

Université de Liège
Faculté des Sciences Appliquées
Année académique 2022–2023



Interaction au sein d'un gaz raréfié
Potentiel de Lennard-Jones

PHYS2026-2 | Physique 4
Prof : N. D. Nguyen

Héloïse JANDRAIN
s210980

Emile WERTZ
s210842

1 Introduction

L'étude réalisée est centrée sur le potentiel de Lennard-Jones, qui quantifie sous la forme d'un potentiel le bilan des forces attractives et répulsives au sein d'un système de deux atomes voisins. Les interactions entre ces deux atomes sont dues à la force de Van der Waals, elle même étant une conséquence de la dynamique quantique.

$$V_{LJ}(r) = 4E_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Même si le potentiel de Lennard Jones est un modèle très simplifié, la variation de ses paramètres permet de s'approcher de cas réels et sa résolution par calcul numérique est plus simple que celle des potentiels "réels" qui n'apportent pas d'amélioration significative par rapport à la précision des résultats (tout en demandant une complexité plus élevée).

Le cas proposé pour ce projet est celui de deux atomes de gaz, le but est donc de trouver, par le biais du potentiel de Lennard Jones en association avec l'équation de Schrödinger, les niveaux d'énergie atteignables pour différentes valeurs des paramètres du potentiel de Lennard Jones. En théorie, la particule étudiée dans ce potentiel est donc un atome mais ici on prendra un électron.

2 Décomposition

Le problème d'échelonnage d'une fonction courbe peut être résolu de plusieurs manières, plus ou moins précises.

Nous avons choisi une méthode qui, dans un premier temps, calcule l'aire sous la courbe dans l'intervalle d'étude de la fonction. En suite, en fonction du nombre de puits requis, cette aire est divisée en ce nombre de puits, et on attribue ces sections égales de l'aire totale à chaque "marche".

La largeur de la marche est décidée par le calcul de l'aire sous la courbe depuis le point initial jusqu'à ce que l'aire soit égale à la fraction de l'aire totale voulue, pour se faire, on calcule l'intégrale du potentiel entre le point initial de la marche (qui est initialement tout à gauche) et un point arbitraire qui est plus grand que l'initial, car augmenté d'un pas arbitraire qui décidera la précision de l'approximation de l'aire (nous avons choisi 1000 points entre les extrémités du calcul), une fois que l'aire sous la courbe est égale à la fraction voulue, la prochaine marche commence.

Concernant les valeurs en ordonnée, elles valent le minimum local de la fonction dans l'intervalle ou l'intégrale a été calculée.

Cette méthode d'échelonnage doit être particularisée pour la fonction du potentiel de Lennard-Jones, la particularité se trouve dans le choix de l'intervalle d'étude.

En effet, la fonction étant exponentielle en r tendant vers zéro on doit commencer l'intervalle d'étude le plus tard possible et de l'autre côté (en r tendant vers l'infini) la fonction se rapproche assez vite de zéro donc on ne doit pas la terminer trop loin pour ne pas fausser l'échelonnage (et éviter des calculs inutiles d'emblée). De façon empirique il a été conclu que pour avoir une approximation "optimale" il faut que l'intervalle dépende de σ par la relation suivante : $(x_{min}, x_{max}) = (\sigma - 0.01, 5 \cdot \sigma)$

Ci-dessous, un graphique montrant une approximation d'ordre 1 et 10 de la courbe du potentiel de Lennard-Jones avec la méthode énoncée :

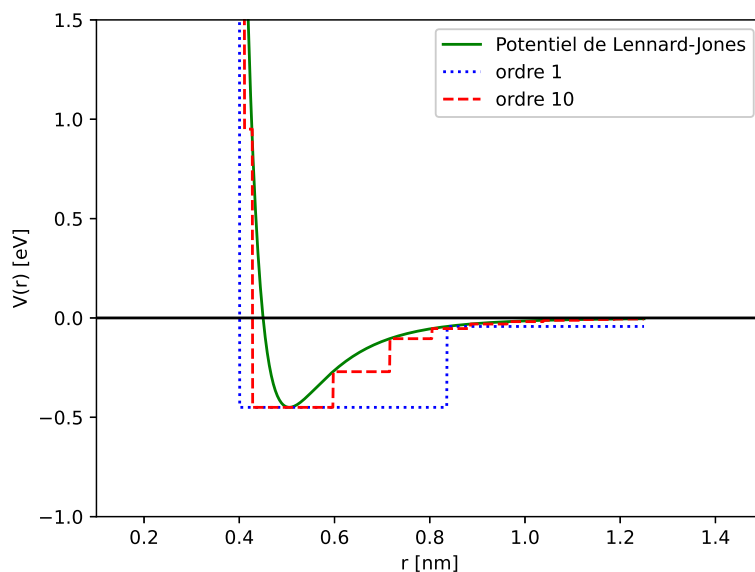


FIGURE 1 – Approximation du potentiel de Lennard-Jones par la méthode énoncée

3 Equation de Schrödinger pour une approximation d'ordre 1

On prend donc l'approximation (par la méthode énoncée) d'ordre 1 où on définit, $-E_0$ la profondeur du puits, E l'énergie de la particule étudiée, on suppose que $E > -E_0$ (sinon rien n'est atteignable), et on cherche pour $E < 0$ (sinon ça correspond à un électron libre)

On définit a , la position du mur de potentiel infini et, b la largeur du puits (la position de la marche est donc $x = a + b$) et on résoud l'équation de Schrödinger, en une dimension et indépendante du temps.

On découpe le cas étudié en deux régions, la première (I) se situant dans le puits, et la deuxième (II), où le potentiel est nul (au delà de $a + b$).

Pour la région I :

$$\frac{\partial^2 \Phi_I}{\partial^2 x} + k_1^2 \Phi_I = 0 \quad \text{où} \quad k_1^2 = \frac{2m(E_0 + E)}{\hbar^2}$$

La résolution de l'équation différentielle (son polynôme caractéristique, au vu de sa nature : coefficients constants, d'ordre 1) donne :

$$\phi_I(x) = A \cos(k_1 x) + B \sin(k_1 x)$$

Pour la région II :

Du au signe de l'énergie de l'électron dans la première région :

$$\frac{\partial^2 \phi_{II}}{\partial^2 x} - k_2^2 \phi_{II} = 0 \quad \text{où} \quad k_2^2 = \frac{-2mE}{\hbar^2}$$

La résolution de l'équation différentielle donne $\phi_{II}(x) = C e^{k_2 x} + D e^{-k_2 x}$

Comme $\phi_{II}(x)$ doit être non nul sur l'intervalle de x associé à cette région, on a $C = 0$, il vient donc : $\phi_{II}(x) = D e^{-k_2 x}$

On a dans les deux cas les conditions de continuité, car il s'agit d'une onde :

$$\phi_I(a) = 0 \tag{1}$$

$$\phi_I(a + b) = \phi_{II}(a + b) \tag{2}$$

$$\phi'_I(a + b) = \phi'_{II}(a + b) \tag{3}$$

L'équation 1 se traduit par :

$$A \cos(k_1 a) + B \sin(k_1 a) = 0 \tag{4}$$

$$\Leftrightarrow A - \frac{B \sin(k_1 a)}{\cos(k_1 a)} = -B \tan(k_1 a) \tag{5}$$

Ce qui donne :

$$\begin{aligned} \phi_I(x) &= B \frac{\sin(-k_1 a)}{\cos(-k_1 a)} \cos(k_1 x) + B \sin(k_1 x) \\ &= \frac{B}{\cos(-k_1 a)} (\sin(-k_1 a) \cos(k_1 x) + \cos(-k_1 a) \sin(k_1 x)) \end{aligned}$$

On pose : $A' = \frac{B}{\cos(-k_1 a)}$, ce qui nous permet de réécrire l'équation précédente sous la forme :

$$\phi_I(x) = A' \sin(k_1 (x - a))$$

On fait ensuite un système avec les équations 2 et 3.

$$\begin{cases} A \cos(k_1 a) + B \sin(k_1 a) = A' \sin(k_1 b) = D e^{-k_2(a+b)} \\ k A' \cos(k_1((a+b)-a)) = k_1 A' \cos(k_1 b) = -k_2 D e^{-k_2(a+b)} \end{cases} \quad (6)$$

En divisant la première équation par la deuxième du système (6) on a :

$$\begin{aligned} \frac{A' \sin(k_1 b)}{k_1 A' \cos(k_1 b)} &= \frac{D e^{-k_2(a+b)}}{-k_2 D e^{-k_2(a+b)}} \\ \Leftrightarrow \frac{\tan(k_1 b)}{k_1} &= \frac{1}{-k_2} \\ \Leftrightarrow k_1 \tan(k_1 b) &= -k_2 \\ \Leftrightarrow k_2 b &= -k_1 b \cotan(k_1 b) \end{aligned}$$

La relation entre k_1 et k_2 permet de définir l'énergie.

On remarque aussi que

$$k_2^2 + k_1^2 = \frac{2m(E_0 + E)}{\hbar^2} + \frac{-2mE}{\hbar^2} = \frac{2mE_0}{\hbar^2} \quad \text{où} \quad (k_2 b)^2 + (k_1 b)^2 = \frac{2mb^2 E_0}{\hbar^2}$$

On pose $x = k_1 b$ et $y = k_2 b$ en suite, on prend les intersections entre $x^2 + y^2 = R^2$ ou $R = \sqrt{\frac{2mb^2 E_0}{\hbar^2}}$ et $y = -x \cotan(x)$ que l'on trouve graphiquement.

On sait que $K_2 b$ et $k_1 b$ sont positifs donc on considère uniquement le premier quadrant. Pour déterminer R on prend les valeurs des constantes (en unités du système international), on prend $m = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, la masse de l'électron, $\hbar = 1.055 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, la constante de Plank réduite, $E_0 = 5 \text{ eV} = 8.01088317 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ et $b = 0.47547$ (avec $\sigma = 0.5 \text{ nm}$ et notre approximation). Ce qui donne $R = 5.4469282 \frac{\text{kg}^{1/2} \text{ m}}{\text{s}^{1/2}}$

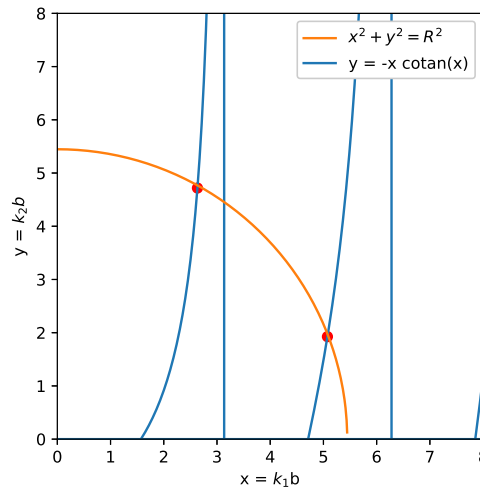


FIGURE 2 – Exemple de quantification d'énergie pour $R = 5.4469282 \frac{\text{kg}^{1/2} \text{ m}}{\text{s}^{1/2}}$, la ligne bleue verticale correspond à une erreur d'affichage due au logiciel utilisé, il s'agit d'une asymptote et n'est pas prise en compte lors du calcul d'intersections.

On trouve donc dans ce cas deux intersections, et donc deux combinaisons de k_1 et k_2 .

$$k_{1a} = 5.536857 \cdot 10^9 \frac{\text{kg}^{1/2}}{\text{s}^{1/2}}, \quad k_{2a} = 9.9229 \cdot 10^9 \frac{\text{kg}^{1/2}}{\text{s}^{1/2}} \quad \text{et} \quad k_{1b} = 10.6736945 \cdot 10^9 \frac{\text{kg}^{1/2}}{\text{s}^{1/2}}, \quad k_{2b} = 4.05043 \cdot 10^9 \frac{\text{kg}^{1/2}}{\text{s}^{1/2}}$$

donc 2 niveaux d'énergie atteignables qui sont donnés par $E_a = -\frac{K^2 \hbar^2}{2m} = 6.0105 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 3.751 \text{ eV}$ et $E_b = -\frac{K^2 \hbar^2}{2m} = 3.7515039 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 0.625 \text{ eV}$

On traite en suite une méthode de résolution numérique, valable pour tout n (nombre de puits) mais utilisée ici pour $n = 1$. On repart donc du formalisme matriciel montré en (2), qui donne l'équation de continuité sur une marche de potentiel, le système d'équations peut s'écrire comme suit :

$$\begin{pmatrix} e^{jc} & e^{-jc} \\ je^{jc} & -je^{-jc} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{lc} & e^{-lc} \\ le^{lc} & -le^{-lc} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}$$

Où j et l ont la même forme que k avec E_0 variable, car il s'agit de la profondeur du puits de la zone, il peut donc être complexe en fonction de la position de E par rapport au puits défini. En suite on définit c , qui est la position de la marche de potentiel, ce qui nous mène à la forme suivante :

$$M_I \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = M_{II} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}$$

La généralisation pour un nombre n de marches est la suivante :

$$\begin{pmatrix} E \\ F \end{pmatrix} = M_{n+1}^{-1} M'_n M_n^{-1} \dots M_{II}^{-1} M_I \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = M_{tot} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$$

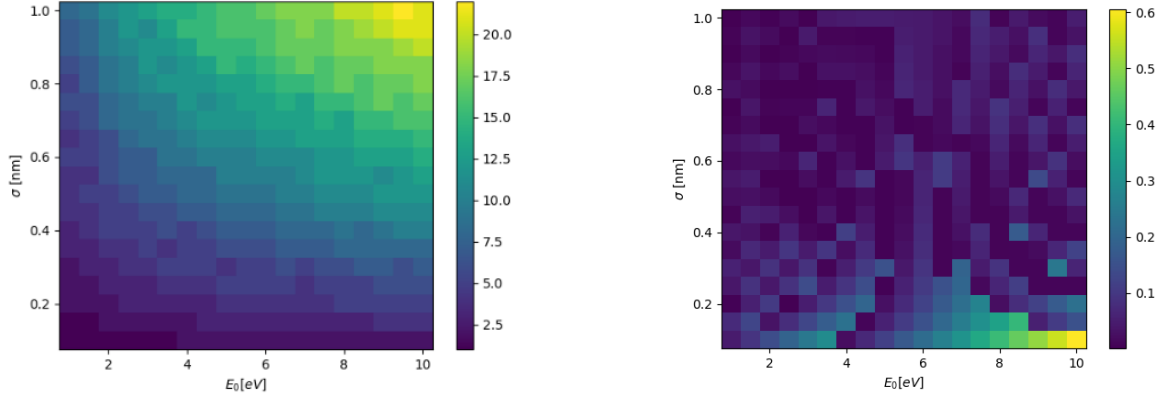
Où le M et M' se différencient par la position de la marche " c " (à gauche ou à droite respectivement). La normalisation de ϕ ($\int_{-\infty}^{\infty} |\phi|^2 = 1$) induit que E soit égal à zéro et la condition à la barrière infinie 2 implique $A = -B \tan(ka)$ ce qui donne :

$$\begin{aligned} A M_{tot,11} + B M_{tot,12} &= E \\ \Leftrightarrow \tan(ka) M_{tot,11} - M_{tot,12} &= 0 \end{aligned}$$

Où M_{tot} est la matrice contenant le produit matriciel des M_i^{-1} pour $i \in [1, n - 1]$ fois M_n (non inversée). On utilise en suite ce même formalisme pour résoudre le problème dont la résolution analytique a été décrite précédemment, cependant l'implémentation de cette méthode n'a pas abouti à un résultat correspondant à l'étude analytique.

4 Quantification de l'énergie pour des variables données

Pour regarder l'influence de E_0 et σ on créé deux "heat map" une pour le nombre d'états liés et l'autre pour la valeur de l'énergie minimale possible pour chaque combinaison de σ allant de 0.1 à 1 et de E_0 allant de 1 à 10. Une heat map consiste en un graphique reprennant les valeurs de E_o en abscisse, σ en ordonnée et aussi un troisième axe "de couleur" qui représente dans un premier temps le nombre d'états liés pour chaque combinaison de E_o et σ et dans un second la valeur minimale de l'énergie atteignable.



(a) Heat map des énergies avec les couleurs représentant la valeur absolue de la plus petite énergie en eV

(b) Heat map des énergies avec les couleurs représentant le nombre d'état lié

FIGURE 3 – Heat map

Pour le nombre d'états liés, on voit bien qu'il incrémente avec E_o et σ .

Cela s'explique par le fait que plus le puit est profond plus on a des énergies atteignables, ce qui est aussi logique lorsque le puits augmente en largeur.

Pour les énergies minimums, la largeur du puit n'est pas censée modifier fortement l'énergie, les changements viennent ici du fait que l'approximation change en fonction de σ . La valeur minimum atteignable est censée augmenter en valeur absolue (donc devenir plus négative) avec l'augmentation de E_0 , plus le puit est profond plus l'énergie minimum atteignable est petite (et donc sa valeur absolue grande), ce qui est bien l'effet observé.

Les graphiques ci-dessus ont été obtenus avec une ancienne version du code à celle fournie avec ce rapport, qui avait des valeurs cohérentes mais fausses (les calculs des k n'étaient pas pris au bons endroits), lors des nombreuses tentatives d'amélioration du code cette version a été perdue, mais ces graphiques ont quand mêmes été repris dû à leur rapprochement aux valeurs attendues.

5 Ordre de optimal

Même si la méthode de résolution par formalisme matriciel n'est pas fonctionnelle, la méthode décrite dans l'énoncé du projet :

$$P(n) = 4e(n) + T(n) \text{ avec } e(n) = \frac{E_1(n) - E_1(100)}{E_1(100)} \text{ et } T(n) = \frac{t(n)}{t(100)} \quad (7)$$

à été implémentée et la figure obtenue est la suivante :

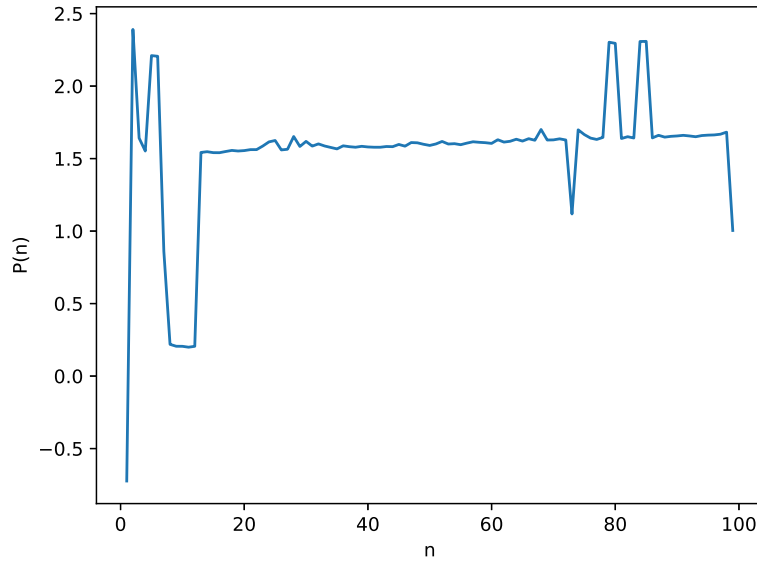


FIGURE 4 – P en fonction du nombre de puits n

Bien que l'observation de ce graphique apporte peu de conclusions, du à la nature peu consistante de valeurs de P trouvées, il est quand même possible d'estimer un " n_{opt} " autour de $n = 20$, car les incréments suivants ne se rapprochent pas de la valeur de référence $E_1(n = 100)$ de façon suffisante à justifier l'incrément de temps requis pour les calculer.

6 Étude de la fonction d'onde

Sous question non réalisée par manque de temps.

7 Commentaires

Bien que le rapport final de ce projet et plus que décevant, et nous en sommes grandement désolés, nous aimerions souligner le fait qu'il a été réalisé dans des conditions plus que non optimales, en effet, ce groupe est constitué de deux personnes uniquement (choix non volontaire), alors que la charge de travail était initialement prévue pour des groupes de quatre.

La question 7 à été quand même dispensée, et nous vous en sommes reconnaissants.