Cours d'introduction à la chimie quantique

Chapitre 3 : Système simple

Partie 1 : Particule dans une boîte

François Dion

2020

Le potentiel

Le potentiel considéré est le cas où:

$$V(x) = \begin{cases} \text{inf} & x \leq 0 \\ 0 & 0 \leq x < L \\ \text{inf} & x \geq L \end{cases} \tag{1}$$

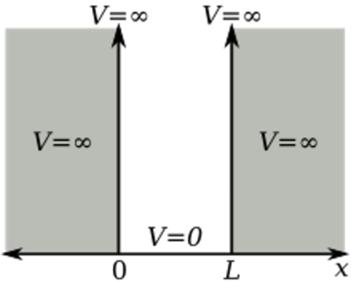

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Le potentiel

L'Hamiltonien de ce système est

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

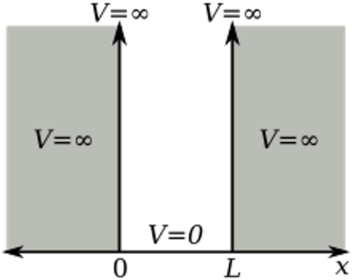

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

L'Hamiltonien de ce système est

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{3}$$

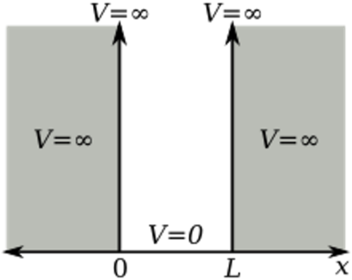

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{3}$$

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \tag{4}$$

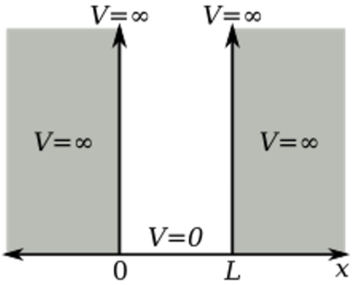

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{3}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) = E\Psi(x) \tag{4}$$

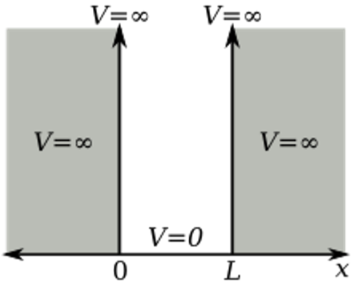

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) = E\Psi(x) \tag{4}$$

$$\Psi(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx) \tag{5}$$

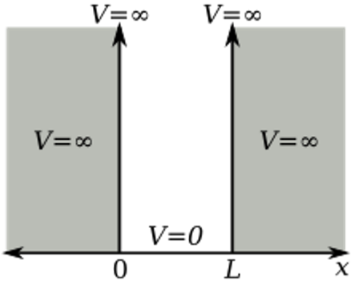

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) = E\Psi(x) \tag{4}$$

$$\Psi(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx) \tag{5}$$

$$\Psi(0) = 0 \tag{6}$$

$$\Psi(L) = 0 \tag{7}$$

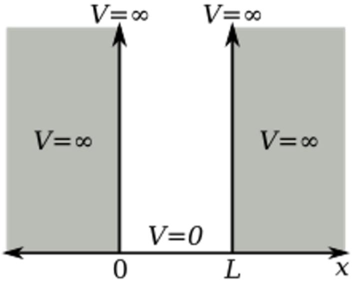

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) = E\Psi(x) \tag{4}$$

$$\Psi(x) = A\sin(kx) \tag{5}$$

$$B = 0 \tag{6}$$

$$\Psi(L) = 0 \tag{7}$$

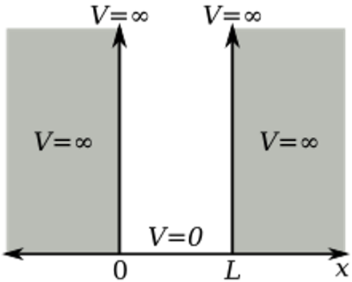

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) = E\Psi(x) \qquad (4)$$

$$\Psi(x) = A\sin(kx) \qquad (5)$$

$$\Psi(L) = 0 \qquad (6)$$

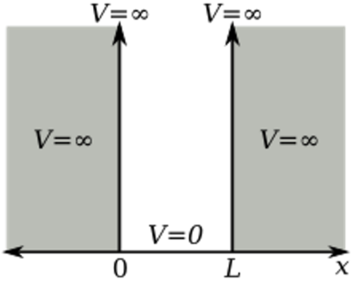

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) = E\Psi(x) \tag{4}$$

$$\Psi(x) = A\sin(kx) \tag{5}$$

$$\Psi(L) = 0 \tag{6}$$

$$\Psi(L) = 0 = A\sin(kL) \tag{7}$$

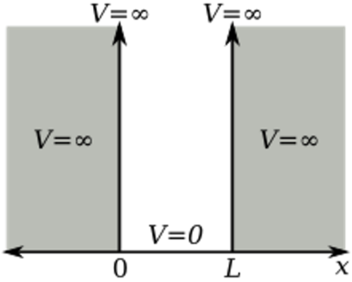

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) = E\Psi(x) \tag{4}$$

$$\Psi(x) = A\sin(kx) \tag{5}$$

$$\Psi(L) = 0 \tag{6}$$

$$\Psi(L) = 0 = A\sin(kL) \tag{7}$$

$$kL = n\pi, n \in \mathbb{N}^* \tag{8}$$

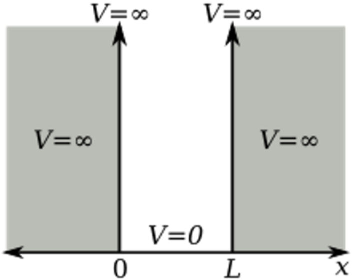

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (4)$$

$$\Psi(x) = A\sin(kx) \quad (5)$$

$$\Psi(L) = 0 \quad (6)$$

$$\Psi(L) = 0 = A\sin(kL) \quad (7)$$

$$kL = n\pi, n \in \mathbb{N}^* \quad (8)$$

$$k = \frac{n\pi}{L}, n \in \mathbb{N}^* \quad (8)$$

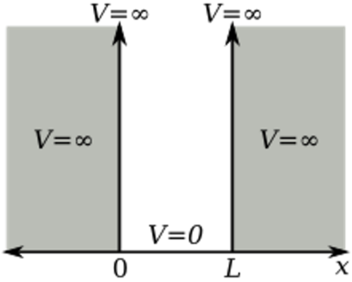

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi_n(x) = E_n\Psi(x) \qquad (4)$$

$$\Psi_n(x) = A\sin(\frac{n\pi x}{L}) \qquad (5)$$

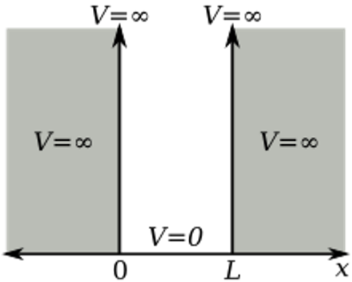

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi_n(x) = E_n\Psi(x) \quad (4)$$

$$\Psi_n(x) = A\sin(\frac{n\pi x}{L}) \quad (5)$$

$$\int dx\Psi_n(x)^*\Psi_n(x) = 1 \quad (6)$$

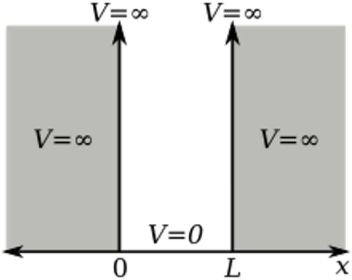

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi_n(x) = E_n\Psi_n(x) \tag{4}$$

$$\Psi_n(x) = A\sin(\frac{n\pi x}{L}) \tag{5}$$

$$\int dx(A\sin(\frac{n\pi x}{L}))(A\sin(\frac{n\pi x}{L})) = 1 \tag{6}$$

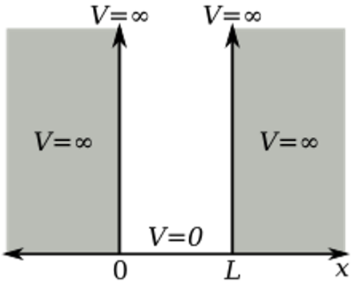

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) = E\Psi(x) \qquad (4)$$

$$\Psi(x) = A\sin(\frac{n\pi x}{L}) \qquad (5)$$

$$\int dxA^2\sin^2(\frac{n\pi x}{L}) = 1 \qquad (6)$$

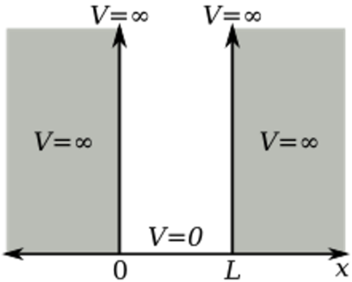

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) = E\Psi(x) \tag{4}$$

$$\Psi(x) = A\sin(\frac{n\pi x}{L}) \tag{5}$$

$$\int dx A^2 \sin^2(\frac{n\pi x}{L}) = 1 \tag{6}$$

$$A^2\frac{L}{2} = 1 \tag{7}$$

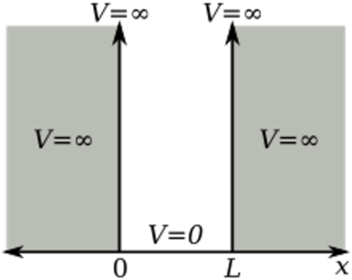

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi_n(x) = E\Psi_n(x) \tag{4}$$

$$\Psi_n(x) = A\sin(\frac{n\pi x}{L}) \tag{5}$$

$$\int dxA^2\sin^2(\frac{n\pi x}{L}) = 1 \tag{6}$$

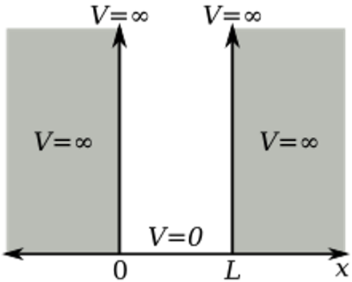

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi_n(x) = E\Psi_n(x) \qquad (4)$$

$$\Psi_n(x) = A\sin(\frac{n\pi x}{L}) \qquad (5)$$

$$\int dx A^2 \sin^2(\frac{n\pi x}{L}) = 1 \qquad (6)$$

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}} \qquad (7)$$

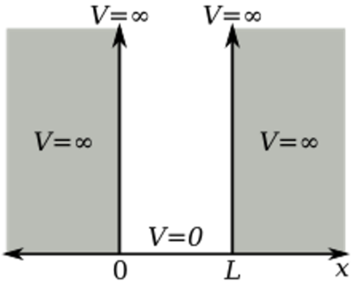

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi_n(x) = E_n\Psi_n(x) \tag{4}$$

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{n\pi x}{L}) \tag{5}$$

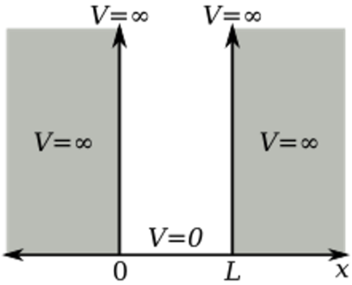

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi_n(x) = E_n\Psi_n(x) \tag{4}$$

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{n\pi x}{L}) \tag{5}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{n\pi x}{L}) = E_n\Psi_n(x) \tag{6}$$

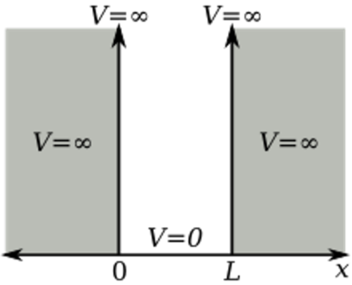

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi_n(x) = E_n\Psi_n(x) \quad (4)$$

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{n\pi x}{L}) \quad (5)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{n\pi x}{L}) = E_n\Psi_n(x) \quad (6)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\sin(\frac{n\pi x}{L}) = -\frac{n^2\pi^2}{L^2}\sin(\frac{n\pi x}{L}) \quad (6)$$

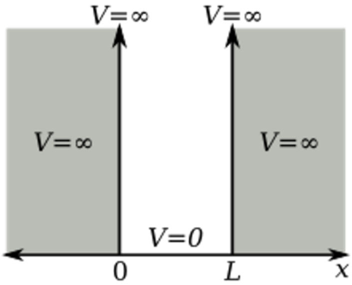

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi_n(x) = E_n\Psi_n(x) \quad (4)$$

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{n\pi x}{L}) \quad (5)$$

$$\frac{\hbar^2 n^2\pi^2}{2mL^2}\sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{n\pi x}{L}) = E_n\Psi_n(x) \quad (6)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\sin(\frac{n\pi x}{L}) = -\frac{n^2\pi^2}{L^2}\sin(\frac{n\pi x}{L}) \quad (7)$$

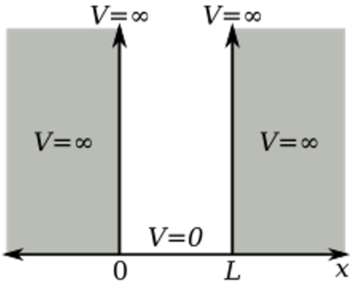

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi_n(x) = E_n\Psi_n(x) \qquad (4)$$

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{n\pi x}{L}) \qquad (5)$$

$$\frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2}\Psi_n(x) = E_n\Psi_n(x) \qquad (6)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} \qquad (8)$$

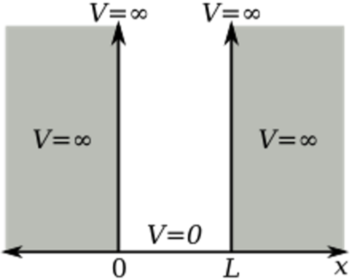

Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi_n(x) = E_n\Psi_n(x) \tag{4}$$

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{n\pi x}{L}) \tag{5}$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} \tag{8}$$

$$\hbar = m_e = 1, L = 5.0u.a. \tag{9}$$

Équation de Shrödinger indépendante du temps

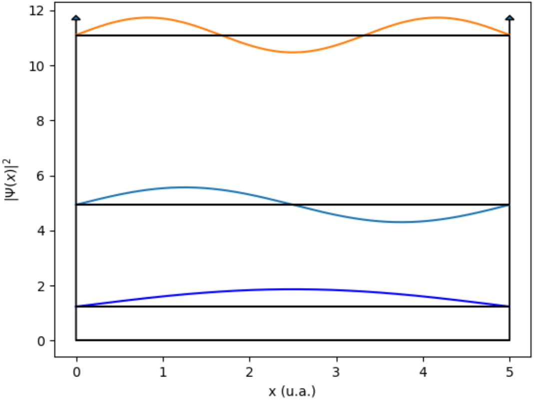

Figure: Trois première fonctions propres de la particule dans une boîte

Équation de Shrödinger indépendante du temps

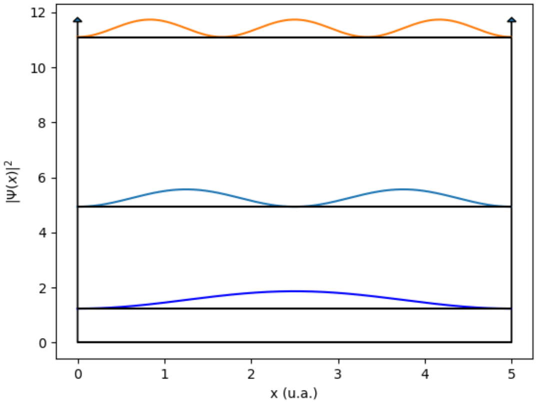

Figure: Trois première fonctions propres de la particule dans une boîte

Cas 2D

L'hamiltionien d'une particule libre dans une boîte dimensionnelle est :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2} \tag{1}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y \tag{2}$$

Pour analyser une particule dans une boîte bidimensionnelle, on peut séparer les variables.

$$\Psi(x, y) = \psi_x(x)\psi_y(y) \tag{3}$$

Cas 2D

$$\hat{H}\psi_x(x)\psi_y(y) = \hat{H}_x\psi_x(x)\psi_y(y) + \psi_x(x)\hat{H}_y\psi_y(y) \tag{4}$$

$$\hat{H}_x\psi_{nx}(x) = E_{nx}\psi_{nx}(x) \tag{5}$$

$$\hat{H}_y\psi_{ny}(y) = E_{ny}\psi_{ny}(y) \tag{6}$$

$$\hat{H}\Psi_{nx,ny}(x,y) = (E_{nx} + E_{ny})\,\Psi_{nx,ny}(x,y) \tag{7}$$

Cas 2D

L'hamiltionien d'une particule libre dans une boîte dimensionnelle est :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) \tag{8}$$

Cas 2D

$$\hat{H}\psi_x(x)\psi_y(y) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi_x(x)\psi_y(y) + \psi_x(x)\frac{\partial^2}{\partial y^2}\psi_y(y)\right) \tag{9}$$

Pour analyser une particule dans une boîte bidimensionnelle, on peut séparer les variables.

$$\Psi(x, y) = \psi_x(x)\psi_y(y) \tag{10}$$

Équation de Shrödinger indépendante du temps

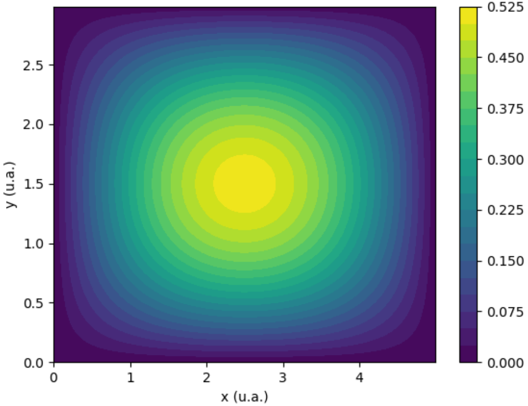

Figure: Fonction propre $\psi_{1,1}(x, y)$ d'une boîte bidimensionnelle de dimension $L_x = 5$ $u.a.$ et $L_y = 3$ $u.a.$

Équation de Shrödinger indépendante du temps

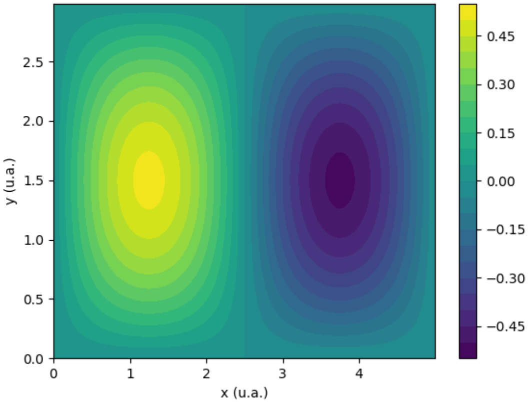

Figure: Fonction propre $\psi_{2,1}(x, y)$ d'une boîte bidimensionnelle de dimension $L_x = 5$ $u.a.$ et $L_y = 3$ $u.a.$

Équation de Shrödinger indépendante du temps

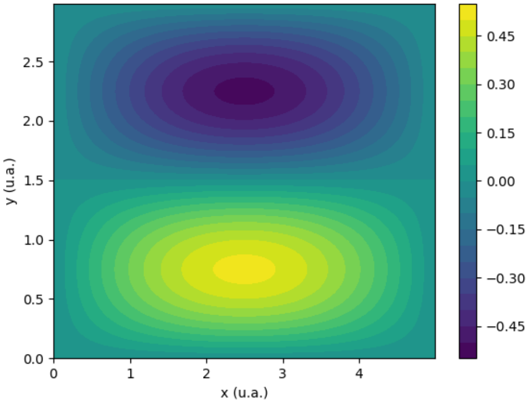

Figure: Fonction propre $\psi_{1,2}(x, y)$ d'une boîte bidimensionnelle de dimension $L_x = 5$ $u.a.$ et $L_y = 3$ $u.a.$

Équation de Shrödinger indépendante du temps

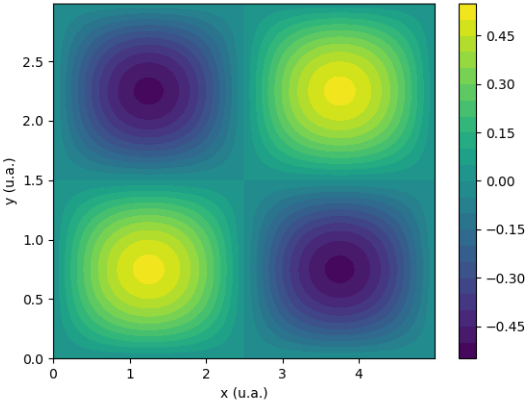

Figure: Fonction propre $\psi_{2,2}(x, y)$ d'une boîte bidimensionnelle de dimension $L_x = 5$ $u.a.$ et $L_y = 3$ $u.a.$

In this slide

In this slide
the text will be partially visible

In this slide
the text will be partially visible
And finally everything will be there

Sample frame title

In this slide, some important text will be highlighted because it's important. Please, don't abuse it.

Remark

Sample text

Important theorem

Sample text in red box

Examples

Sample text in green box. The title of the block is "Examples".

Two-column slide

This is a text in first column.

$$E = mc^2$$

- First item
- Second item

This text will be in the second column and on a second tought this is a nice looking layout in some cases.