial x^2}\cos(kx) = -k^2\cos(kx)$ mais les conditions aux limites de notre problème vont nous montrer que cette solution n'est pas acceptable.

Donc $\psi(x) = \sin(kx)$ est bien une solution de mon équation différentielle dans le puits de potentiel

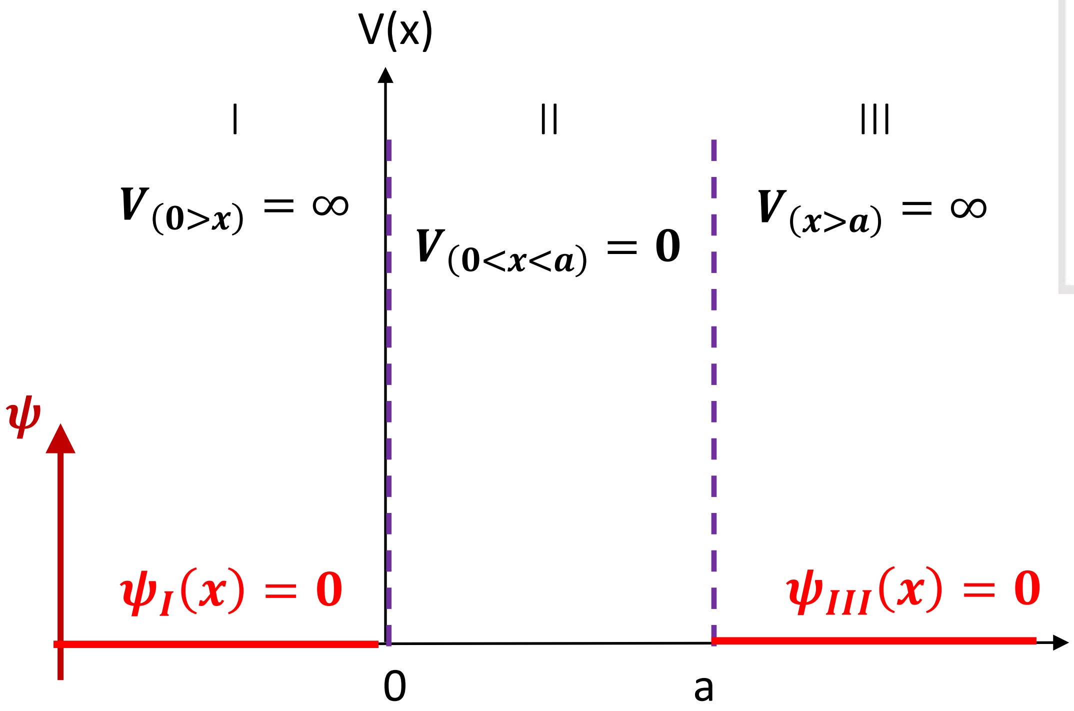
avec $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

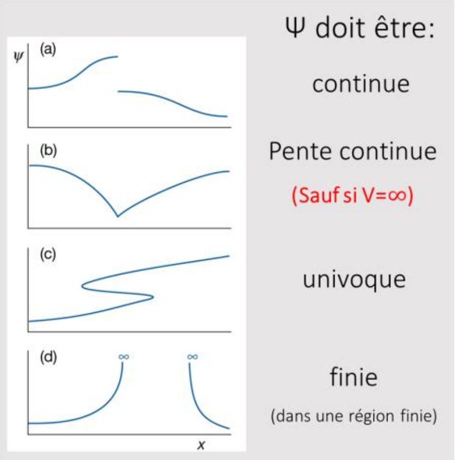
$$\boxed{\psi(x) = \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right)}$$

V.2 Puits de potentiel infini

B – Solutions stationnaires 1D

Imposons maintenant les conditions limites de notre problème





On a vu que la particule ne peut exister à l'extérieur d'un puits de potentiel infini

$$\psi_I = \psi_{III} = 0$$

On a vu au chapitre IV que la fonction d'onde doit être une fonction continue.

Donc la fonction d'onde dans le puits doit avoir ses extrémités égales à 0.

Les conditions aux limites imposent donc:

- Quand $\boldsymbol{x = 0}$

$$\psi(0) = sin\ (k\ 0)$$

$$\psi(0) = 0$$

- Quand $\boldsymbol{x = a}$

$$\psi(a) = sin\ (k\ a)$$

$$\boxed{0 = sin\ (ka)}$$

Pour quelles valeurs de ka a-t-on $sin\ (ka) = 0$??

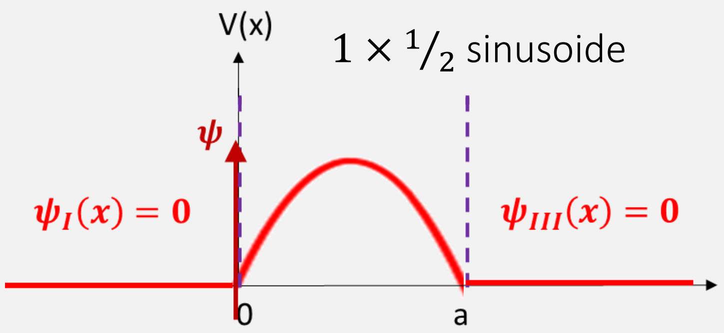
V.2 Puits de potentiel infini

B – Solutions stationnaires 1D

Pour quelles valeurs de ka a-t-on $\sin(ka) = 0$?

Si $ka = \pi$

alors $\psi_1(x) = \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$

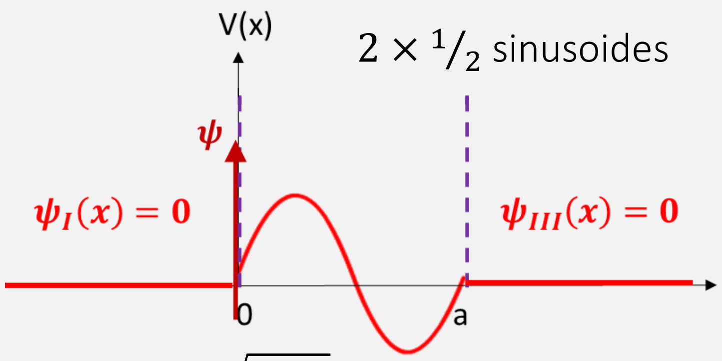


Donc: $\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a = \pi$

$$E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

Si $ka = 2\pi$

alors $\psi_2(x) = \sin\left(2\frac{\pi}{a}x\right)$

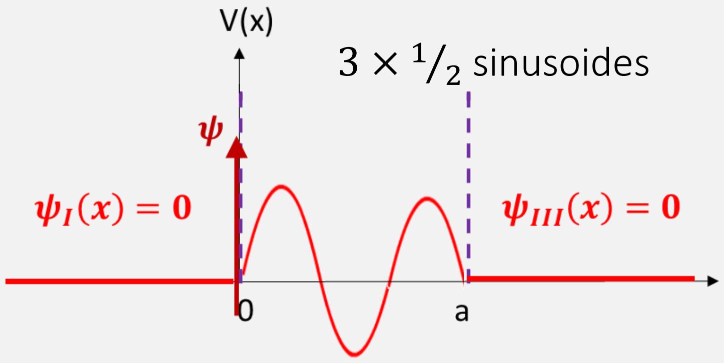


Donc: $\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a = 2\pi$

$$E_2 = \frac{4\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

Si $ka = 3\pi$

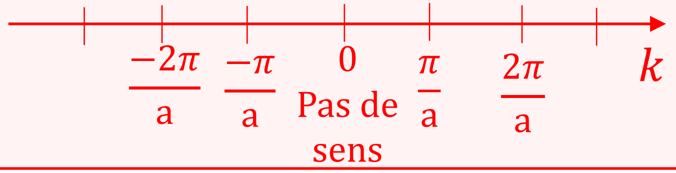
alors $\psi_3(x) = \sin\left(3\frac{\pi}{a}x\right)$



Donc: $\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a = 3\pi$

$$E_3 = \frac{9\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

Seules certaines fonctions d'ondes sont autorisées, celles pour des valeurs discrètes du vecteur d'onde k



A chaque fonction d'onde correspond une énergie qui ne peut prendre qu'une certaine valeur **quantifiée**!

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

V.2 Puits de potentiel infini

B – Solutions stationnaires 1D

Normalisation

Un des postulats de la fonction d'onde est que $\boldsymbol{\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x)|^2 dx = 1}$

(la probabilité de trouver la particule sur l'espace entier ne peut être inférieure ou supérieure à 1)

Pour que ce soit vrai dans le puits il faut que:

$$\int_0^a |\varphi(x)|^2 dx = \int_0^a \left|\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\right|^2 dx = 1$$

Sachant que $\int_0^a \left|\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\right|^2 dx = \frac{a}{2}$

$$\sin^2(ax) = \frac{1-\cos(2ax)}{2}$$

So:

$$\int \sin^2(ax)dx = \int \frac{1-\cos(2ax)}{2} dx$$

$$\int \sin^2(ax)dx = \frac{1}{2}\int dx - \frac{1}{2}\int \cos(2ax)dx$$

$$\int \sin^2(ax)dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4a}\int \cos(2ax)d(2ax)$$

$$\int \sin^2(ax)dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4a}\sin(2ax) + C$$

Il faut renormaliser la solution en lui ajoutant un coefficient

$$\boldsymbol{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\, sin\left(n\frac{\pi}{a}x\right) = \sqrt{\frac{2}{a}}\, sin\left(\frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar}x\right)}$$

V.2 Puits de potentiel infini

B – Solutions stationnaires 1D

Vérifions notre solution pour 0<x<a

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\, sin\left(n\frac{\pi}{a}x\right)$$

Solutions stationnaires

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

Equation de Schrödinger indépendante du temps

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\sqrt{\frac{2}{a}}\, sin\left(n\frac{\pi}{a}x\right)} + \underbrace{\cancel{V(x)}}_{=0}\sqrt{\frac{2}{a}}\, sin\left(n\frac{\pi}{a}x\right) = E_n\sqrt{\frac{2}{a}}\, sin\left(n\frac{\pi}{a}x\right)$$

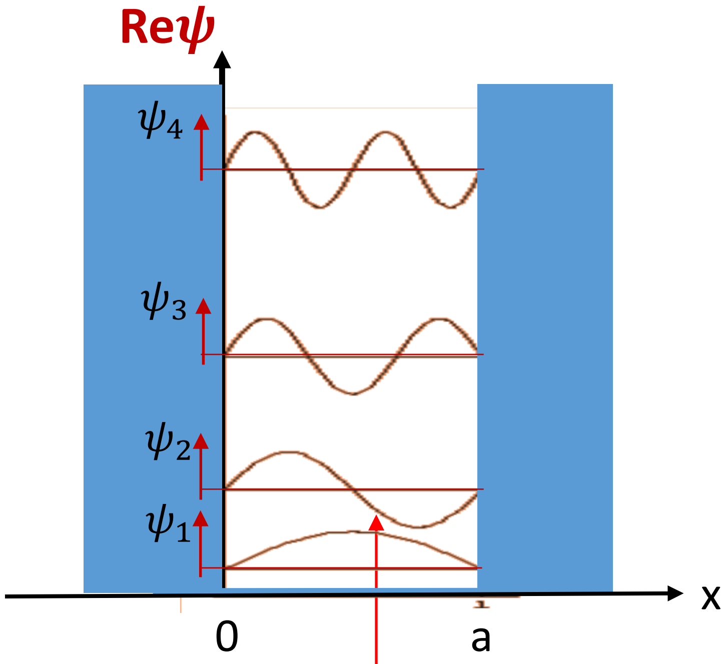
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(-n^2\frac{\pi^2}{a^2}\cancel{\sqrt{\frac{2}{a}}\, sin\left(n\frac{\pi}{a}x\right)}\right) = E_n\cancel{\sqrt{\frac{2}{a}}\, sin\left(n\frac{\pi}{a}x\right)}$$

$$\frac{(n\hbar\pi)^2}{2ma^2} = E_n$$

On retrouve bien les valeurs propres d'énergie avec n = 1, 2, 3..

V.2 Puits de potentiel infini

B – Solutions stationnaires 1D



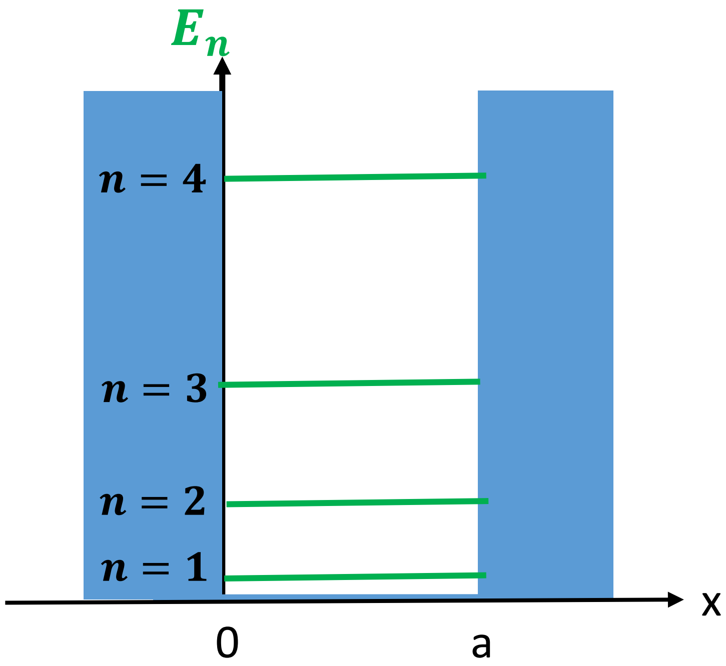
$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\, sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\, x\right)$$

ou

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\, sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right)$$

avec $n = 1,2,3 \ldots$

Solutions stationnaires de l'eq. de Schrödinger

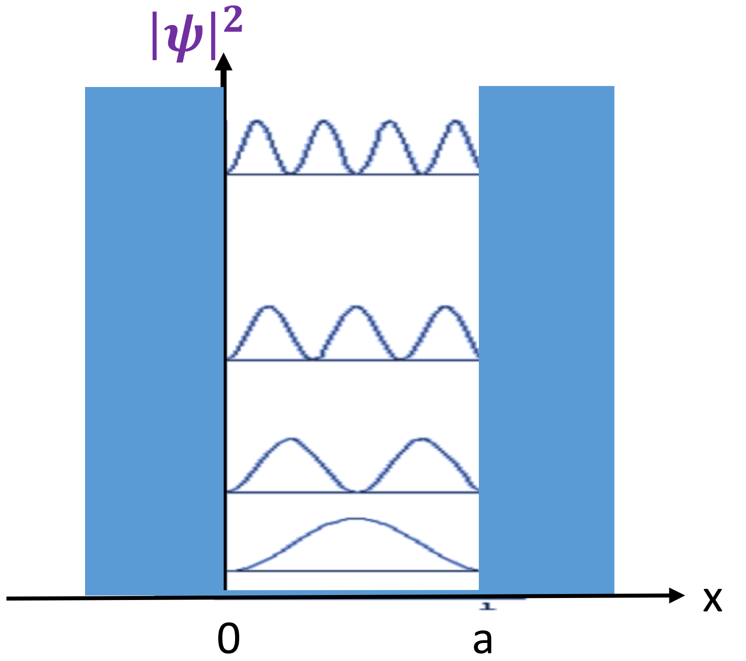


avec $E_n = \frac{(n\hbar\pi)^2}{2ma^2} = n^2 E_1$

les valeurs propres de $\hat{H}$

→ Quantification de l'énergie

La particule de plus basse énergie possède une énergie cinétique ≠0

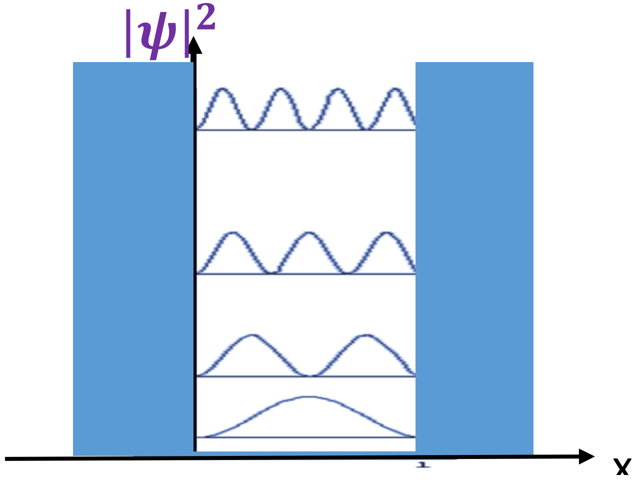


Il existe des endroits où la probabilités de trouver la particule est nulle!

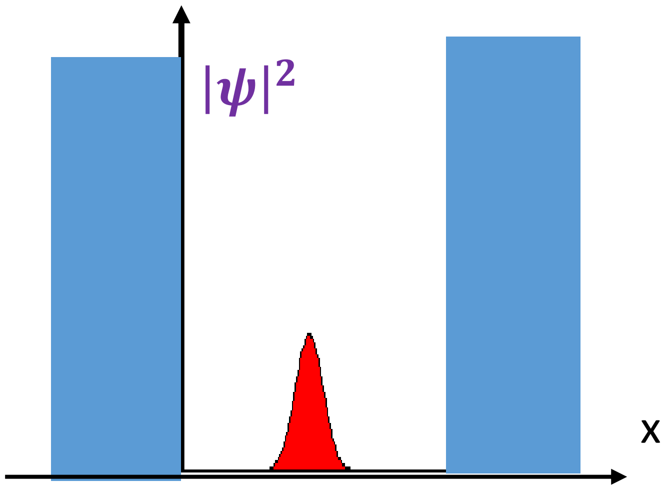
$$P_n(x) = |\psi_n(x)|^2 = \frac{2}{a} sin^2\left(\frac{n\pi}{a} x\right)$$

V.2 Puits de potentiel infini

C – Solutions générales 1D



Solutions stationnaires de l'eq. de Schrödinger



Solutions générales (non stationnaires) de l'eq. de Schrödinger

Principe de superposition:

Si $\boldsymbol{\psi_1(x)}, \boldsymbol{\psi_2(x)}, \boldsymbol{\psi_3(x)}, \ldots\ \boldsymbol{\psi_n(x)}$ sont solutions de l'eq. de Schrödinger alors le principe de superposition nous dit qu'une combinaison linéaire de toute ces solutions est aussi solution de l'équation de Schrödinger de sorte que :

$$\psi(x) = C_1\psi_1(x) + C_2\psi_2(x) + C_3\psi_3(x) \ldots + C_n\psi_n(x)$$

$$\boldsymbol{\psi}(x) = \sum \boldsymbol{C_n\psi_n(x)}$$

Evolution temporelle

En raison de la linéarité de l'eq. de Schrödinger on a peut trouver la forme générale dépendante du temps de la fonction d'onde en multipliant par le terme d'évolution temporelle

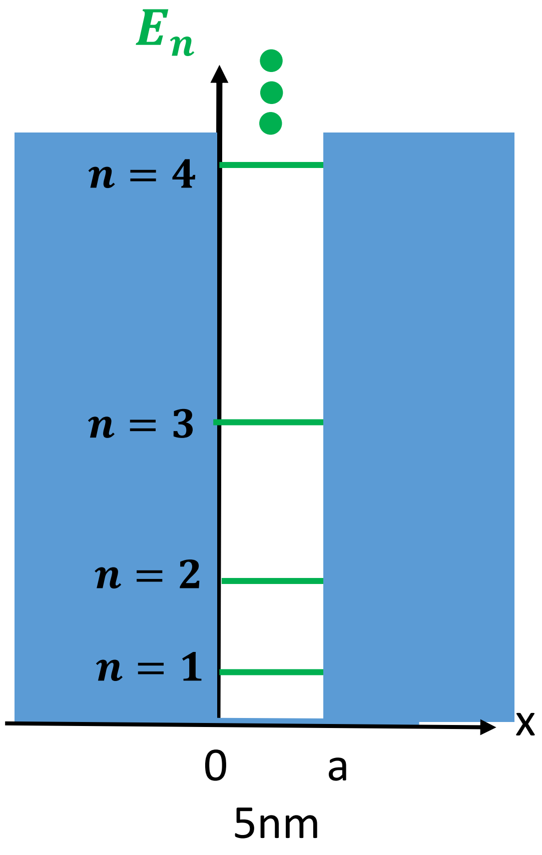
$$\boldsymbol{\psi}(x,t) = \sum \boldsymbol{C_n\psi_n(x)} \,.\, e^{-i\left(\frac{E}{\hbar}\right)t}$$

V.2 Puits de potentiel infini

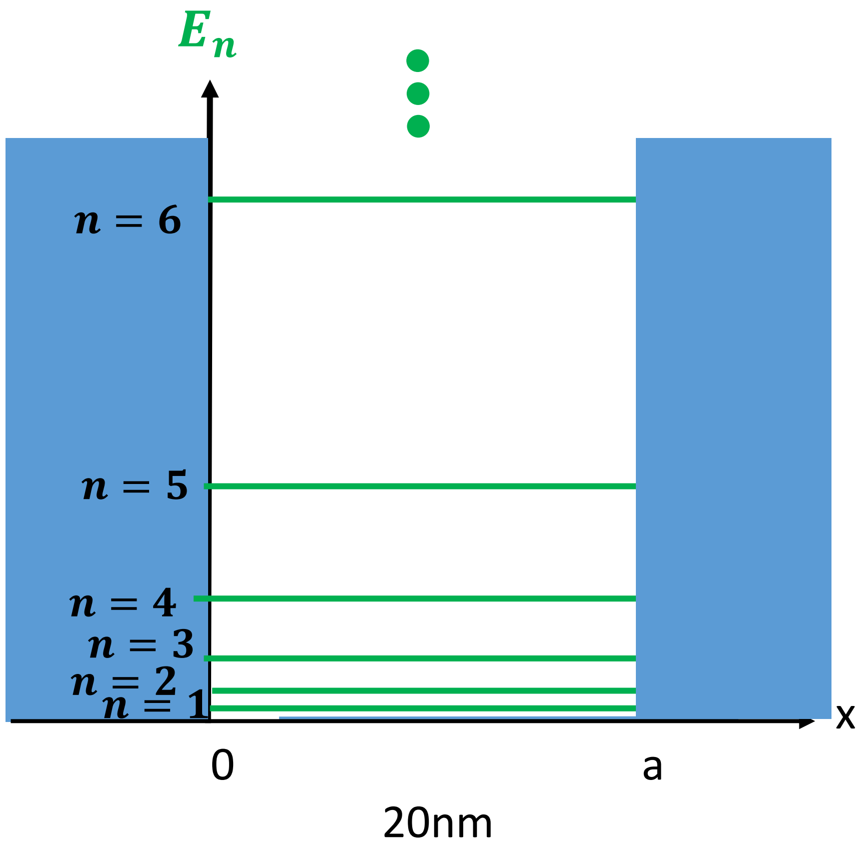
D – De quantique à macroscopique

$$E_n = \frac{(n\hbar\pi)^2}{2ma^2}$$

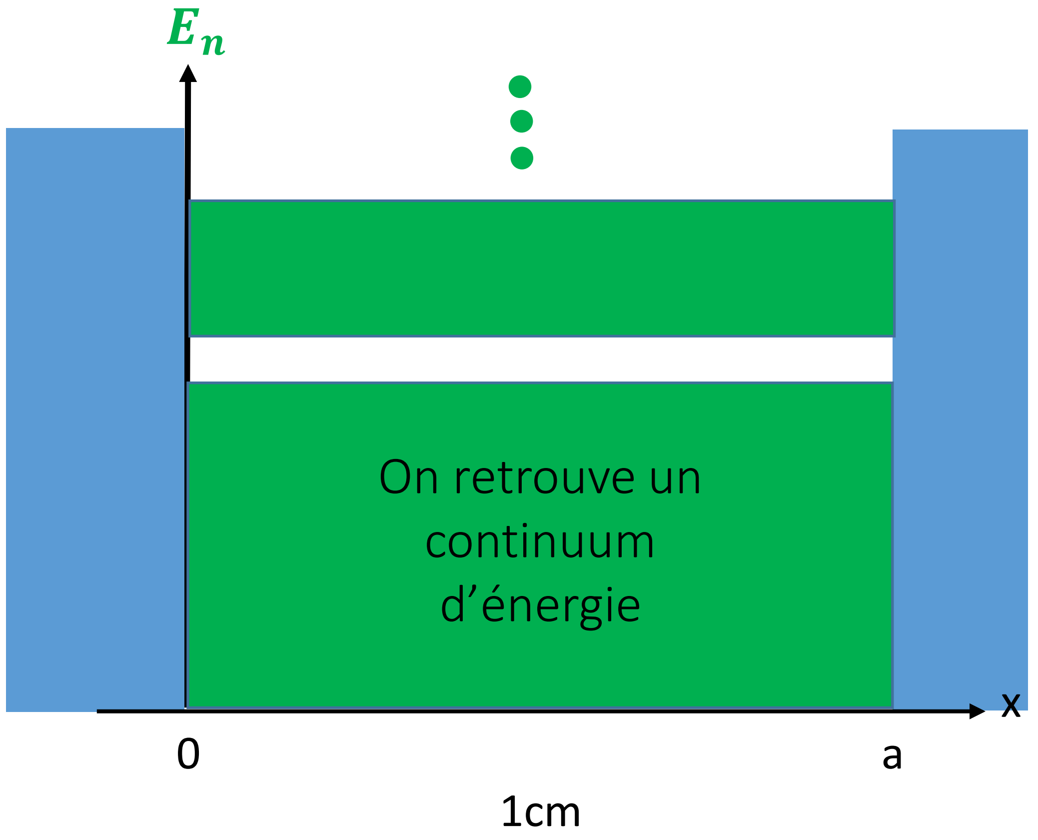
Que se passe t'il si on fait varier la taille de la boite?



Ex: Electron dans un quantum dot (boite de qqs atomes de large)



Electron dans une longue chaine de molécule



Electron dans un cristal/métal/semiconducteur…
→ Structure de bande

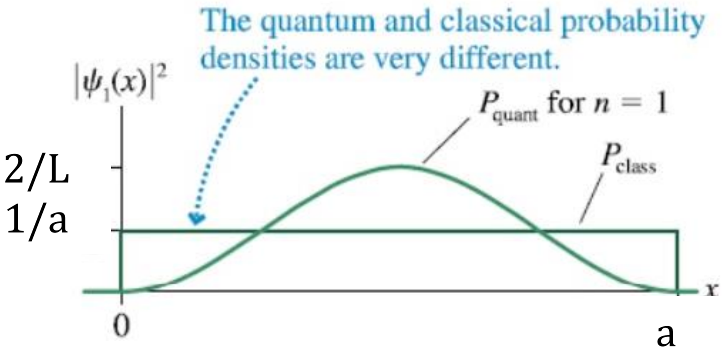
http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/divers/qboite.html

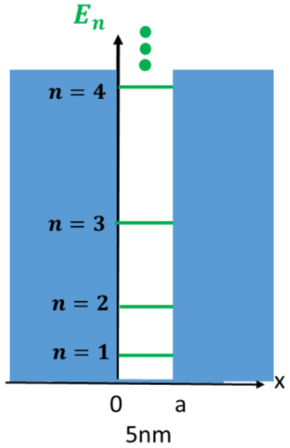
V.2 Puits de potentiel infini

D – De quantique à macroscopique

QUANTIQUE

$$P_{quant}(x) = \frac{2}{a}\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$



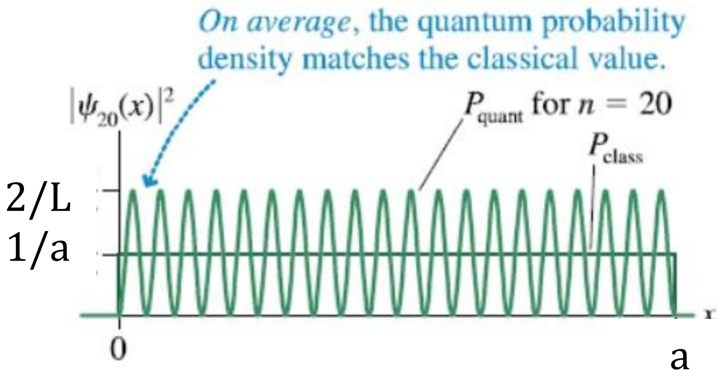


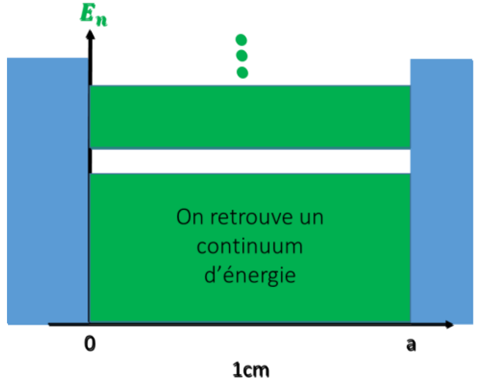
Quand les longueurs d’onde deviennent petites par rapport à la taille de la boite. La probabilité de trouver l’électron tend à devenir la même partout et l’électron se recomporte de manière classique

→ Principe de correspondance

CLASSIQUE

$$P_{class}(x) = 1/a$$





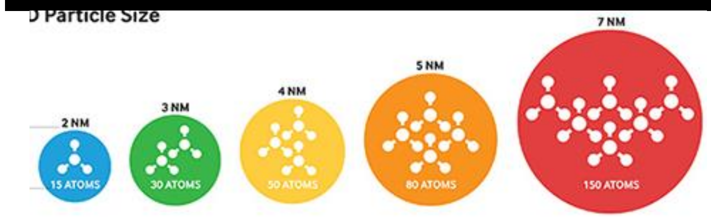
http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/divers/qboite.html

V.2 Puits de potentiel infini

E – Applications

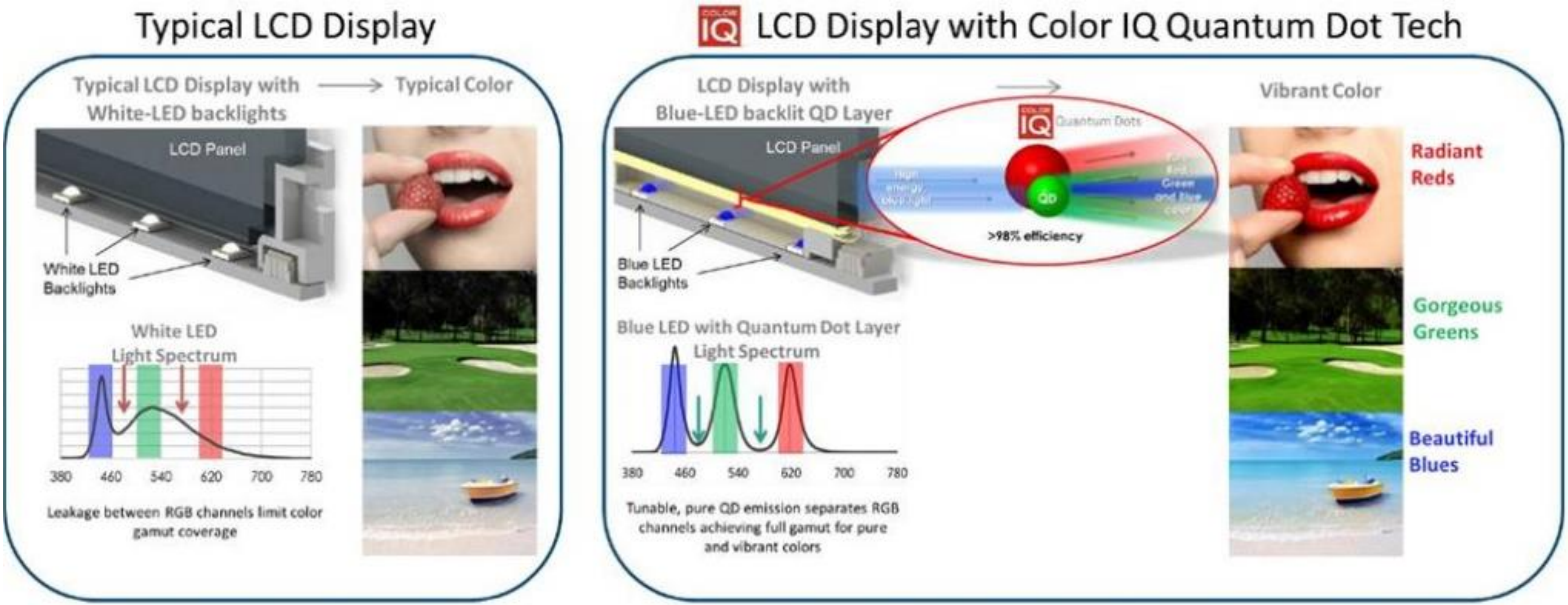
Ecran à Quantum Dot

Taille des nanoparticules de CdS/ZnS



V.2 Puits de potentiel infini

E – Applications

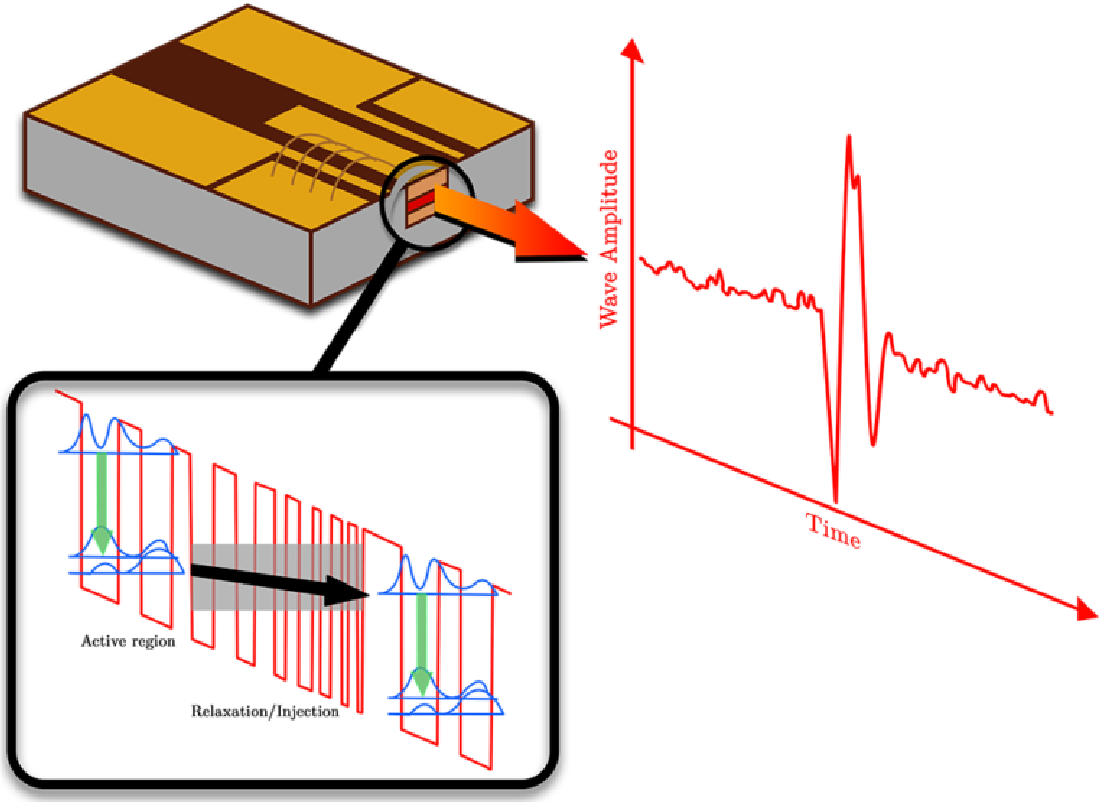


V.2 Puits de potentiel infini

E – Applications

En fait, toute l'électronique moderne repose sur comment arranger différents puits de potentiel pour que les électrons se comportent comme on le souhaite.

Laser à cascade quantique

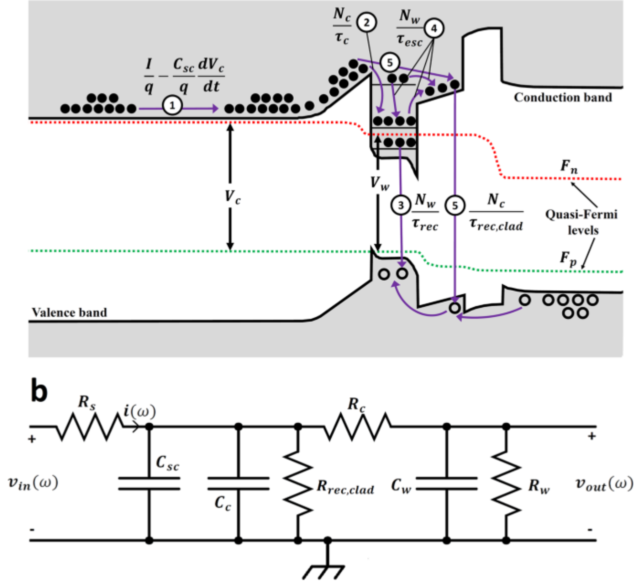


→ Électronique

=

mécanique quantique appliquée aux solides

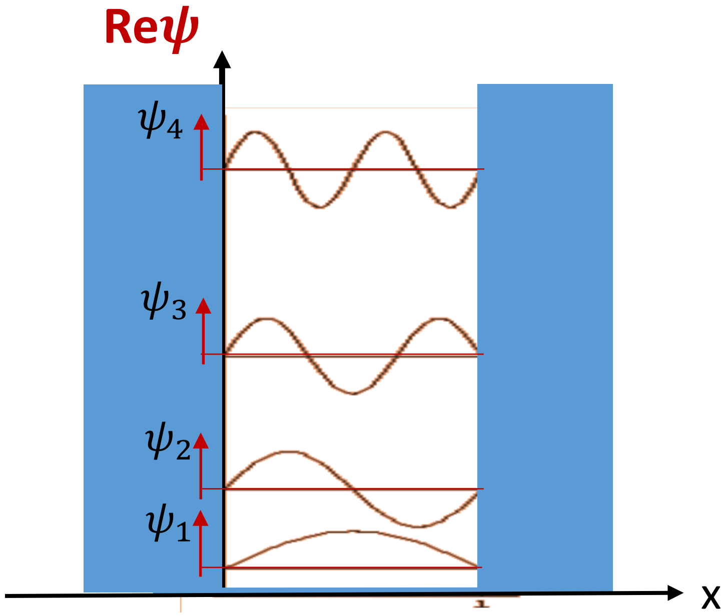
(Physique des semi-conducteurs)



Diode LED

V.2 Puits de potentiel infini

E – Solutions générales 1D



$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right)$$

ou

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right)$$

avec $n = 1,2,3 \ldots$

Solutions stationnaires 1D de l'eq. de Schrödinger

Un **état stationnaire** vérifie : $\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x)$

On trouve pour un électron libre une solution exponentielle imaginaire:

$$\psi(x) = Csin(kx) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

Ne pas oublier la partie temporelle: $\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = E\Psi}$

$$\Psi(x,t) = \psi(x).e^{-i\left(\frac{E}{\hbar}\right)t} = \psi(x).e^{-i\omega t}$$

Soit: $\Psi(x,t) = Ae^{+i(kx-\omega t)} + Be^{-i(kx+\omega t)}$

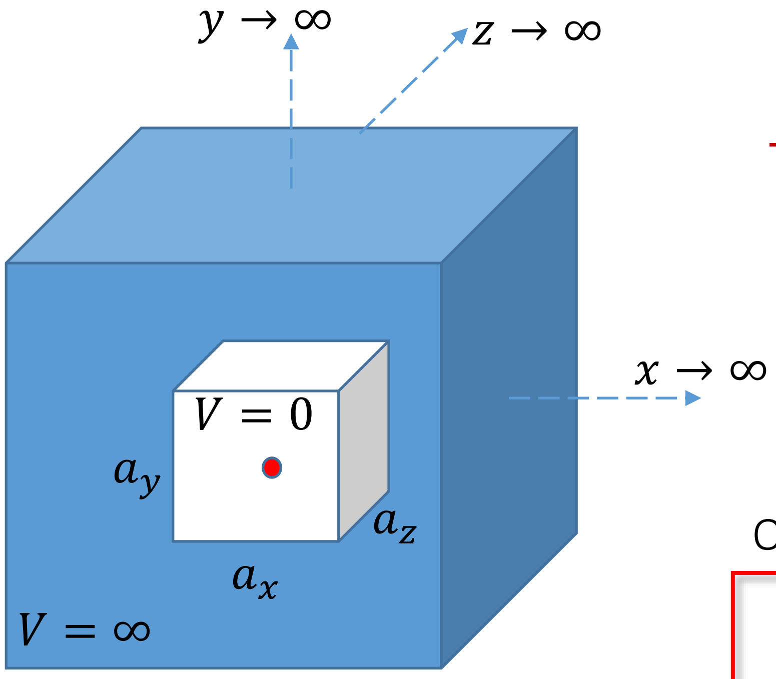
On retrouve bien une onde **progressive A** et une onde **réfléchie B.**

Mais l'énergie ne varie pas en fonction du temps.

http://www.falstad.com/qm1d/

V.2 Puits de potentiel infini

F – Particule dans une boite 3D



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z) + V(x,y,z)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

Comme en 1D, les conditions limites imposent:

$$V(x,y,z) = \begin{cases} 0 & \text{pour } 0 < x < a_x \ , 0 < y < a_y \ , 0 < z < a_z \\ \infty & \text{partout ailleurs} \end{cases}$$

On retrouve des solutions de la fonction d'onde et de l'énergie similaires au cas 1D

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = \sqrt{\frac{2}{a_x}\frac{2}{a_y}\frac{2}{a_z}}\, sin\left(\frac{n_x \pi}{a_x}x\right)\, sin\left(\frac{n_y \pi}{a_y}y\right) sin\left(\frac{n_z \pi}{a_z}z\right)$$

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{(\hbar\pi)^2}{2\mathrm{m}}\left[\left(\frac{n_x}{a_x}\right)^2+\left(\frac{n_y}{a_y}\right)^2+\left(\frac{n_z}{a_z}\right)^2\right]$$

avec $n_x n_y n_z = 1,2,3 \ldots$

Solutions stationnaires 3D de l'eq. de Schrödinger

V.2 Puits de potentiel infini

F – Particule dans une boite 3D

Sachant que :

$$E_{cin} = K = \frac{\hbar^2 k^2}{2\text{m}} = \frac{\hbar^2(k_x^2+k_y^2+k_z^2)}{2\text{m}}$$

On a: $E/K \equiv (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

Regardons les différentes combinaisons de n possibles

n_x	n_y	n_z	E/K
1	1	1	**3**
2	1	1	**6**
1	2	1	**6**
1	1	2	**6**
2	2	1	**9**
2	1	2	**9**
1	2	2	**9**
3	1	1	**11**
1	3	1	**11**

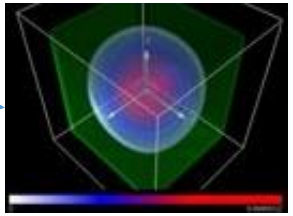
etc

Dans un cube parfait: $\boldsymbol{a_x = a_y = a_z = a}$

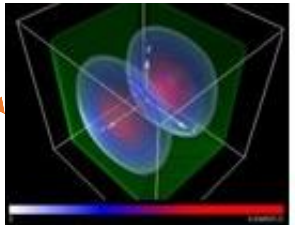
$$\boldsymbol{\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = \left(\frac{2}{a}\right)^{3/2} sin\left(\frac{n_x\pi}{a}x\right)\, sin\left(\frac{n_y\pi}{a}y\right) sin\left(\frac{n_z\pi}{a}z\right)}$$

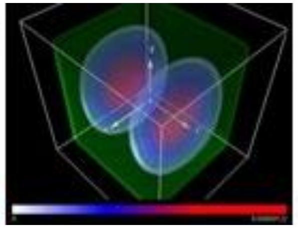
$$\boldsymbol{E_{n_x n_y n_z} = \frac{(\hbar\pi)^2}{2\text{ma}^2}\,(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}$$

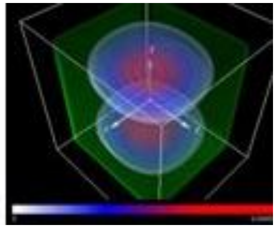
avec $n_x n_y n_z = 1{,}2{,}3\ \dots$



s







p_x p_y p_z

Dégénération des niveaux d’énergie

- Même niveau d'énergie
- Mais différentes fonctions d’onde

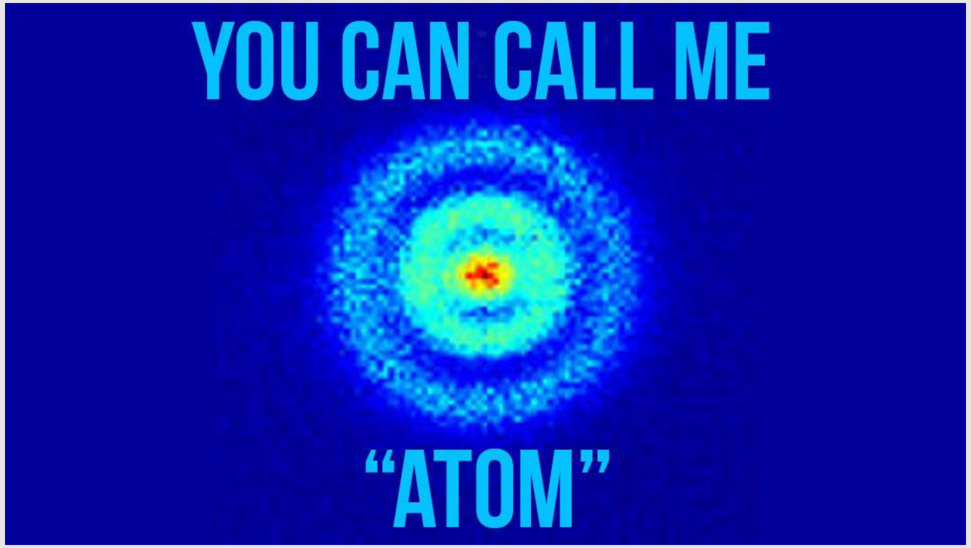
Interrogé sur la façon dont on pourrait visualiser l’atome, Heinsenberg répondit:

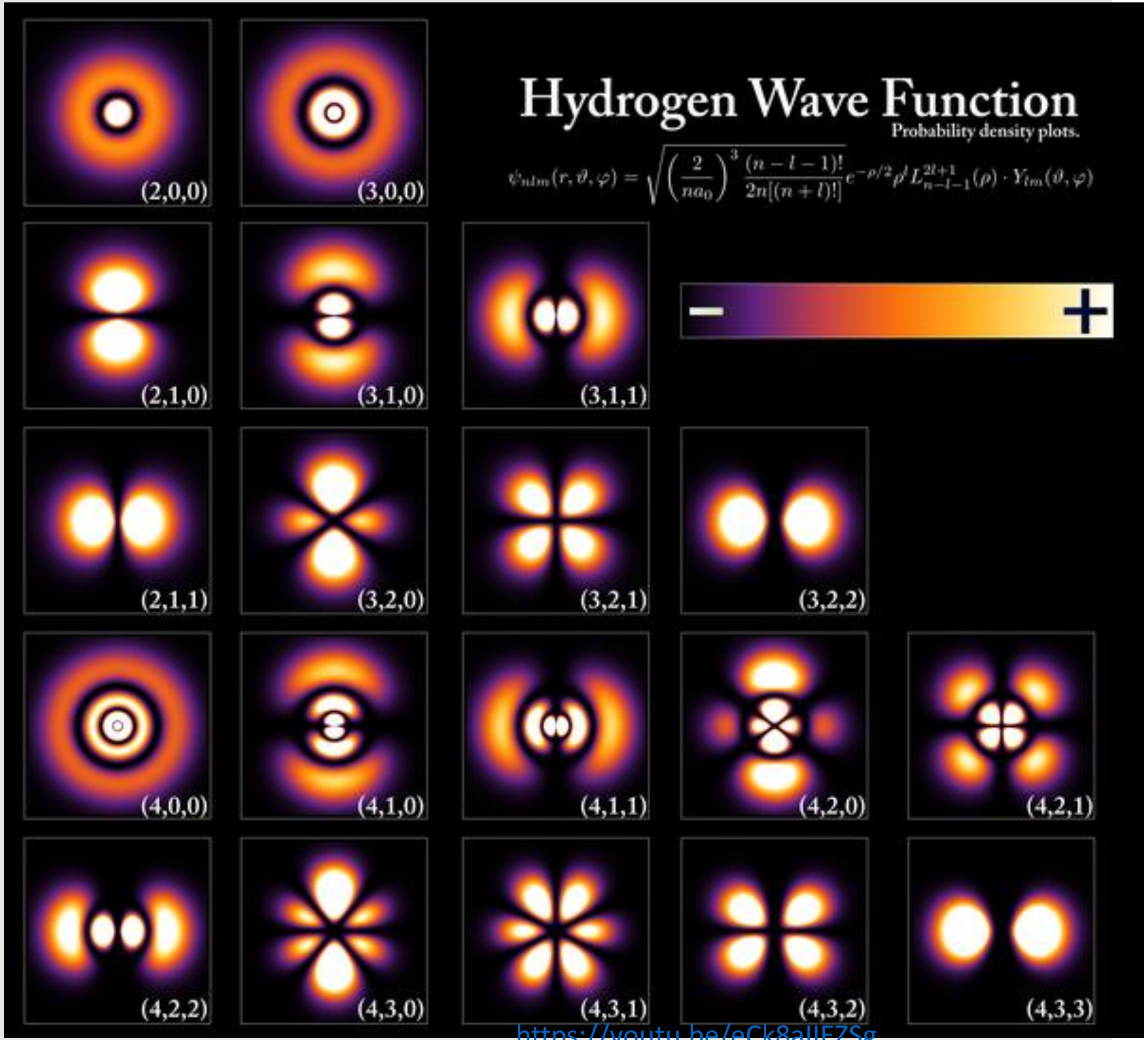
- « *N’essayez pas.* »

Selon Overbye

Mais les solutions de Schrödinger pour un électron autour d’un proton (pour différents niveaux d’énergie) sont : →

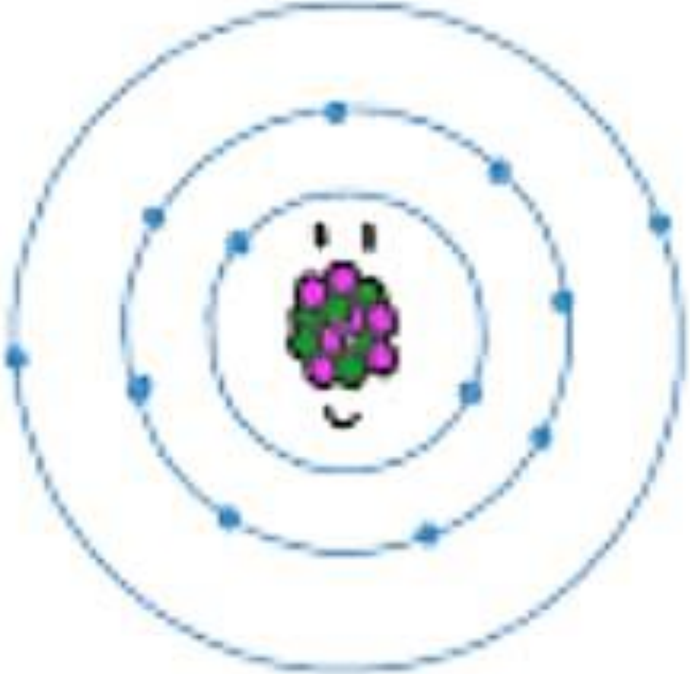
Le modèle est plus complexe que le cube de potentiel infini car il prend en compte d’autre degrés de liberté (moment orbital, spin…)

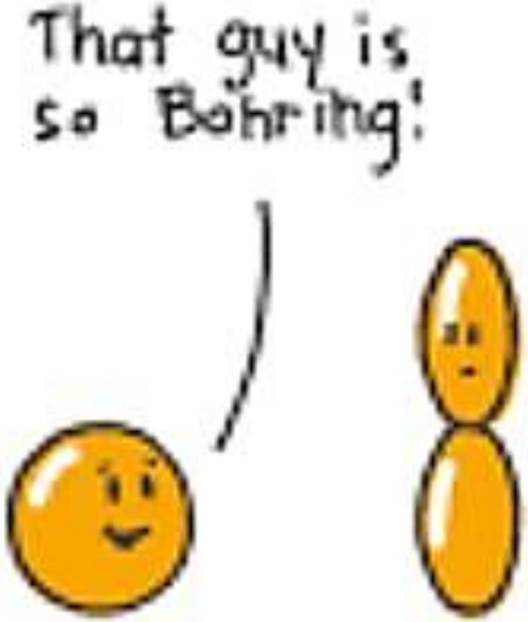




https://youtu.be/eCk8aIlEZSg

ATOMIC ORBITALS





Du puits infini, je retiens:

- Si la boite est de la taille de λ_{dB}, quantifications des énergies.

- La particule occupe des états particuliers séparés en énergie.

- Pour chaque état, l'électron est délocalisé dans l'ensemble de la boite (avec des probabilités plus ou moins élevées de la trouver).

- On remarque que l'état E=0 n'existe pas.

Comment participer ?

WEB

1. Connectez-vous sur **www.wooclap.com/BKMXZN**
2. Vous pouvez participer

SMS

1. Pas encore connecté ? Envoyez **@BKMXZN** au **06 44 60 96 62**
2. Vous pouvez participer