

PHY361 - PC4 : Quantification de l'énergie

Voir dans le livre : Chapitre 4

Objectifs : Superposition d'états dans le puits carré infini : l'origine du mouvement quantique. Exemple de calculs d'états liés sur un système au choix, par exemple le potentiel en $1/x$.

Résumé des Amphis 1+2 et Définitions

Les quanta : de l'onde au corpuscule et inversement

- **Einstein** : Pour une onde (ν) : $E = h\nu = \hbar\omega$ avec $\omega = 2\pi\nu$ et $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ avec $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$
- **De Broglie** : Reciproque : Pour un corpuscule d'énergie E , impulsion \vec{p} , on associe :

une pulsation $\omega = E/\hbar$ et un vecteur d'onde $|\vec{k}| = \frac{p}{\hbar}$

La fonction d'onde

Principe 1 : on postule que la fonction d'onde $\psi(x, t)$ décrit totalement l'état du système :

$\psi(x, t)$: amplitude de probabilité

$|\psi(x, t)|^2$: densité de probabilité

la quantité $d^3P = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r}$ représente donc en trois dimensions la probabilité de trouver la particule décrite par ψ à l'instant t dans le volume élémentaire $d^3\vec{r}$ entourant le point \vec{r} .

Principe 2 : l'équation de Schrödinger est l'équation satisfaite par la fonction d'onde. L'Hamiltonien \hat{H} est l'opérateur énergie, qui pour une particule dans un potentiel V est égale à l'énergie cinétique plus l'énergie potentielle, soit dans le cas 1D :

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

Cela permet d'écrire l'équation de Schrödinger sous la forme générale :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$$

La densité de probabilité de l'impulsion p est la transformée de Fourier de la fonction d'onde :

$$\varphi(p, t) = \mathcal{F}(\psi(x, t))$$

et sa valeur moyenne $\langle p \rangle$ se calcule comme :

$$\langle p \rangle = \int p |\varphi(p, t)|^2 dp$$

$$\text{Inégalité de Heisenberg : } \Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Résumé des Amphis 3+4 et Définitions

Principe 3 : à toute grandeur physique A , on peut associer une observable \hat{A} qui est un opérateur linéaire Hermitien agissant sur ψ . La valeur moyenne des mesures de A est alors :

$$\langle a \rangle = \langle \psi | (\hat{A} \psi) \rangle = \int \psi^*(x) [\hat{A} \psi(\vec{x})] dx$$

Le résultat d'une mesure donne une valeur propre de \hat{A} .

Équation de Schrödinger stationnaire On considère un système décrit par un Hamiltonien indépendant du temps. Alors, ses états propres $\psi_n(\vec{r})$ vérifient :

$$\hat{H} \psi_n(\vec{r}) = E_n \psi_n(\vec{r})$$

Ces états propres forment une base orthonormée de l'espace des états ("Theoreme Spectral") donc une fonction d'onde quelconque peut être décomposée sur la base des états propres de \hat{H} :

$$\psi(\vec{r}, 0) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r})$$

avec :

$$c_n = \int \psi^*(\vec{r}, 0) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r}$$

La solution de l'équation de Schrödinger stationnaire s'écrit alors :

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t / \hbar}$$

et

$$\langle \hat{H} \rangle = E = \sum_n |c_n|^2 E_n$$

État libre : Paquets d'ondes ou ondes planes, spectre continu d'énergie

État liés : Fonctions d'ondes confinées, spectre discret d'énergie (quantifié). .

Une petite identité trigonométrique bien utile :

$$\sin(a) \sin(b) = \frac{1}{2} (\cos(a - b) - \cos(a + b))$$

Constantes physiques utiles : $\hbar = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ J.s}$; $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$; $e = 1.609 \times 10^{-19} \text{ C}$; $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ A}^2.\text{s}^4.\text{kg}^{-1}.\text{m}^{-3}$.

1 Le puits carré

1.1 Le puits carré à une dimension

On considère une particule de masse m dans un puits de potentiel carré infini :

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{pour } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{pour } x < 0 \text{ \& } x > L \end{cases} \quad (1)$$

1. A l'aide de l'équation de Schrödinger stationnaire, déterminer les énergies propres E_n

Les fonctions propres $\psi_n(x)$ et énergies propres E_n sont solution de :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_n(x)}{dx^2} - E_n \psi_n(x) = 0$$

Et les conditions de continuité imposent :

$$\psi_n(0) = \psi_n(L) = 0$$

On a :

$$\frac{d^2 \psi_n(x)}{dx^2} + \frac{2mE_n}{\hbar^2} \psi_n(x) = 0$$

Les solutions sont donc de la forme :

$$\psi_n(x) = \sin(kx)$$

avec :

$$k = \frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar} \text{ \& } kL = n\pi$$

d'où :

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

2. Déterminer les fonctions propres $\psi_n(x)$ correspondantes

$$\psi_n(x) = C \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

ou C doit assurer que la fonction est normalisée :

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^L C^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \\ &= \frac{C^2}{2} \int_0^L 1 - \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) dx \\ &= \frac{C^2}{2} \left(L - \left[\frac{L}{2n\pi} \sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) \right]_0^L \right) \\ &= \frac{LC^2}{2} \end{aligned}$$

Donc finalement :

$$C = \sqrt{2/L}$$

3. La dérivée de la fonction d'onde $d\psi_n(x)/dx$ est-elle continue en $x = 0$ et $x = L$? Pourquoi ?

$$\frac{d\psi_n(x)}{dx} = \frac{n\pi}{L} \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx$$

Donc

$$\frac{d\psi_n(x)}{dx} = \frac{n\pi}{L} \text{ en } x = 0 \text{ et } x = L$$

Interprétation : Cette discontinuité est due à la discontinuité infinie du potentiel en ces points : la "non-physicalité" du modèle se traduit sur les solutions. Une discontinuité finie du potentiel permettrait de conserver une dérivée continue (Mais la dérivée seconde serait quand même discontinue)

4. Montrer l'orthogonalité des fonctions d'onde.

On a vérifié que si $i = j$

$$\int_0^L \psi_i(x)\psi_j(x)dx = 1$$

si maintenant $i \neq j$:

$$\begin{aligned} \int_0^L \psi_i(x)\psi_j(x)dx &= \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{i\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{j\pi x}{L}\right) dx \\ &= \frac{2}{L} \int_0^L \frac{1}{2} \left(\cos\left(\frac{(i-j)\pi x}{L}\right) - \cos\left(\frac{(i+j)\pi x}{L}\right) \right) dx \\ &= 0 \end{aligned}$$

Les fonctions d'onde sont bien orthogonales.

On considère l'état

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(x) + \psi_2(x))$$

5. Calculer $\langle E \rangle$ et ΔE

On introduira :

$$\omega = \frac{\pi^2 \hbar}{2mL^2}$$

On applique directement la formule :

$$\langle E \rangle = \frac{E_1 + E_2}{2}$$

de même

$$\langle E^2 \rangle = \frac{E_1^2 + E_2^2}{2}$$

Donc

$$\Delta E = \sqrt{\frac{E_1^2 + E_2^2}{2} - \left(\frac{E_1 + E_2}{2}\right)^2}$$

En introduisant

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

on obtient :

$$\boxed{\langle E \rangle = \frac{5}{2} \omega \hbar \text{ \& } \Delta E = \frac{3}{2} \omega \hbar}$$

On remarque que ces deux valeurs sont très proches, le système est donc "très quantique".

6. Cette superposition d'état est notre état initial, et on laisse le système évoluer librement. Rappeler la solution, et calculer $\langle x \rangle$ (calcul long)

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar} \right) = \frac{1}{\sqrt{L}} \left(\sin(\pi x/L) e^{-i\omega t} + \sin(2\pi x/L) e^{-4i\omega t} \right)$$

On commence le calcul de façon symbolique :

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_0^L \psi^*(x) x \psi(x) dx \\ &= \frac{1}{2} \int_0^L \left(\psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar} \right)^* x \left(\psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar} \right) dx \\ &= \frac{1}{2} \left(\int_0^L x |\psi_1(x)|^2 dx + \int_0^L x |\psi_2(x)|^2 dx \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_0^L \left(x \psi_1(x)^* \psi_2(x) e^{-i(E_2 - E_1)t/\hbar} + x \psi_2(x)^* \psi_1(x) e^{-i(E_1 - E_2)t/\hbar} \right) dx \\ &= \frac{1}{2} \left(\int_0^L x |\psi_1(x)|^2 dx + \int_0^L x |\psi_2(x)|^2 dx \right) \\ &\quad + \frac{1}{L} \int_0^L \left(x \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \underbrace{\left(e^{-i(E_2 - E_1)t/\hbar} + e^{-i(E_1 - E_2)t/\hbar} \right)}_{2 \cos((E_1 - E_2)t/\hbar)} \right) dx \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^L x |\psi_1(x)|^2 dx &= \frac{1}{2} \int_0^L \frac{2}{L} x \sin^2(\pi x/L) dx \\ &= \frac{1}{L} \int_0^L x \frac{1}{2} (1 - \cos(2\pi x/L)) dx \\ &= \frac{1}{2L} \left(\int_0^L x dx - \int_0^L x \cos(2\pi x/L) dx \right) \\ &= \frac{1}{2L} \left(\frac{L^2}{2} - \left(\underbrace{\left[\frac{L}{2\pi} x \sin(2\pi x/L) \right]_0^L}_0 - \underbrace{\int_0^L \frac{L}{2\pi} \sin(2\pi x/L) dx}_0 \right) \right) \\ &= \frac{L}{4} \end{aligned}$$

et de même :

$$\frac{1}{2} \int_0^L x |\psi_2(x)|^2 dx = \frac{L}{4}$$

Le dernier terme s'écrit :

$$\begin{aligned}
 A_3 &= \frac{2 \cos(3\omega t)}{L} \int_0^L x \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) dx \\
 &= \frac{\cos(3\omega t)}{L} \int_0^L x \left(\cos\left(\frac{\pi x}{L}\right) - \cos\left(\frac{3\pi x}{L}\right) \right) dx \\
 &= \frac{\cos(3\omega t)}{L} \left(\underbrace{\left[\frac{L}{\pi} x \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \right]_0^L}_0 - \int_0^L \frac{L}{\pi} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx \right) \\
 &\quad - \frac{\cos(3\omega t)}{L} \left(\underbrace{\left[\frac{3L}{\pi} x \sin\left(\frac{3\pi x}{L}\right) \right]_0^L}_0 - \int_0^L \frac{L}{3\pi} \sin\left(\frac{3\pi x}{L}\right) dx \right) \\
 &= \frac{\cos(3\omega t)}{L} \left(\frac{L^2}{\pi^2} \underbrace{\left[\cos\left(\frac{\pi x}{L}\right) \right]_0^L}_{-2} - \frac{L^2}{9\pi^2} \underbrace{\left[\cos\left(\frac{3\pi x}{L}\right) \right]_0^L}_{-2} \right) \\
 &= -\frac{16L}{9\pi^2} \cos(3\omega t)
 \end{aligned}$$

Donc en additionnant les trois termes, on trouve finalement :

$$\langle x \rangle = \frac{L}{2} - \frac{16L}{9\pi^2} \cos(3\omega t)$$

1.2 La Fluorescence des Cyanines

On cherche dans cet exercice à estimer la couleur d'un fluorophore organique en fonction de la taille de la région qui sert de "puits" à électron. (pour plus de détails sur ce genre de modèles, voir par exemple : ¹)

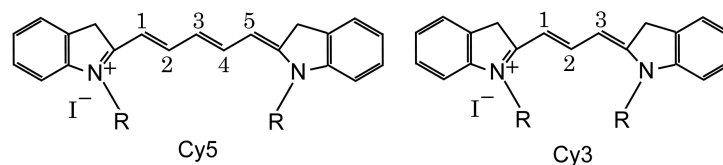


FIGURE 1 – Structure de Cyanine 5 et Cyanine 3

Dans une molécule de cyanine- N , avec $N = 2k + 1$ les $[2 \times (k + 3)]$ électrons des liaisons $C - H$ et $C - N$ sont délocalisés le long d'une chaîne carbonée de longueur l_N . On peut considérer qu'ils sont plongés dans un potentiel carré à une dimension dont la longueur l_N est celle de la chaîne, avec :

$$l_N = (N + 1)r_C + 2r_N$$

1. Autschbach, Jochen. "Why the particle-in-a-box model works well for cyanine dyes but not for conjugated polyenes." Journal of chemical education 84.11 (2007) : 1840.

ou $r_C = 139$ pm est la taille moyenne d'un lien de l'atome de benzène, et $r_N = 326$ pm représente la dimension du bout de la chaîne au niveau des atomes d'azote.

Ces électrons obéissent au principe d'exclusion de Pauli et une paire d'électrons avec spin $+1/2$ et $-1/2$ peuplent les niveau d'énergie E_n que l'on vient de calculer. En première approximation, la longueur d'onde d'absorption ou d'émission d'un fluorophore correspond à la différence d'énergie entre le dernier niveau peuplé et le premier niveau non-peuplé.

7. Calculer les longueurs d'onde correspondant a Cyanine-3 et Cyanine-5

Pour Cyanine 3, on a $k = 1$ donc 8 électrons. On s'intéresse donc à la différence d'énergie entre E_4 et E_5 , qui est :

$$\Delta E = (25 - 16)\omega\hbar \text{ avec } \omega = \frac{\pi^2\hbar}{2mL_N^2}$$

Cette énergie correspond à un photon de longueur d'onde :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda}$$

De plus, on a

$$L_3 = 2 \times 322\text{pm} + 4 \times 0.139\text{pm} = 1.21 \times 10^{-9}\text{m}$$

On a donc :

$$\lambda_3 = \frac{2\pi\hbar c}{9\omega\hbar} = \frac{4mL_3^2c}{9\pi\hbar} = \frac{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.21)^2 \times 10^{-18} \times 3 \times 10^8}{9 \times \pi \times 1.05 \times 10^{-34}} = 539\text{ nm}$$

De même pour Cyanine 5 on a $k = 2$ donc 10 électrons et on s'intéresse à la différence d'énergie entre E_5 et E_6 , qui est :

$$\Delta E = (36 - 25)\omega\hbar$$

et on a

$$L_5 = 1.486 \times 10^{-9}\text{m}$$

Et la longueur d'onde correspondante est donc :

$$\lambda_5 = \frac{2\pi\hbar c}{9\omega\hbar} = \frac{4mL_5^2c}{9\pi\hbar} = \frac{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.486)^2 \times 10^{-18} \times 3 \times 10^8}{11 \times \pi \times 1.05 \times 10^{-34}} = 665\text{ nm}$$

8. Ces valeurs sont-elles compatibles avec les spectres d'excitation et d'émission donnés ci-dessous :

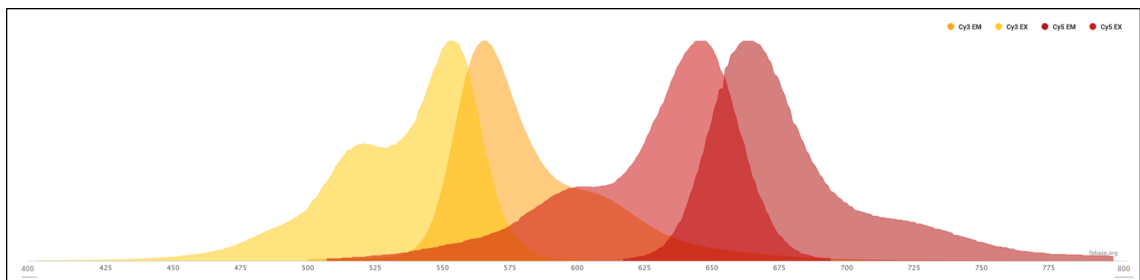


FIGURE 2 – Spectres d'excitation et d'émission de Cyanine 5 (rouge) et Cyanine 3 (jaune)

1.3 Le puits carré à 3 dimensions (Facultatif)

On considère maintenant un puit de potentiel carré à 3 dimensions :

$$V_3(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{pour } 0 < x < a, 0 < y < a, 0 < z < a \\ \infty & \text{sinon} \end{cases}$$

que l'on peut aussi écrire $V_3(x, y, z) = V(x) + V(y) + V(z)$ où V est le potentiel 1D précédent qui est nul entre 0 et a et infini en dehors.

9. Déterminer les états propres de \hat{H} sous la forme :

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z) \quad (2)$$

Les états propres de \hat{H} vérifient :

$$\hat{H}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

avec :

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) \psi(x, y, z) = \frac{d^2\psi_x(x)}{dx^2} \psi_y(y)\psi_z(z) + \psi_x(x) \frac{d^2\psi_y(y)}{dy^2} \psi_z(z) + \psi_x(x)\psi_y(y) \frac{d^2\psi_z(z)}{dz^2}$$

et

$$V_3(x, y, z)\psi(x, y, z) = (V(x) + V(y) + V(z))\psi(x, y, z)$$

Donc en divisant par le produit $\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$, $\psi_x(x)$, $\psi_y(y)$ et $\psi_z(z)$ doivent vérifier :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_x(x)}{dx^2} - E_x\psi_x(x) &= 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_y(y)}{dy^2} - E_y\psi_y(y) &= 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_z(z)}{dz^2} - E_z\psi_z(z) &= 0 \end{aligned}$$

et on a alors :

$$\hat{H}\psi(x, y, z) = (E_x + E_y + E_z)\psi(x, y, z)$$

donc

$$E = (E_x + E_y + E_z)$$

2 Etats propres d'un potentiel en $1/x$

On peut modéliser simplement en 1D les états propre de l'atome d'hydrogène : On considère une électron de masse m_e en mouvement dans un espace à une dimension d'espace x , plongée dans le potentiel :

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{pour } x < 0 \\ -\frac{A}{x} & \text{pour } x \geq 0 \end{cases} \quad (3)$$

avec :

$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

1. Montrer que la fonction d'onde $\psi(x)$ est un état propre du Hamiltonien pour une valeur de α à déterminer :

$$\psi(x) = \begin{cases} 0 & \text{pour } x < 0 \\ Cxe^{-x/\alpha} & \text{pour } x \geq 0 \end{cases} \quad (4)$$

Si on introduit $\psi(x)$ dans notre hamiltonien, on obtient :

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

avec :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(Ce^{-x/\alpha} - \frac{Cx}{\alpha} e^{-x/\alpha} \right) \\ &= -\frac{C}{\alpha} e^{-x/\alpha} - \frac{C}{\alpha} e^{-x/\alpha} + \frac{Cx}{\alpha^2} e^{-x/\alpha} \\ &= \frac{Cx}{\alpha^2} e^{-x/\alpha} - \frac{2C}{\alpha} e^{-x/\alpha} \end{aligned}$$

Donc

$$\hat{H}\psi(x) = \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{Cx}{\alpha^2} e^{-x/\alpha} - \frac{2C}{\alpha} e^{-x/\alpha} \right) - ACe^{-x/\alpha}$$

Ainsi, $\psi(x)$ est un état propre à conditions que

$$\frac{\hbar^2}{m\alpha} = A \Rightarrow \boxed{\alpha = \frac{\hbar^2}{mA}}$$

et la valeur propre associée est :

$$\boxed{E = -\frac{\hbar^2}{2m\alpha^2} = -\frac{mA^2}{2\hbar^2}}$$

2. (facultatif) Calculer C

C doit vérifier

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1 \Rightarrow \frac{1}{C^2} = \int_0^{\infty} x^2 e^{-2x/\alpha} dx$$

En intégrant 2 fois par partie, on obtient :

$$\boxed{C = \frac{2}{\alpha^{3/2}}}$$

3. Calculer α et E

On a

$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = \frac{(1.609 \times 10^{-19})^2}{4\pi \times 8.854 \times 10^{-12}} = 2.327 \times 10^{-28}$$

Donc :

$$\alpha = \frac{\hbar^2}{mA} = \frac{(1.0546 \times 10^{-34})^2}{9.109 \times 10^{-31} \times 2.327 \times 10^{-28}} = 53 \text{ pm}$$

$$E = -\frac{mA^2}{2\hbar^2} = \frac{9.109 \times 10^{-31} \times (2.327 \times 10^{-28})^2}{2 \times (1.0546 \times 10^{-34})^2} = -2.217 \times 10^{-18} J = -13.8 eV$$

4. ψ décrit en fait l'orbitale $1s$ de l'atome d'hydrogène. Sans calcul et en vous inspirant de la forme de ψ , proposer d'autres solutions possibles de symétrie sphérique. Peut-on de même déterminer les orbitales $2p_x$ ou $3d_{xy}$?
-

Les solutions sphériques sont de la forme :

$$\psi(x) = P_n(x)e^{-x/n\alpha}$$

avec $P_n(x)$ un polynôme de degré n . On ne peut pas déterminer les orbitales non-sphérique de la même manière, il faut passer en 3D.
