# 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:

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

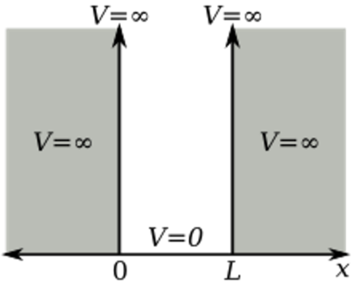


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Le potentiel

L'Hamiltonien général pour un système conservatif unidimensionnel est

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

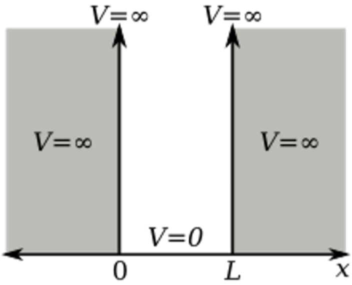


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Le potentiel

L'Hamiltonien de ce système est

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

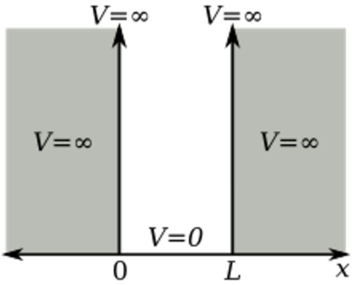


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

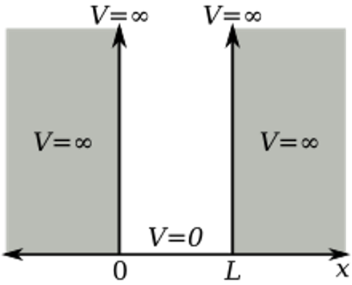


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

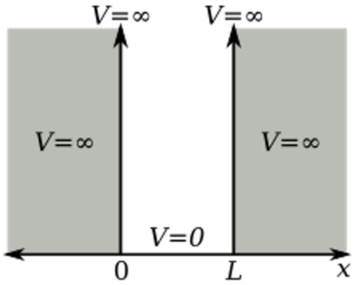


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

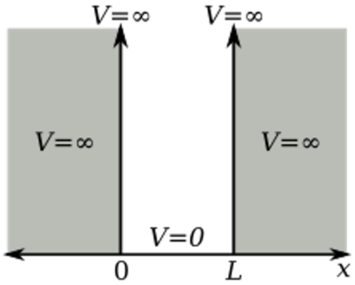


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

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

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

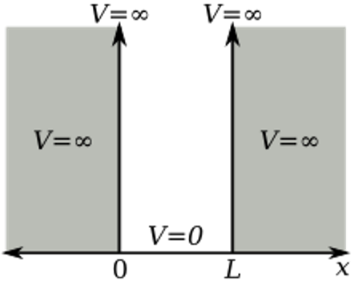


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

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

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

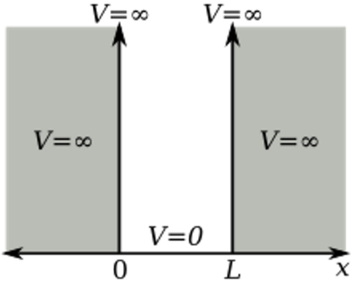


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

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

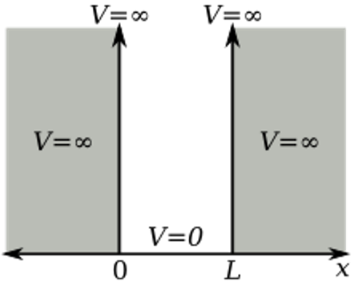


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

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

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

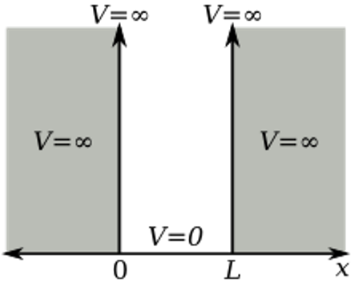


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

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

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

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

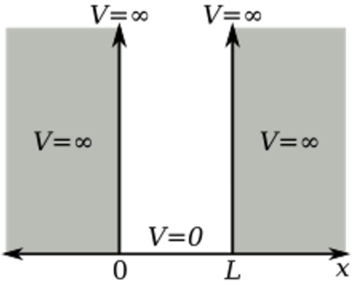


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

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

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

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

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

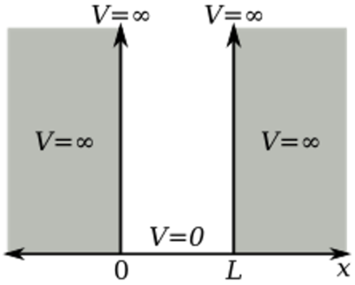


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

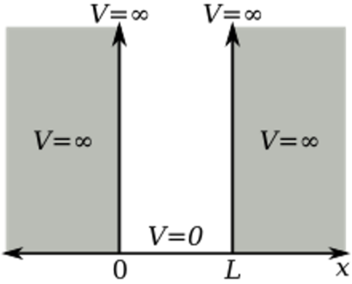


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

$$\int dx\Psi_n(x)^*\Psi_n(x) = 1 \tag{6}$$

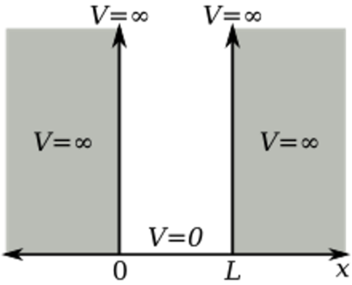


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

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

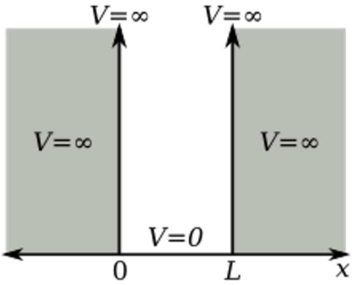


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

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

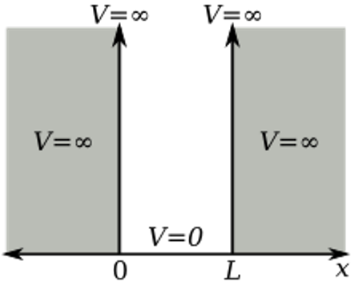


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

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

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

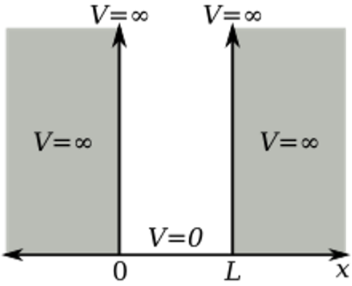


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

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

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

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

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

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}} \tag{7}$$

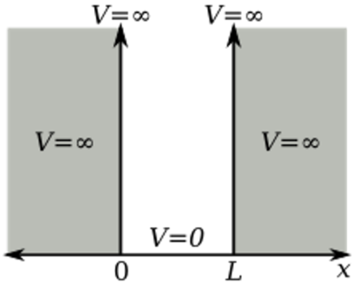


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

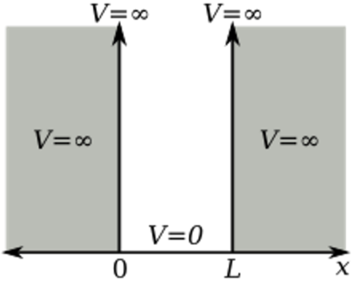


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

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

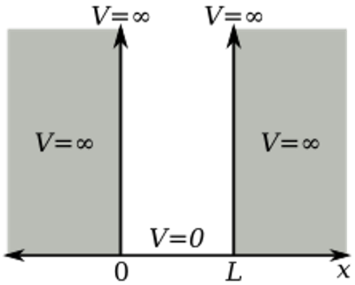


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

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

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

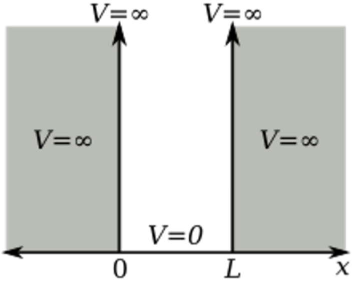


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

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

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

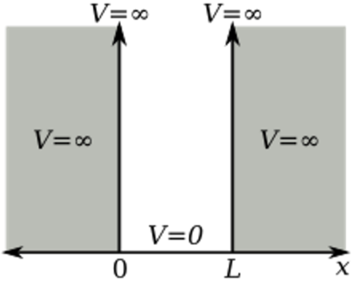


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

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

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

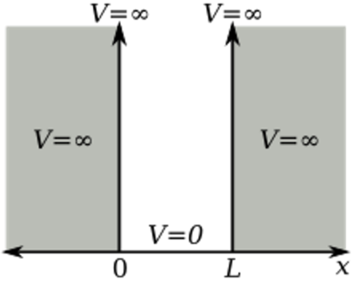


Figure: Shéma représentant le potentiel d'une particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

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

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

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

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

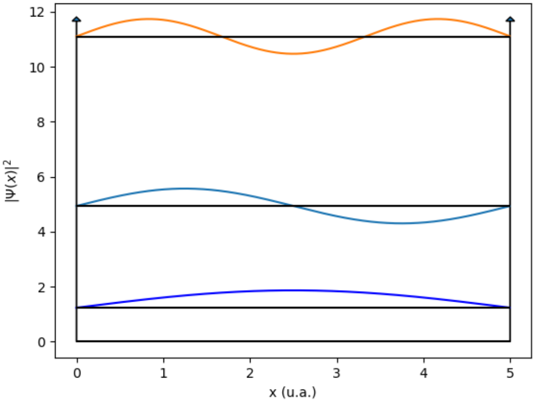


Figure: Trois première fonctions propres de la particule dans une boîte

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

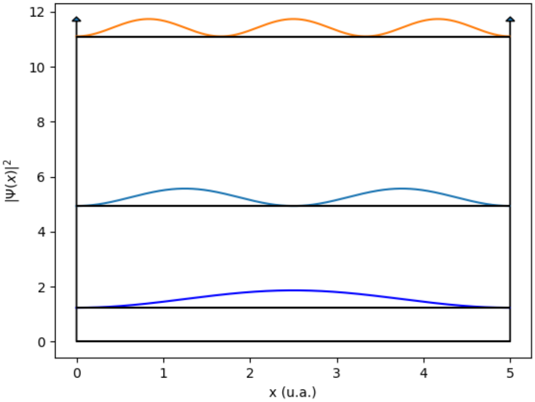


Figure: Trois première fonctions propres de la particule dans une boîte

# 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

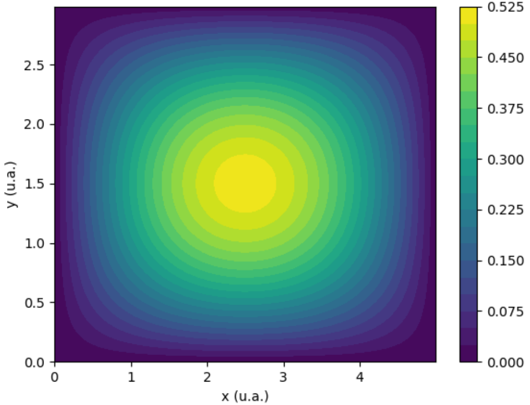


Figure: Fonction propre $\psi_{1,1}(x, y)$ d'une boîte bidimensionnelle de dimension $L_x = 5$ *u.a.* et $L_y = 3$ *u.a.*

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

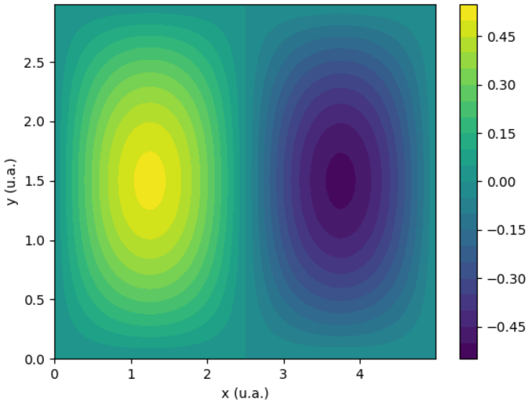


Figure: Fonction propre $\psi_{2,1}(x, y)$ d'une boîte bidimensionnelle de dimension $L_x = 5$ *u.a.* et $L_y = 3$ *u.a.*

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

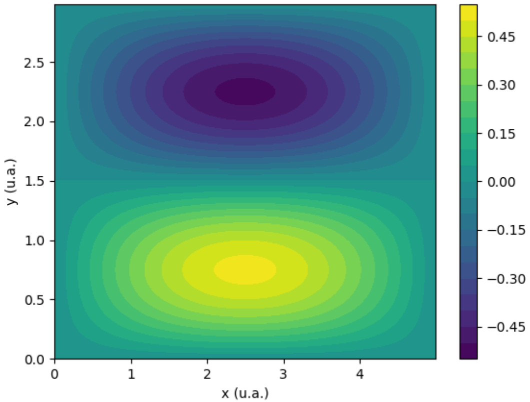


Figure: Fonction propre $\psi_{1,2}(x, y)$ d'une boîte bidimensionnelle de dimension $L_x = 5$ *u.a.* et $L_y = 3$ *u.a.*

# Équation de Shrödinger indépendante du temps

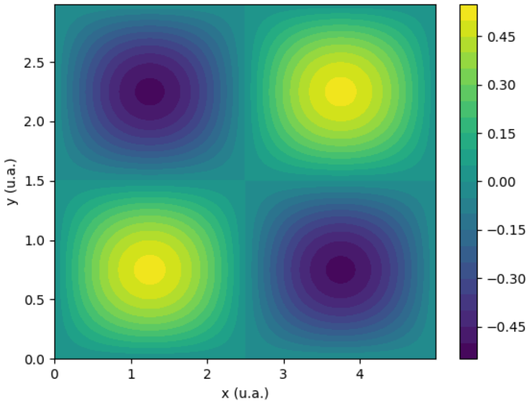


Figure: Fonction propre $\psi_{2,2}(x,y)$ d'une boîte bidimensionnelle de dimension $L_x = 5$ $u.a.$ et $L_y = 3$ $u.a.$