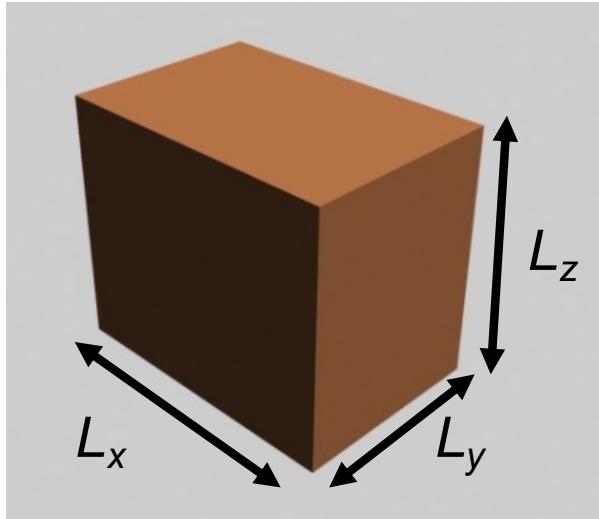


Cours 12

Solutions particulières de l'équation de Schrödinger

- Puits infini en 3d
- Oscillateur harmonique
- Atome d'hydrogène
- Puits couplés et bandes d'énergie
- Oscillation quantique

Puits infini en 3d



La particule quantique est confinée à l'intérieur du puits 3d :

- $V(x, y, z) = 0$ pour $0 < x < L_x$
 $0 < y < L_y$
 $0 < z < L_z$
- $V(x, y, z) \rightarrow \infty$ ailleurs

Équation de Schrödinger :

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

Puits infini en 3d : problème séparable

Le potentiel peut s'écrire :

$$V(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$$

On cherche alors une solution séparable en x , y , et z :

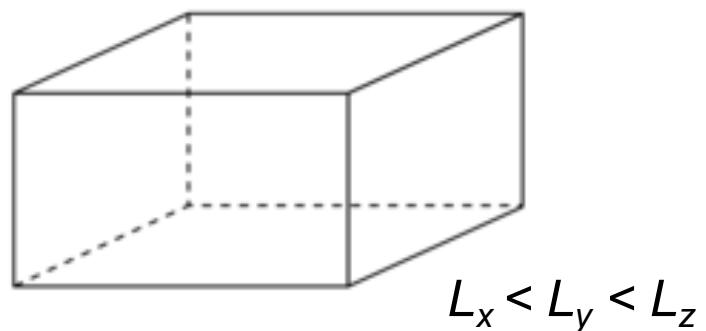
$$\phi(x, y, z) = \phi_x(x) \cdot \phi_y(y) \cdot \phi_z(z)$$

Le problème se transforme en 3 équations :

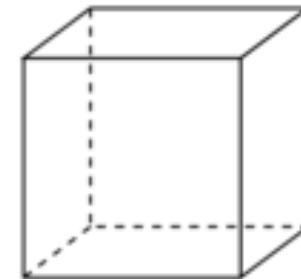
$$\left. \begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi_x(x) + V_x \phi_x(x) = E_x \phi_x(x) \\ & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \phi_y(y) + V_y \phi_y(y) = E_y \phi_y(y) \\ & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi_z(z) + V_z \phi_z(z) = E_z \phi_z(z) \end{aligned} \right\} \quad E = E_x + E_y + E_z$$

Puits infini en 3d : spectre et états propres

Prisme droit à base rectangulaire



Box cubique



Spectre

$$E = n_x^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL_x^2} + n_y^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL_y^2} + n_z^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL_z^2}$$

Spectre

$$E = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$$

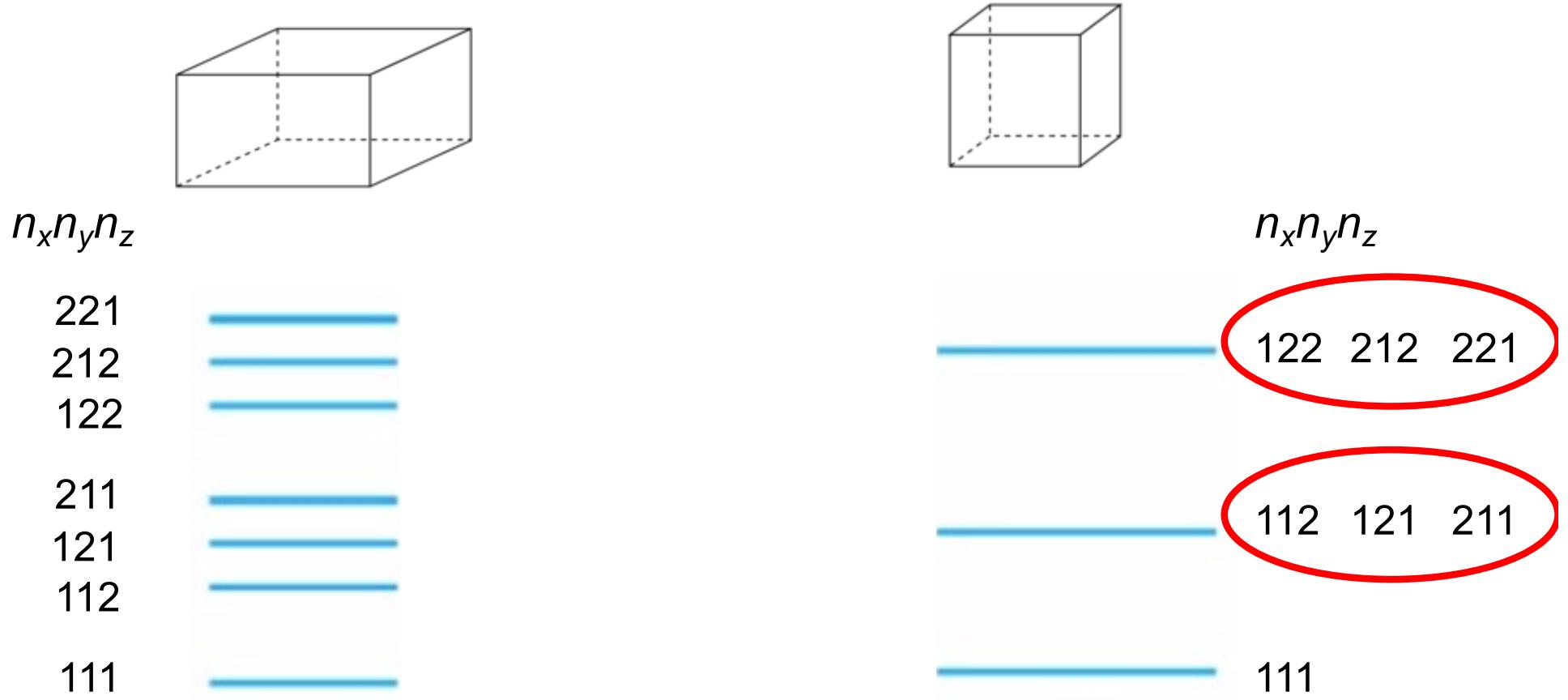
État propre

$$\phi = C \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right)$$

État propre

$$\phi = C \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right)$$

Puits infini en 3d : dégénérescence



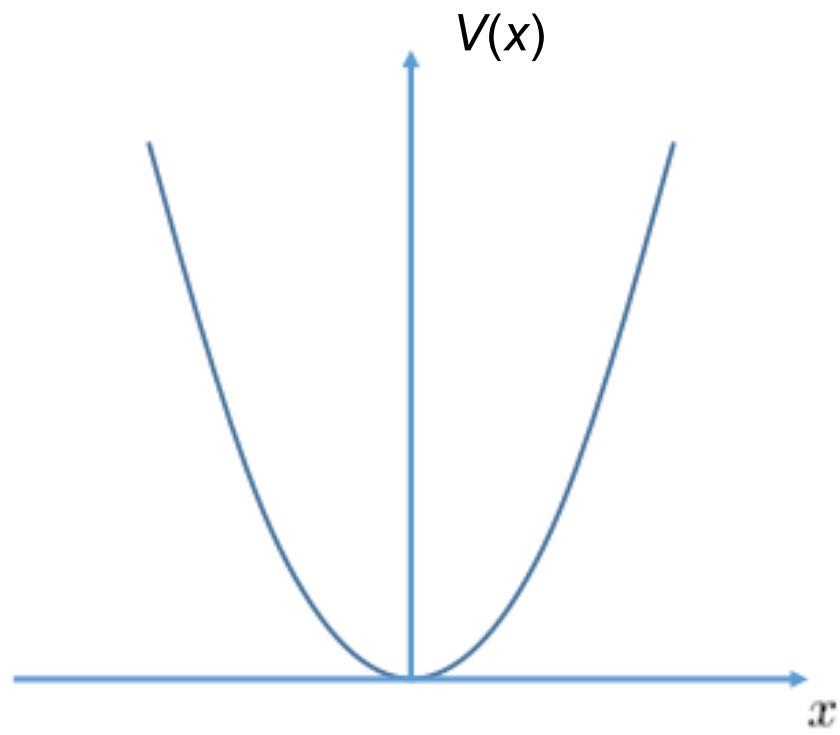
- Lorsqu'il y a plusieurs états propres qui ont la même énergie, on dit que le niveau énergétique est dégénéré.
- La dégénérescence intervient généralement à cause d'une propriété de symétrie du potentiel : $L_x = L_y = L_z$.

Cours 12

Solutions particulières de l'équation de Schrödinger

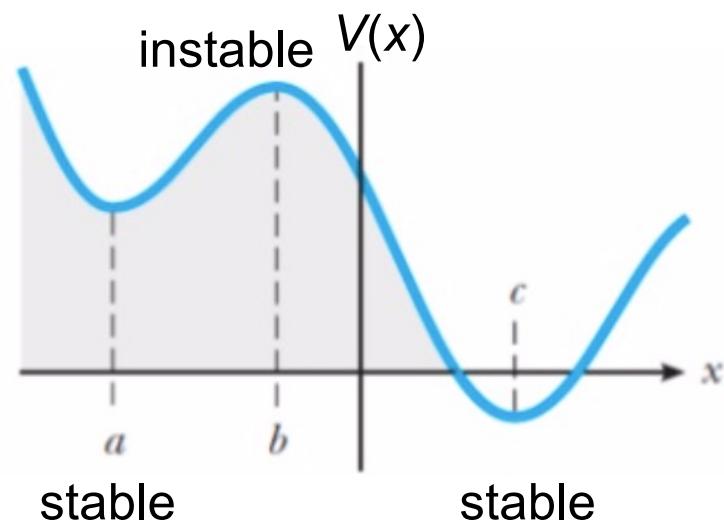
- Puits infini en 3d
- Oscillateur harmonique
- Atome d'hydrogène
- Puits couplés et bandes d'énergie
- Oscillation quantique

Oscillateur harmonique



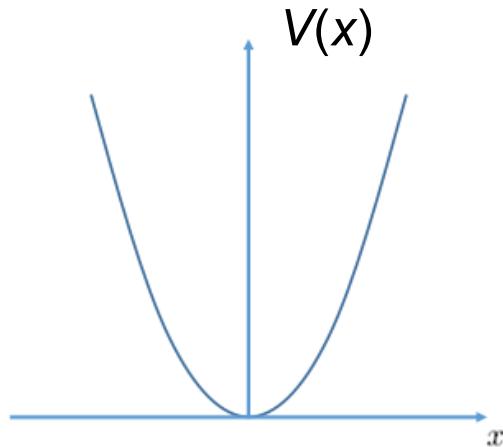
Potentiel parabolique

$$V(x) = \frac{1}{2} \kappa x^2 = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$$



Oscillateur harmonique quantique

Équation de Schrödinger indépendante du temps



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

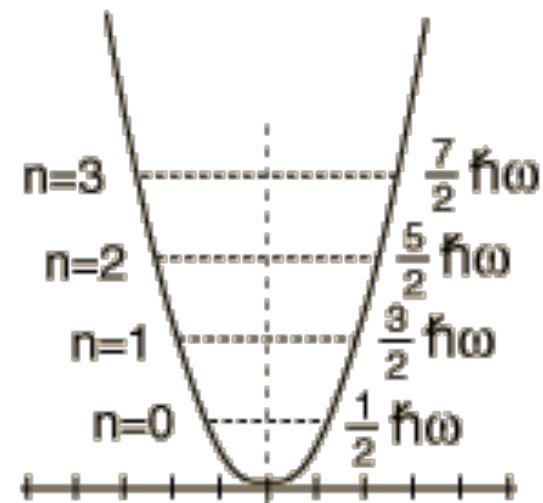
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x) + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \phi(x) = E \phi(x)$$

Spectre de l'oscillateur harmonique quantique

La particule quantique est toujours confinée → spectre complètement discret

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$$

avec $n = 0, 1, 2, 3, \dots$



- On retrouve le spectre de Planck avec un décalage.
- L'état fondamental (pour $n = 0$) a une énergie finie $E_0 = \hbar\omega / 2$, qui correspond à l'énergie de point zéro (principe d'incertitude).

Oscillateur harmonique : états propres

États propres

$$\phi_n(x) = H_n(x) \exp(-\alpha x^2/2) \quad \text{où} \quad \alpha = m\omega/\hbar$$

$H_n(x)$ sont des polynômes de Hermite.

$$\phi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-y^2/2}$$

$$\phi_1(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{2}y e^{-y^2/2}$$

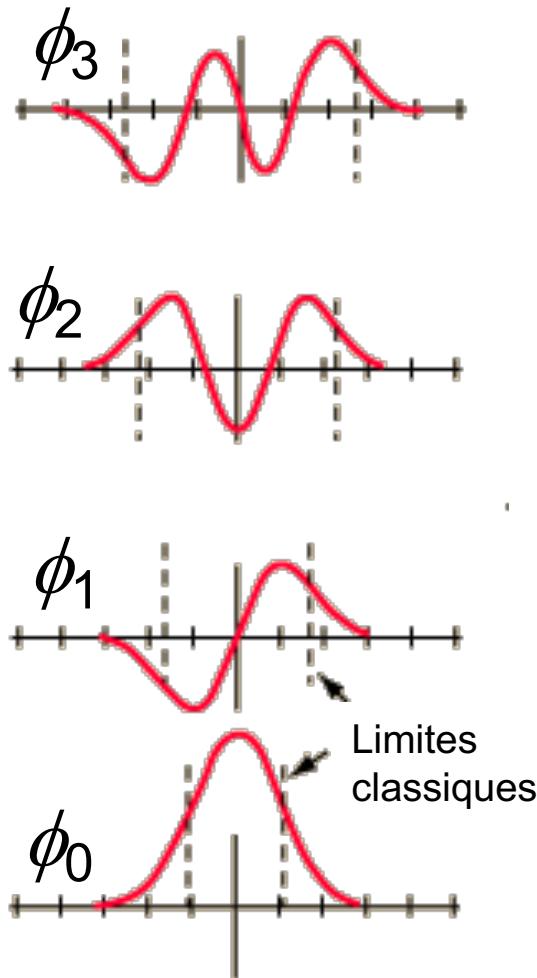
$$y = \sqrt{\alpha} x$$

$$\phi_2(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2}}(2y^2 - 1) e^{-y^2/2}$$

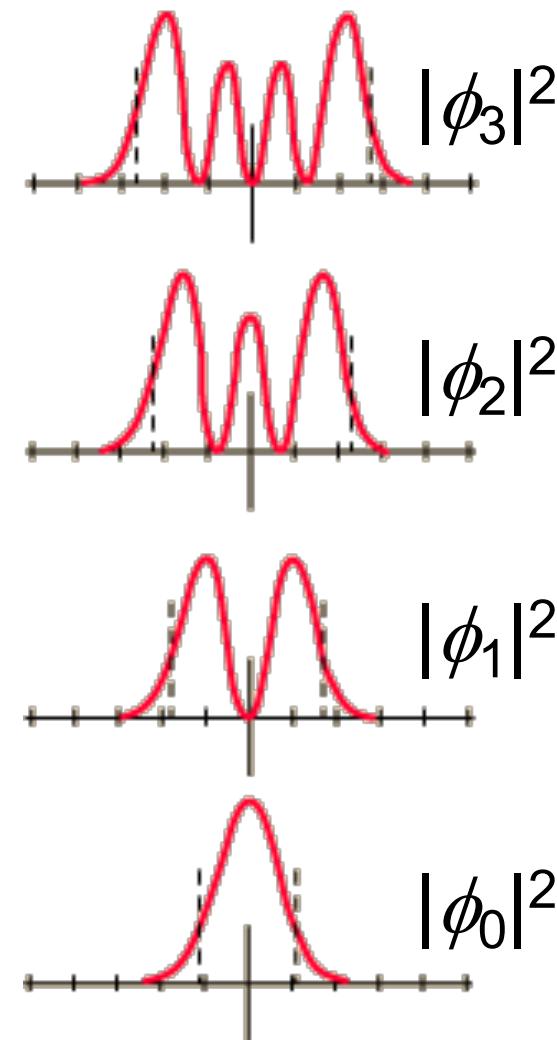
$$\phi_3(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{3}}(2y^3 - 3y) e^{-y^2/2}$$

Oscillateur harmonique : états propres

Fonction d'onde



Densité de probabilité



Osculateur harmonique: état fondamental ($n = 0$)

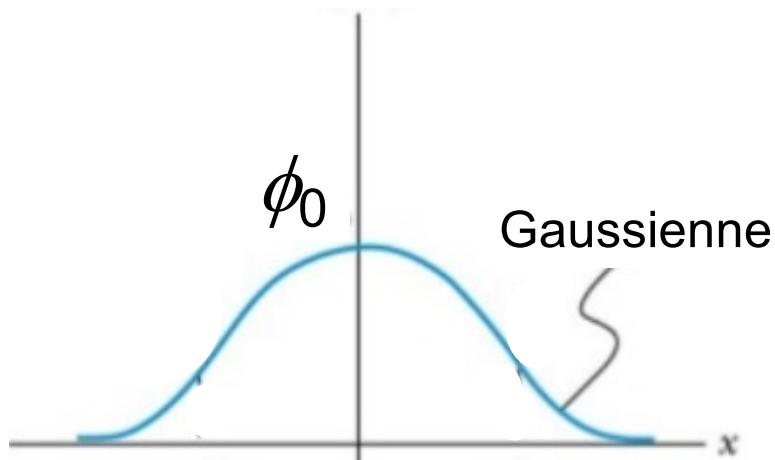
Énergie

$$E_0 = \hbar\omega / 2$$

énergie de point zero

État propre

$$\phi_0 = A \exp \left(- \frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right)$$

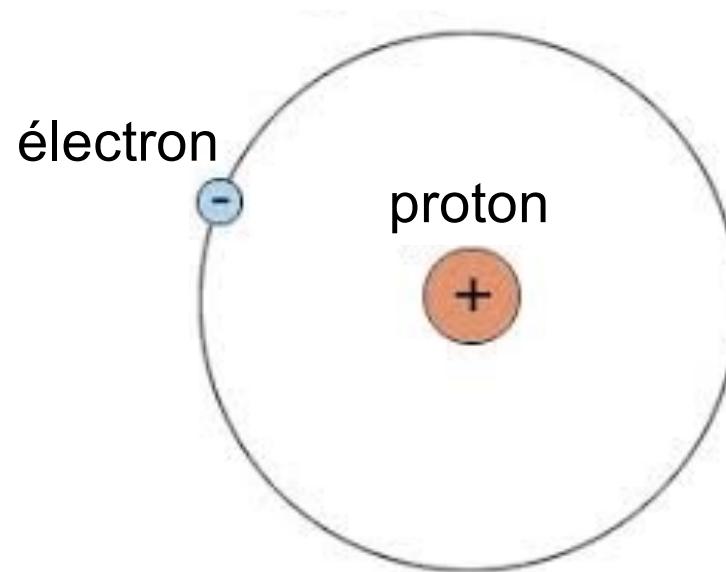


Cours 12

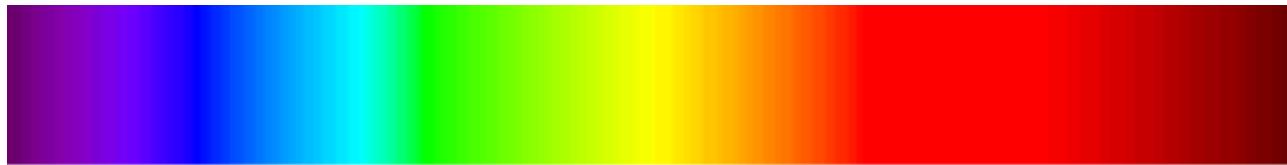
Solutions particulières de l'équation de Schrödinger

- Puits infini en 3d
- Oscillateur harmonique
- Atome d'hydrogène
- Puits couplés et bandes d'énergie
- Oscillation quantique

Atome d'hydrogène



Lignes spectrales de l'atome H dans le visible



Spectre é.m.
dans le visible



Absorption

397.0
410.2 486.2 656.3
434.1

Wavelength in nanometers



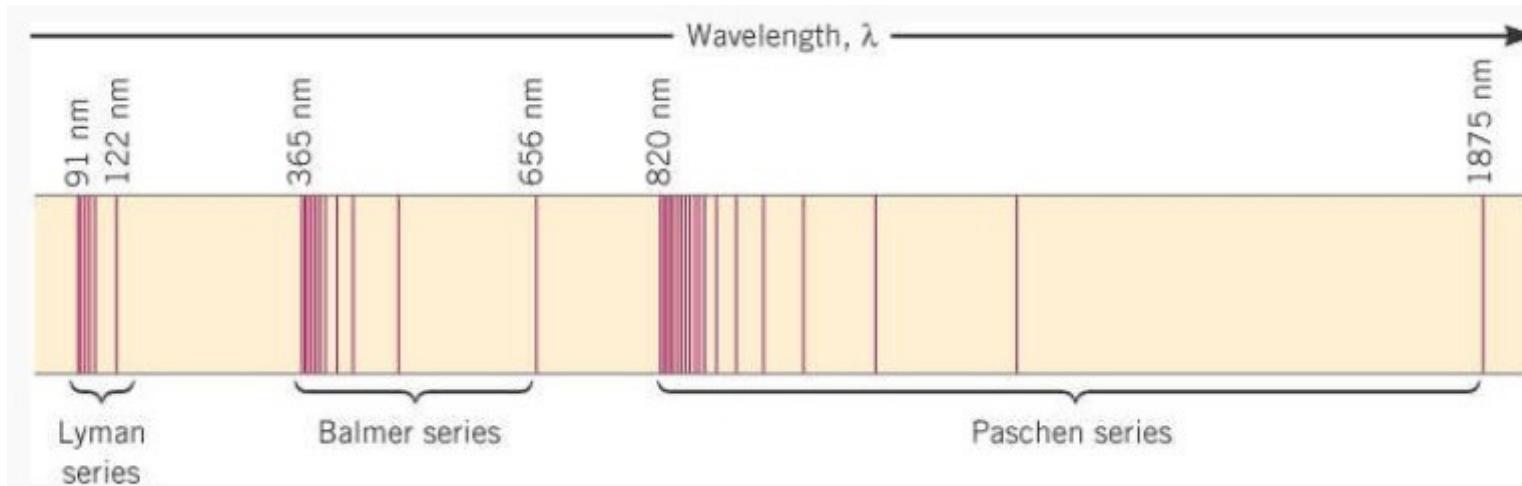
Émission

Formule empirique de Johann Balmer (1885) :

$$\lambda = B \frac{m^2}{m^2 - n^2}$$

où $n = 2, m = 3, 4, \dots$ et $B = 3.6456 \times 10^{-7} \text{ m}$

Séries de lignes spectrales de l'atome H



ultraviolet
T. Lyman
1906-1914

visible
J. Balmer
1885

infrarouge
F. Paschen
1908

Formule de Rydberg (1888) :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Questions ouvertes

- Pourquoi y a-t-il des lignes spectrales discrètes dans le spectre de l'atome d'hydrogène ?

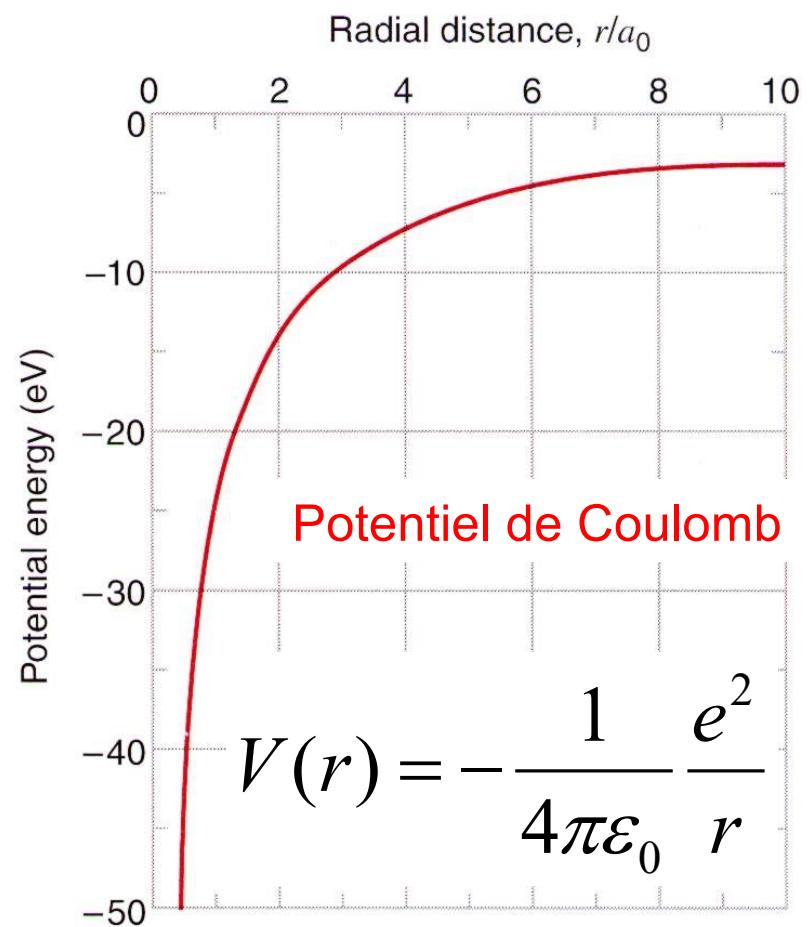
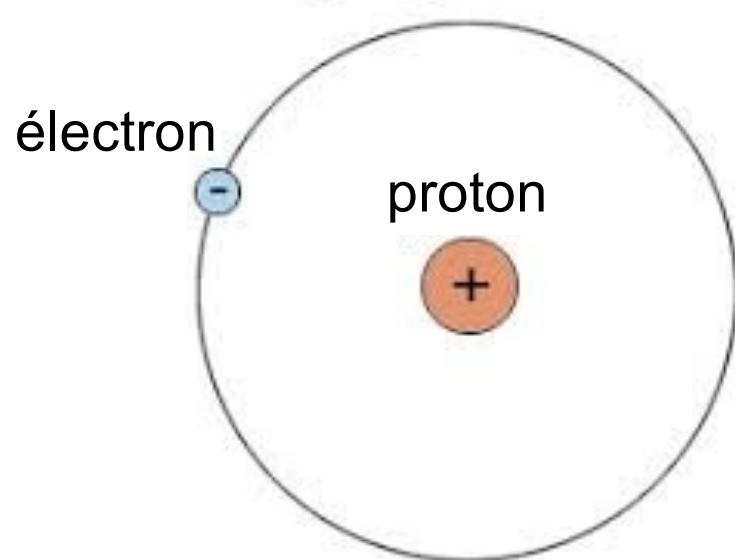
La physique classique ne permet pas de comprendre la nature discrète des échanges d'énergie (absorption et émission) avec le rayonnement électromagnétique.

- Pourquoi les longueurs d'onde observées obéissent-elles à la formule de Rydberg ?

Le premier modèle qui a donné une explication de ces lignes est dû à Nils Bohr en 1913, mais nous allons voir comment ces longueurs d'onde s'expliquent dans la théorie de la mécanique quantique.

Atome d'hydrogène : équation de Schrödinger

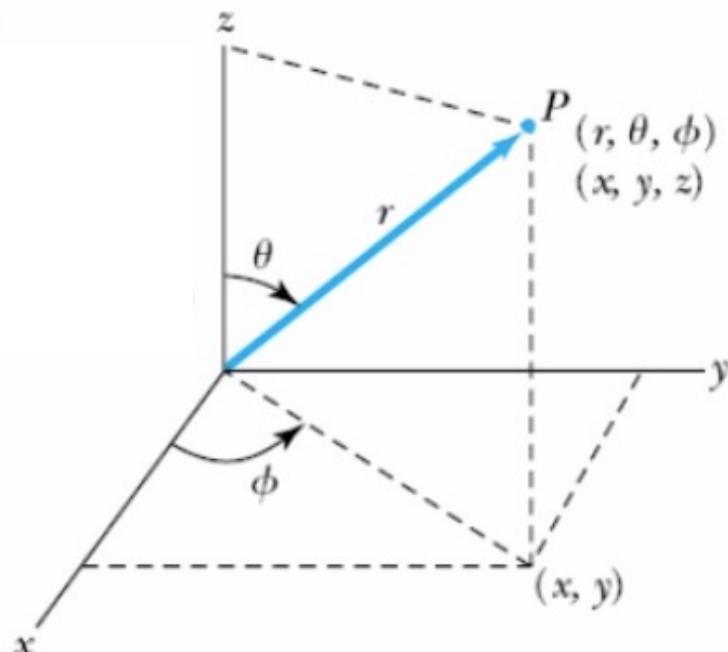
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \phi(\vec{r}) = E \phi(\vec{r})$$



Solution de l'équation de Schrödinger

symétrie sphérique → coordonnées polaires

$$\nabla^2 \rightarrow \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$



la solution est séparable en r , θ et ϕ

$$\phi(x, y, z) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

solution analytique pour tous les états !

Spectre de l'atome d'hydrogène

Énergies des états liés

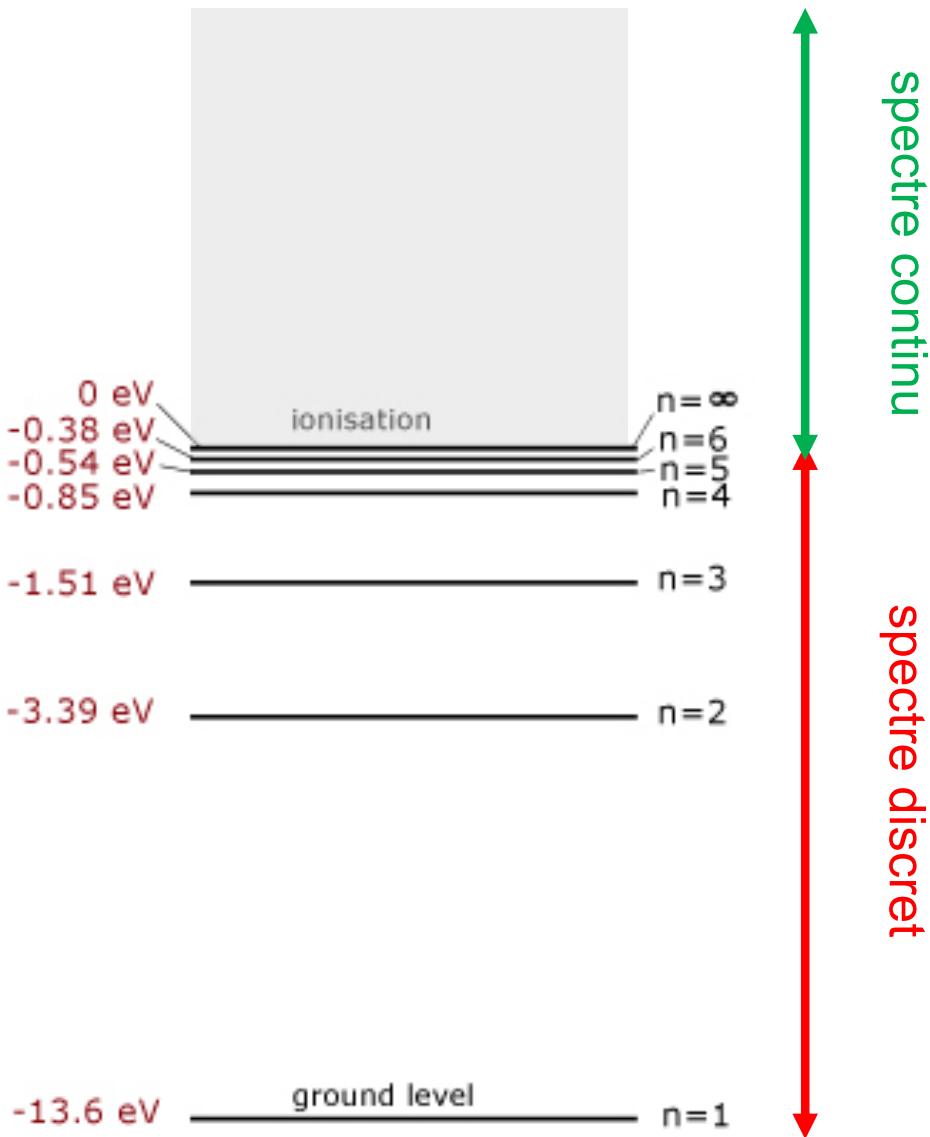
$$E_n = - \frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$
$$= - \frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

où $n = 1, 2, 3, \dots$

État fondamental

$$n = 1 \quad E_1 = -13.6 \text{ eV}$$

$$E_1 = -1 \text{ Ry}$$



État fondamental : fonction d'onde

- Fonction d'onde de l'état 1S (état fondamental, $n = 1$),
de symétrie sphérique car ne dépend que de $r = |\vec{r}|$

$$\phi_{1S} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^{3/2}}} e^{-r/a_0} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.0529 \text{ nm (rayon de Bohr)}$$

- Probabilité $P(r_1 < r < r_2)$ de trouver l'électron à une distance r du proton se trouvant entre r_1 et r_2 du proton :

$$P_{1S}(r_1 < r < r_2) = \int_{r_1}^{r_2} d\tau |\phi_{1S}(\vec{r})|^2 = \int_{r_1}^{r_2} dr \underbrace{4\pi r^2 \phi_{1S}^2(r)}_{\text{densité de probabilité radiale}}$$

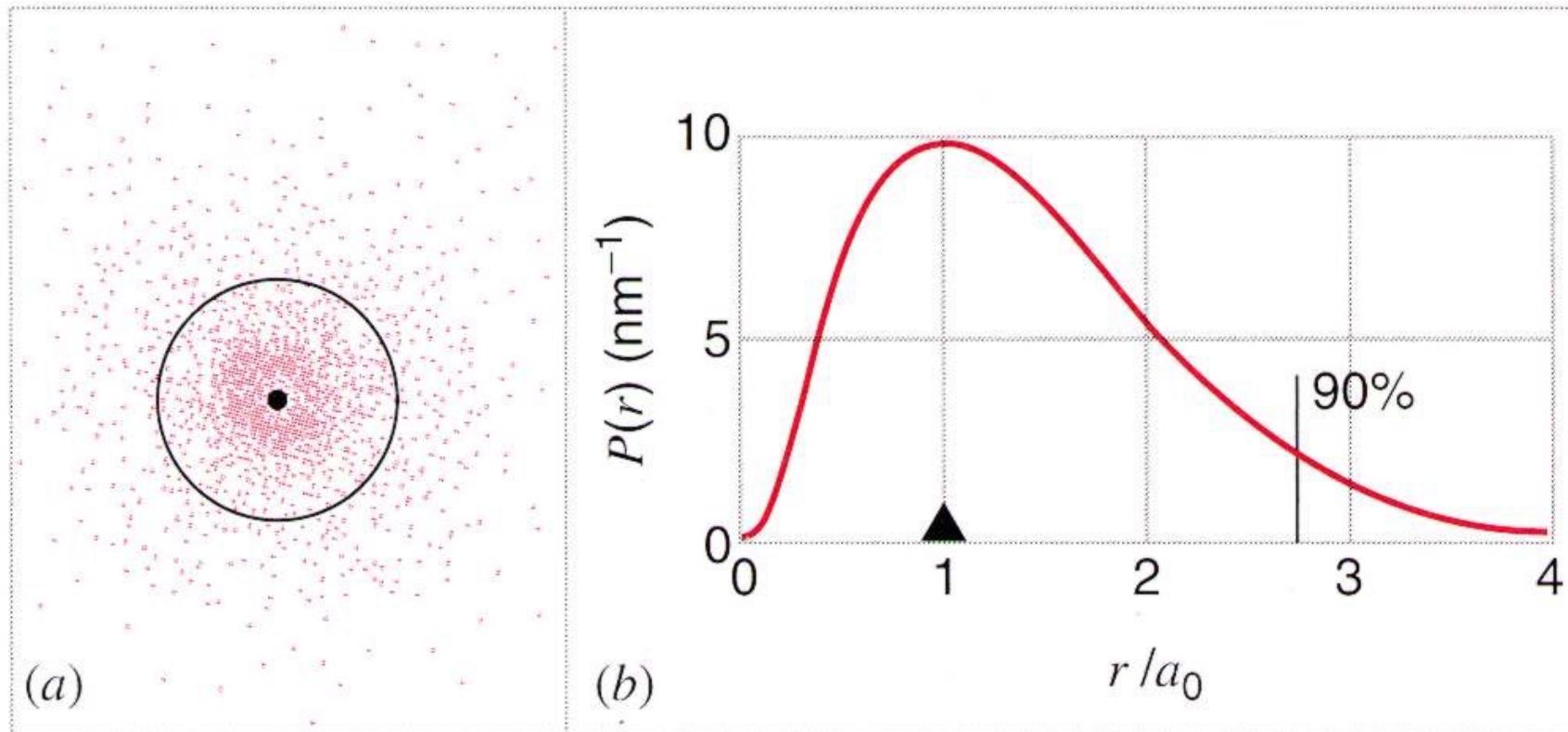
- Densité de probabilité radiale

$$p_{1S}(r) = 4\pi r^2 \phi_{1S}^2(r) = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0}$$

État fondamental de l'atome d'hydrogène

État 1s

$$\phi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^{3/2}}} e^{-r/a_0}$$



NB Cette description ne contient pas d'orbite !

État excité 2S

- Fonction d'onde de l'état 2S (état excité, $n = 2$),
de symétrie sphérique car ne dépend que de $r = |\vec{r}|$

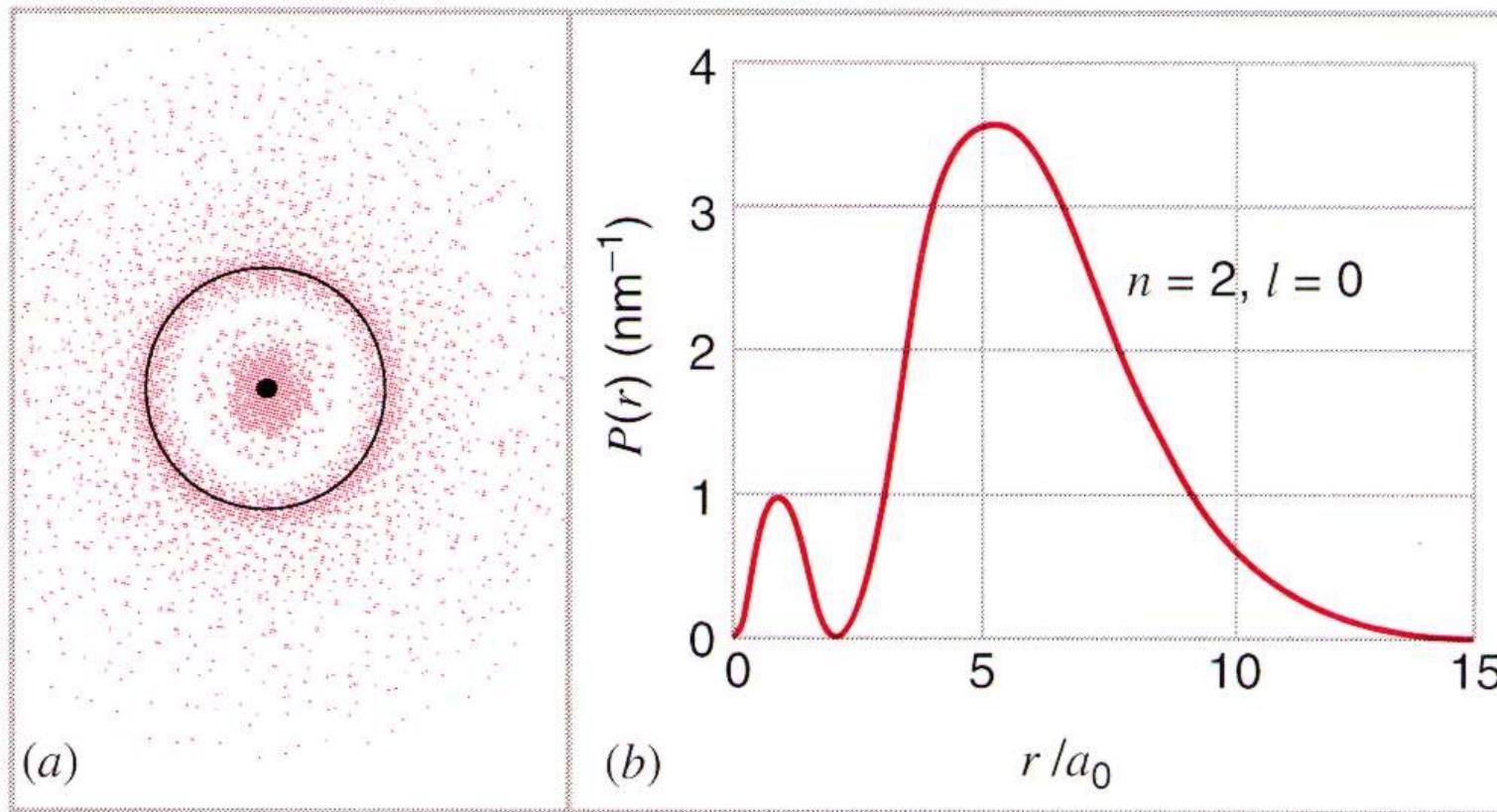
$$\phi_{2S} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}a_0^{3/2}} \left[2 - \frac{r}{a_0} \right] e^{-r/2a_0}$$

- Cet état est plus étendu que l'état fondamental 1S.
- La densité de probabilité radiale présente deux maxima.

$$p_{2S}(r) = 4\pi r^2 \phi_{2S}^2(r)$$

Atome d'hydrogène : état excite 2S

$$\phi_{2S} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}a_0^{3/2}} \left[2 - \frac{r}{a_0} \right] e^{-r/2a_0}$$



Les états excités 2P

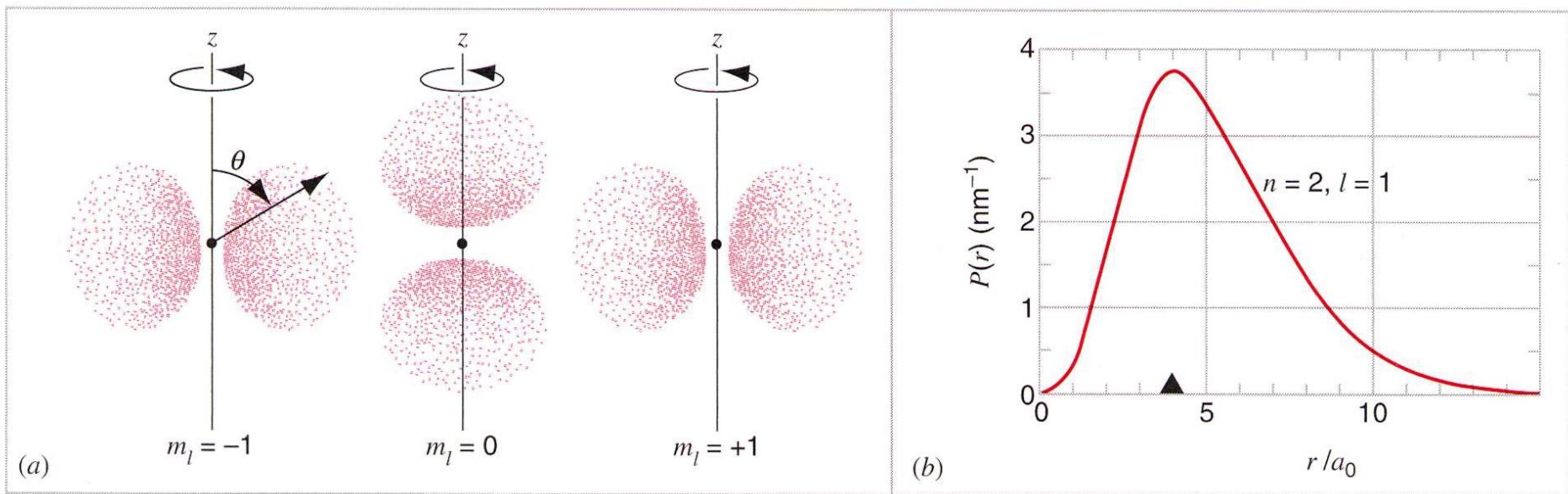
- L'état 2P a la même énergie que l'état 2S (E_2 pour $n = 2$).
On dit que ces états sont dégénérées en énergie.
- Cependant, l'état 2P n'a pas une symétrie sphérique, et dépend donc également des coordonnées θ et ϕ . L'état 2P a un moment angulaire différent par rapport à celui des états S.

$$\phi_{2P, m=0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos\theta$$

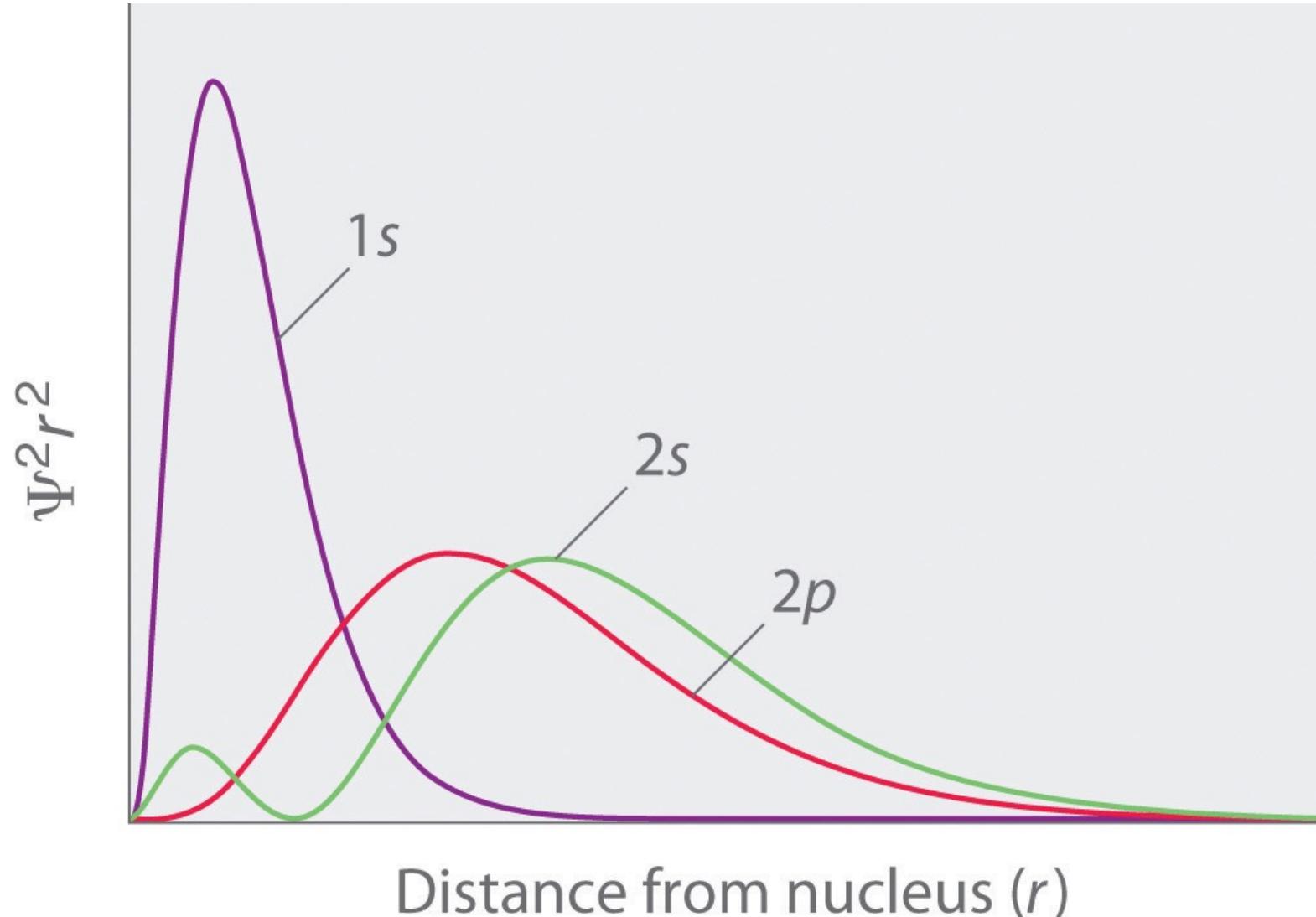
$$\phi_{2P, m=\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin\theta e^{\pm i\phi}$$

- Il existe trois orbitales spatiales 2P différentes, on les distingue par le moment magnétique $m = -1, 0, +1$.

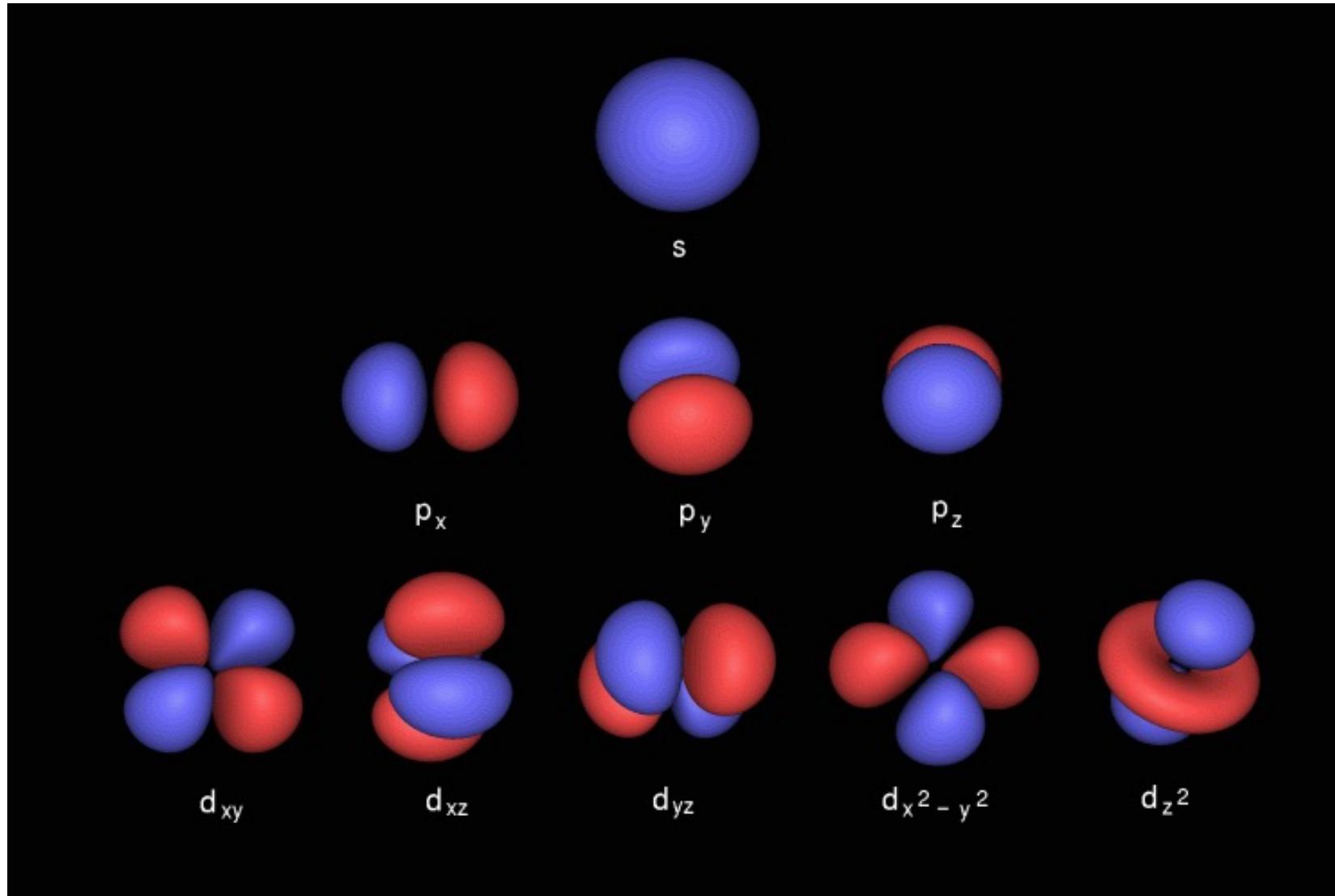
Atome d'hydrogène : les trois états 2P



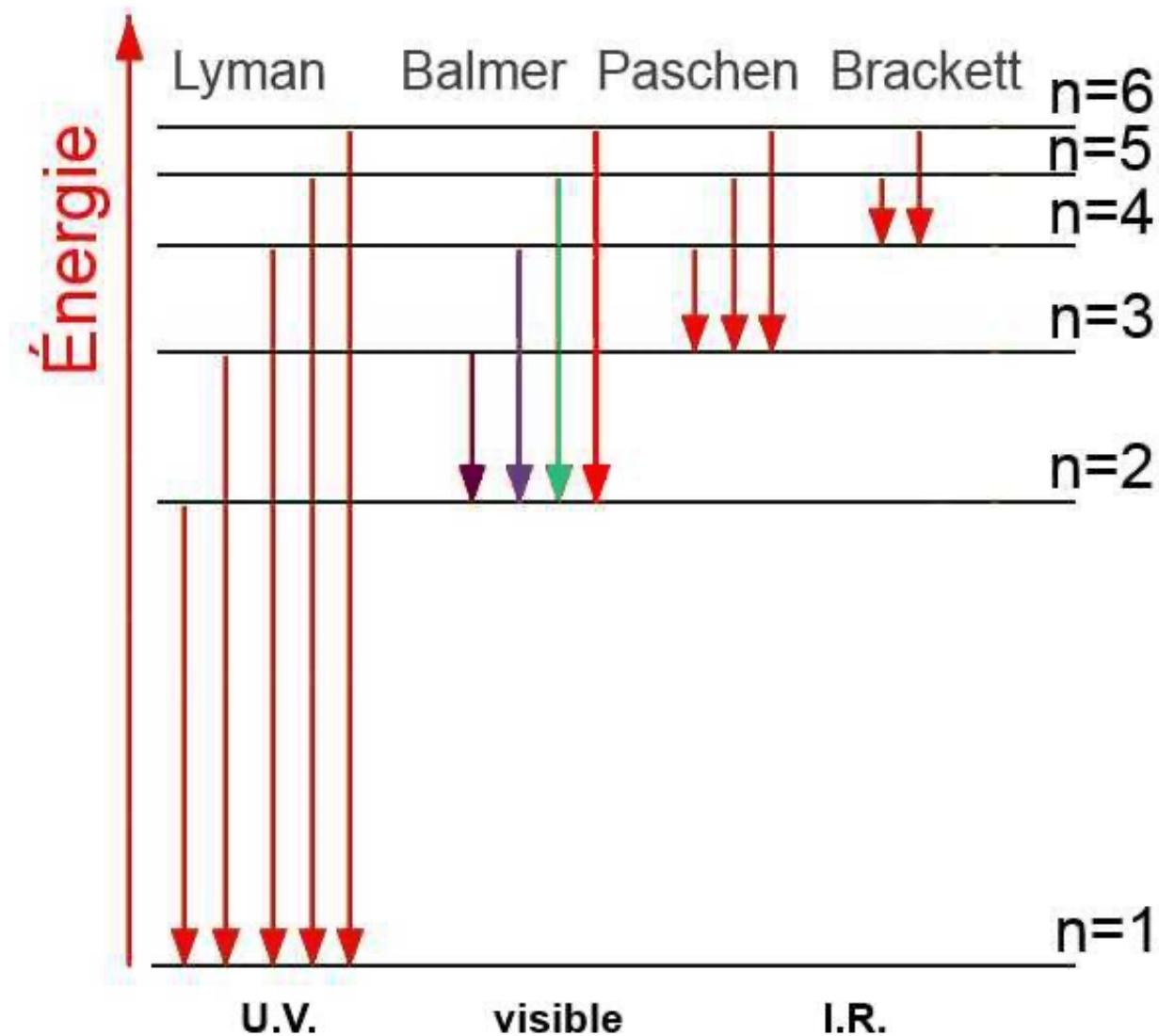
Orbitales radiales de l'atome d'hydrogène



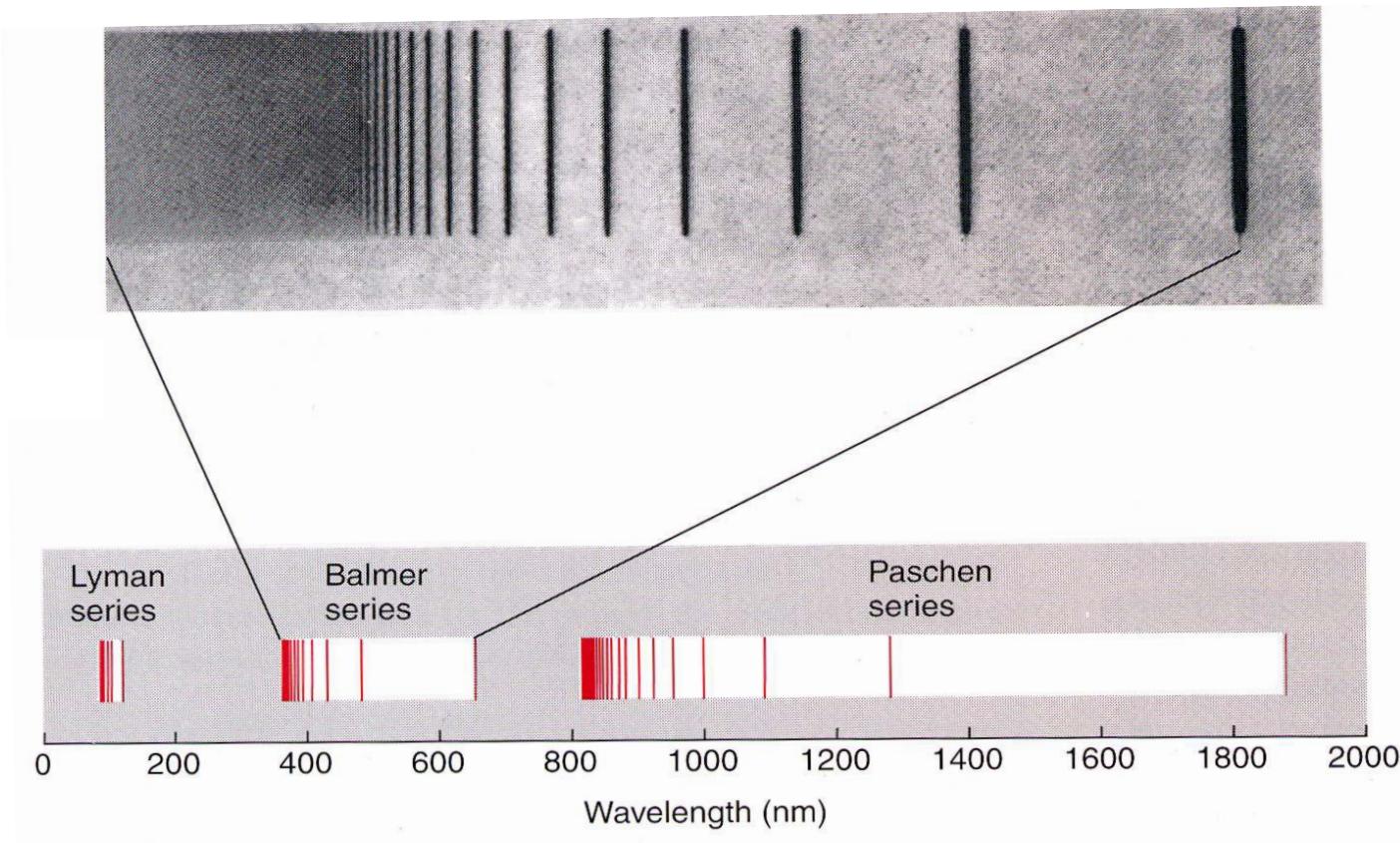
Orbitales de l'atome d'hydrogène



Lignes spectrales de l'atome d'hydrogène



Lignes spectrales de l'atome d'hydrogène

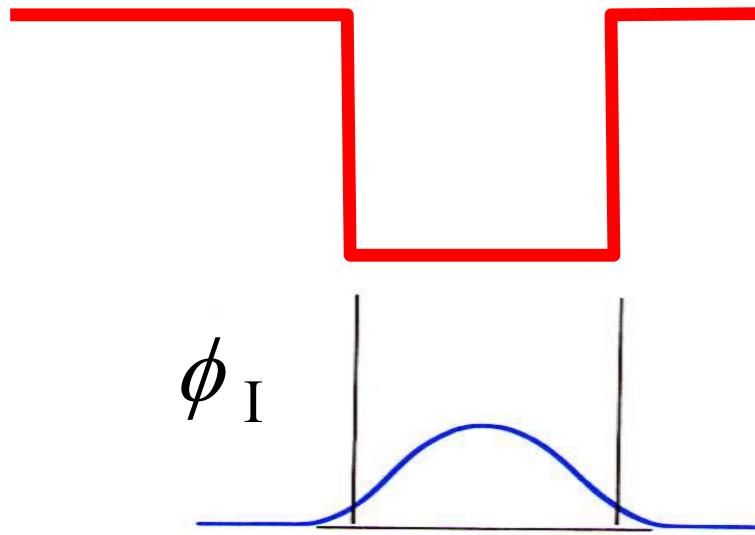


Cours 12

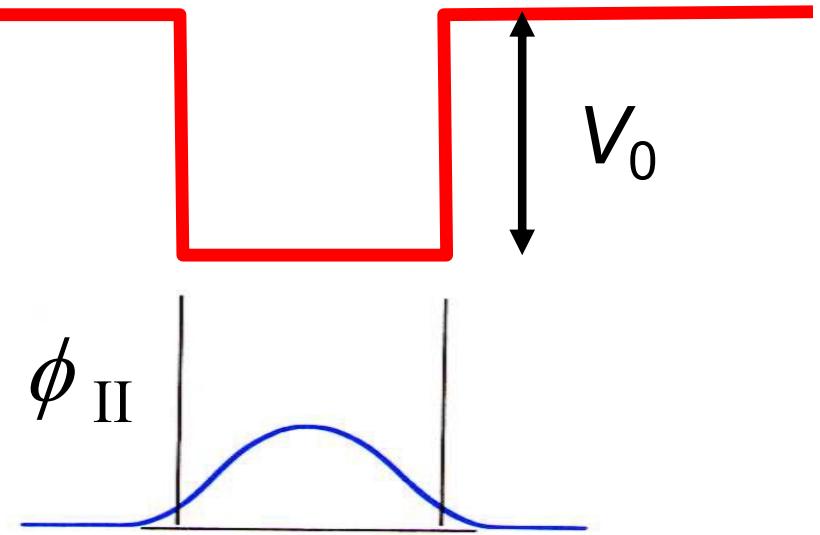
Solutions particulières de l'équation de Schrödinger

- Puits infini en 3d
- Oscillateur harmonique
- Atome d'hydrogène
- Puits couplés et bandes d'énergie
- Oscillation quantique

Deux puits éloignés



$$H\phi_I = E \phi_I$$

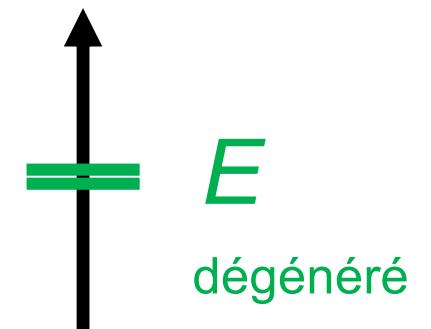


$$H\phi_{II} = E \phi_{II}$$

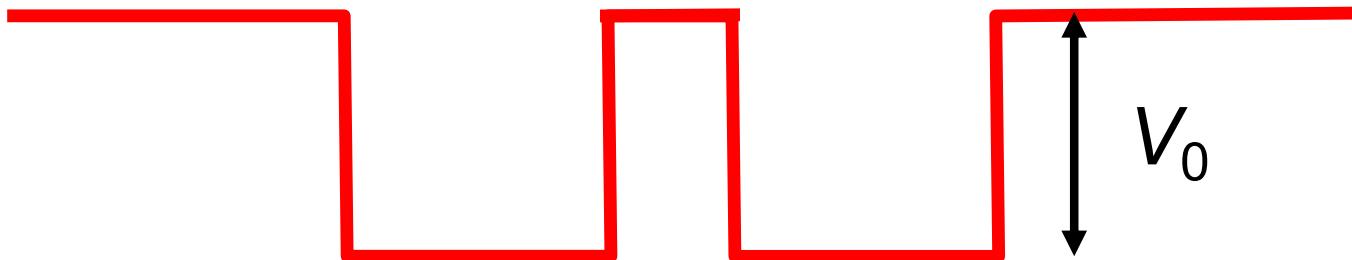
$$\phi = \alpha \phi_I + \beta \phi_{II}$$

$$H\phi = E \phi$$

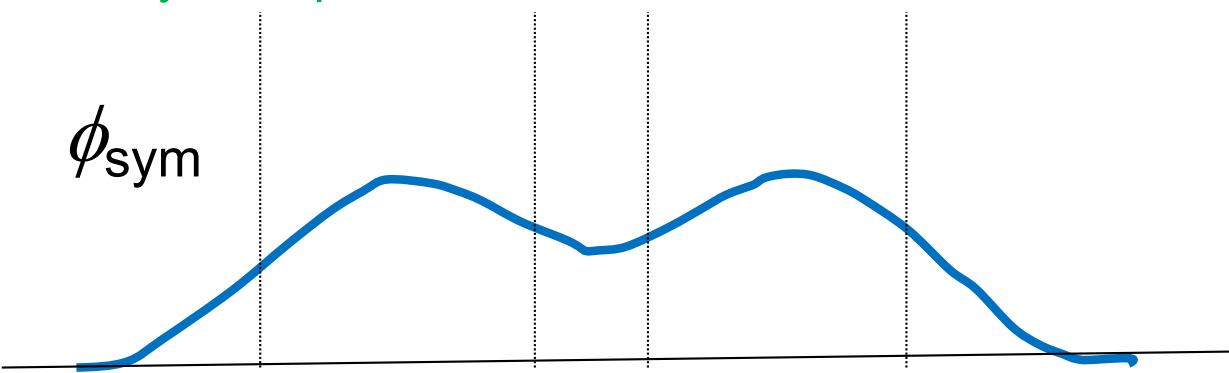
fonction propre avec valeur propre E



Deux puits rapprochés : état fondamental



solution symétrique



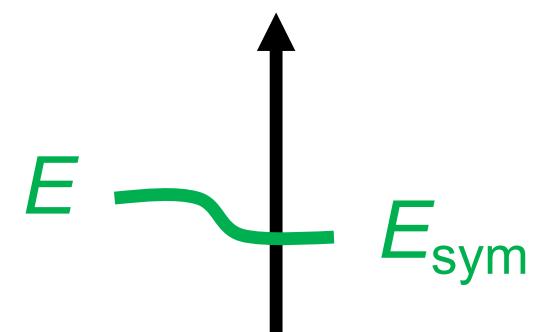
$$\phi_{\text{sym}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_I + \phi_{II}) \quad (\text{approx.})$$

$$H\phi_{\text{sym}} = (E - V) \phi_{\text{sym}}$$

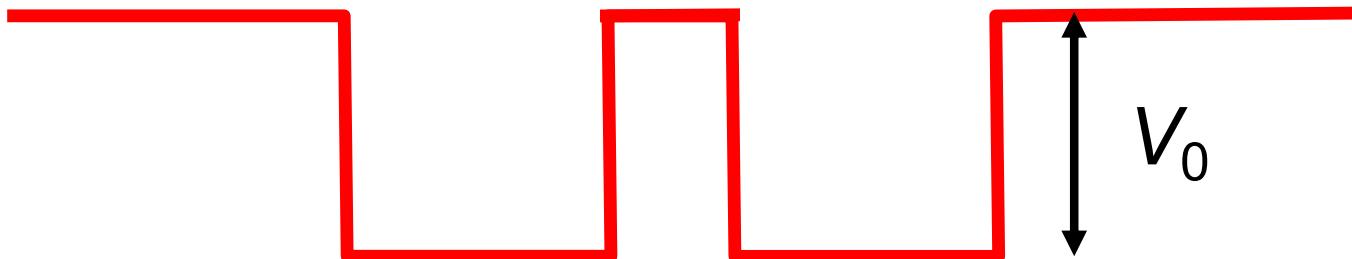
E_{sym}

$$V = V_0 \int \phi_I(x) \phi_{II}(x) dx$$

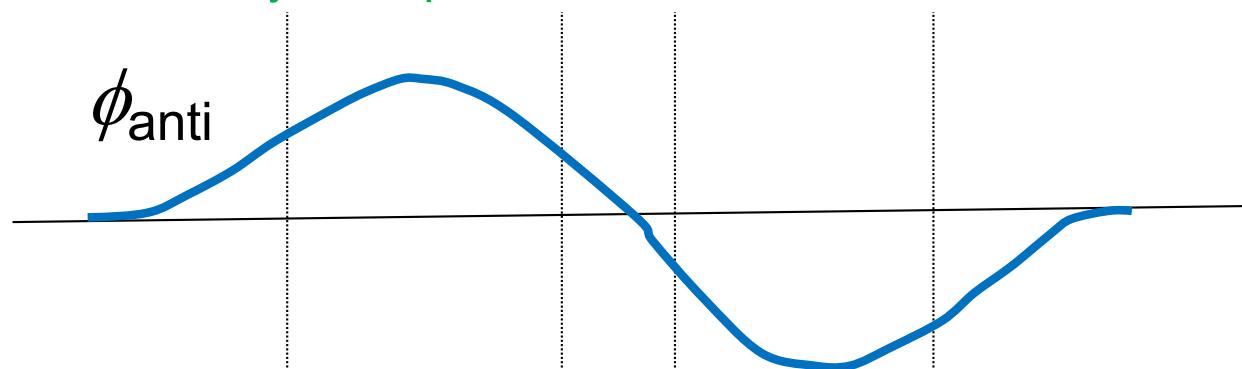
recouvrement



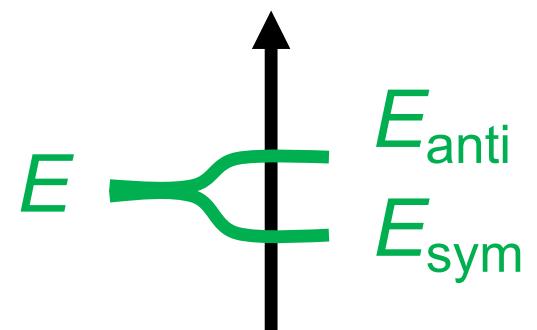
Deux puits rapprochés : premier état excité



solution antisymétrique



$$\phi_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_I - \phi_{II}) \quad (\text{approx.})$$



$$H\phi_{\text{anti}} = (E + V) \phi_{\text{anti}}$$

$\underbrace{}_{E_{\text{anti}}}$

$$V = V_0 \int \phi_I(x) \phi_{II}(x) dx$$

recouvrement

Deux puits rapprochés: solution générale

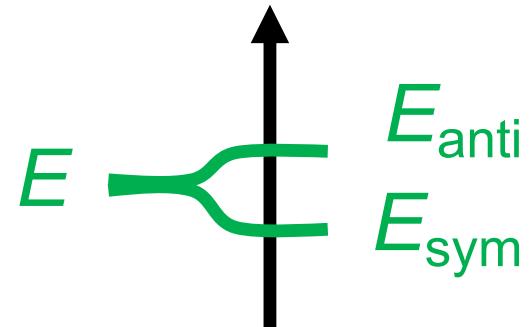
Équation aux valeurs propres (éq. de Schrödinger indép. du temps)

$$H\phi = \varepsilon \phi$$

Solutions propres

$$H\phi_{\text{sym}} = (E - V) \phi_{\text{sym}}$$

$$H\phi_{\text{anti}} = (E + V) \phi_{\text{anti}}$$

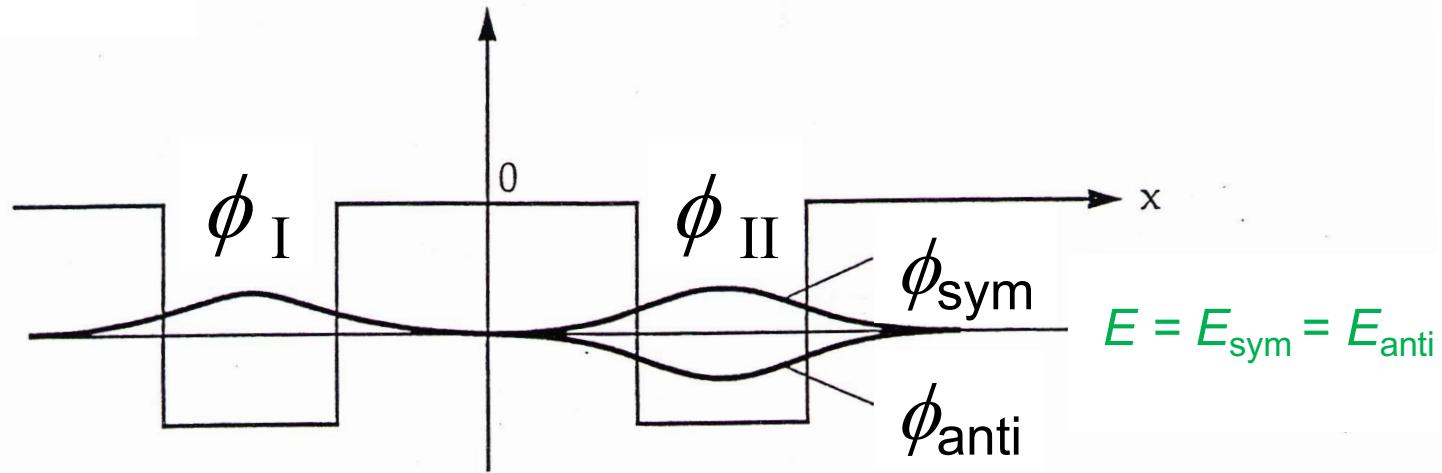


Solution générale

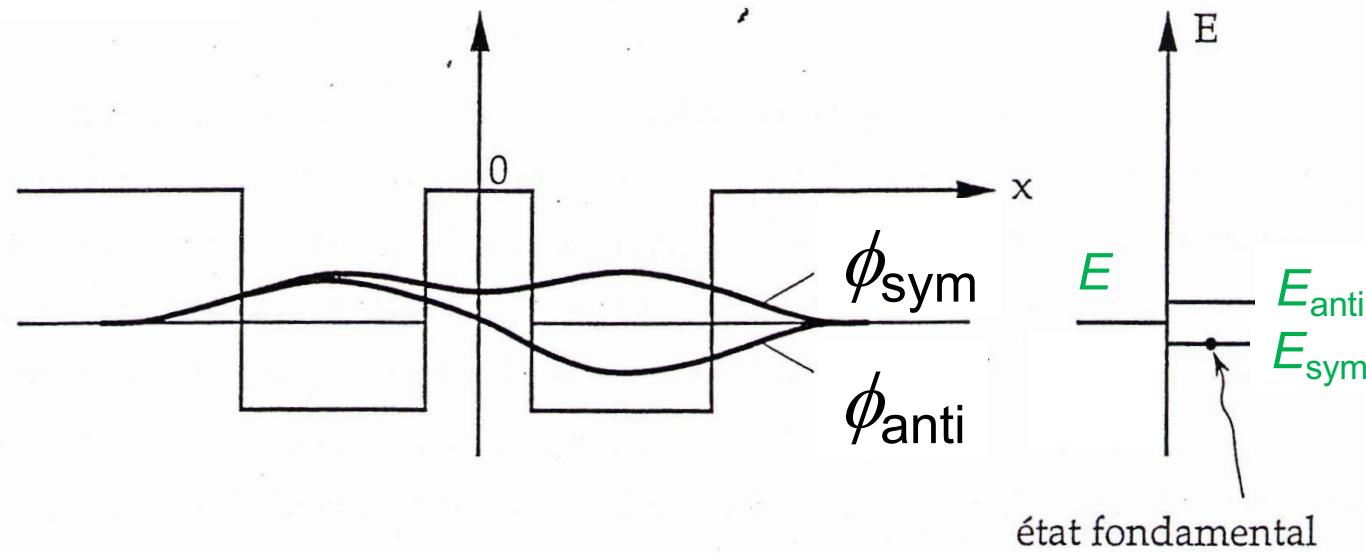
$$\psi(x, t) = C_{\text{sym}} e^{-i \frac{E_{\text{sym}}}{\hbar} t} \phi_{\text{sym}}(x) + C_{\text{anti}} e^{-i \frac{E_{\text{anti}}}{\hbar} t} \phi_{\text{anti}}(x)$$

Deux puits

éloignés

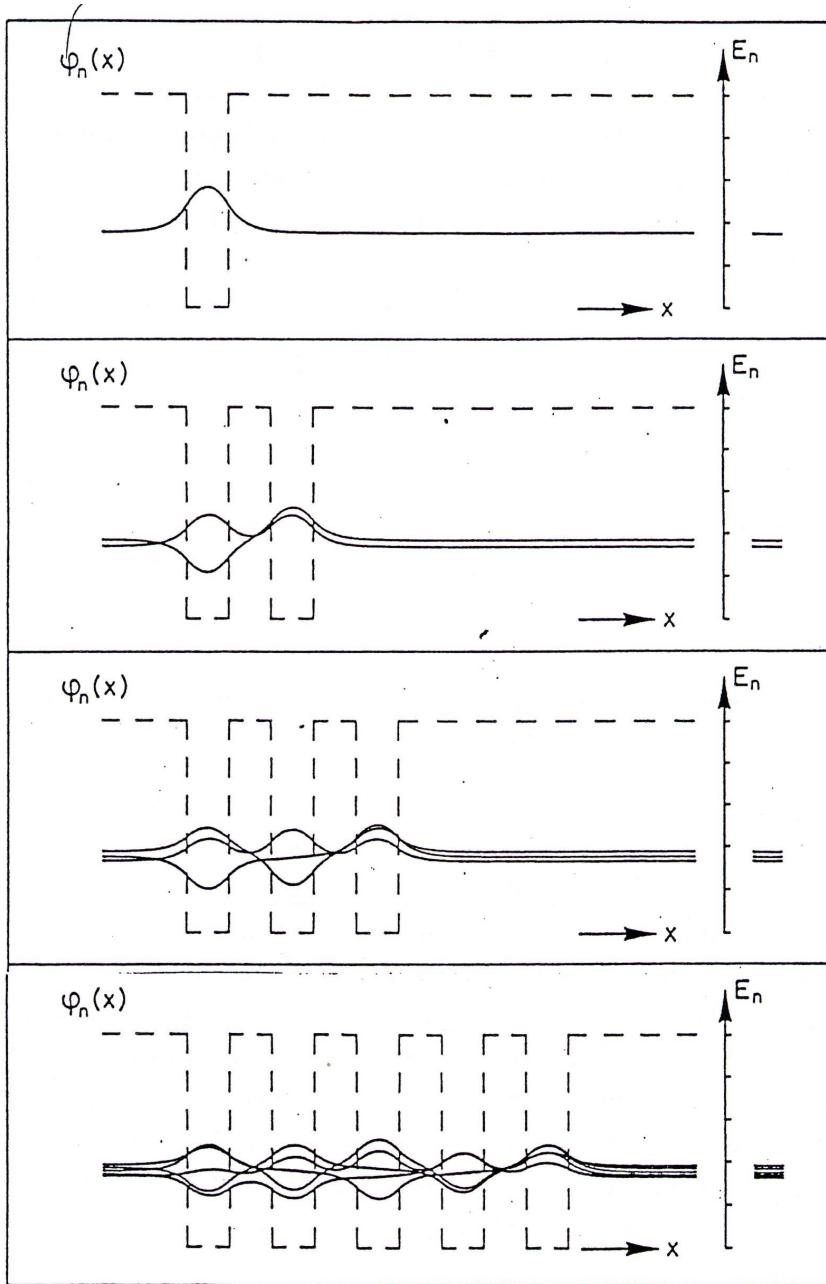


rapprochés



Plusieurs puits

1

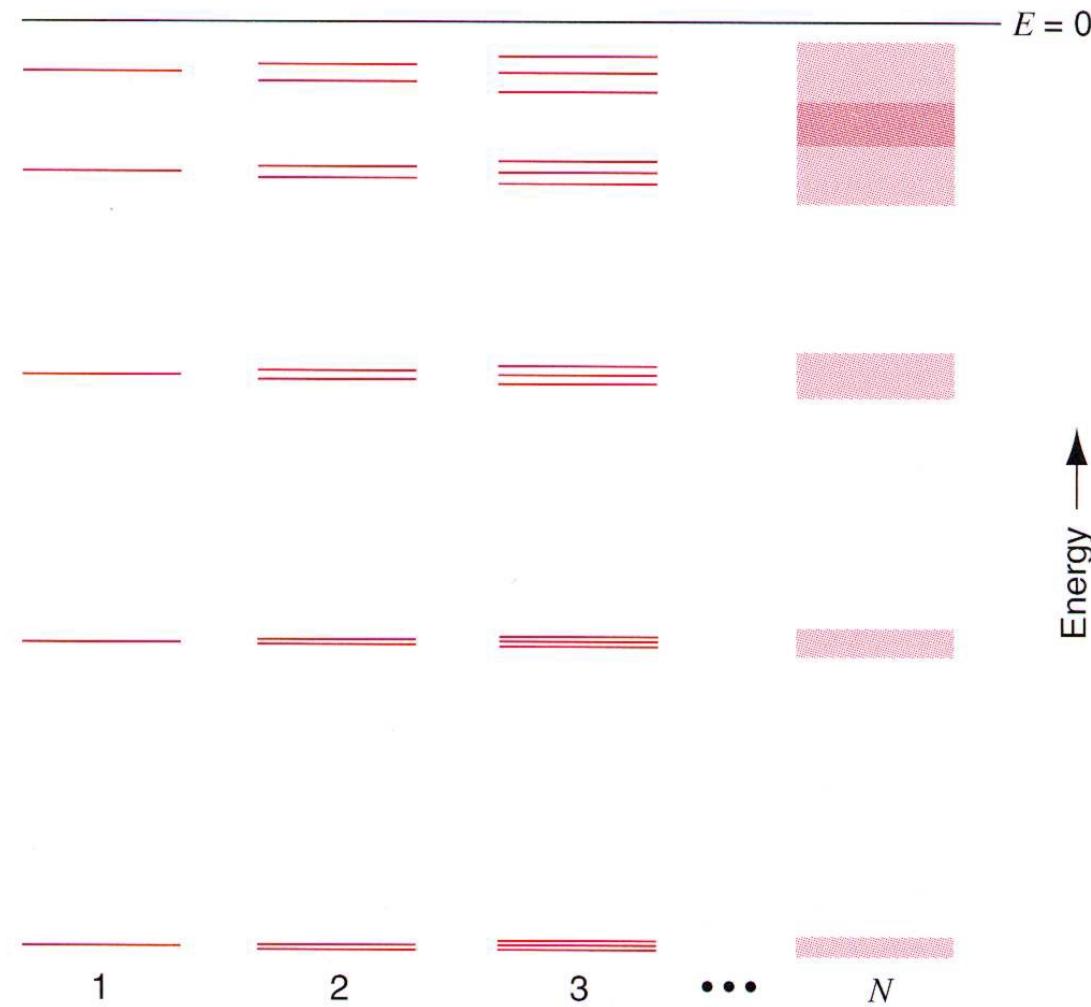


2

3

5

Bandes d'énergie



Cours 12

Solutions particulières de l'équation de Schrödinger

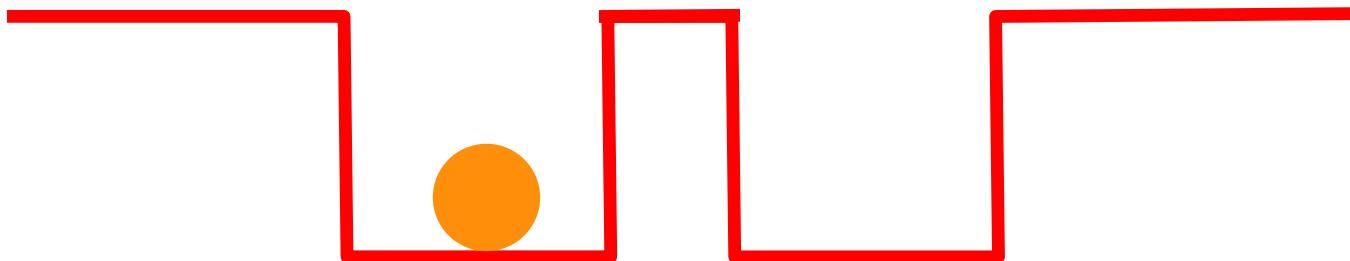
- Puits infini en 3d
- Oscillateur harmonique
- Atome d'hydrogène
- Puits couplés et bandes d'énergie
- Oscillation quantique

Deux puits couplés

Solution générale

$$\psi(x, t) = C_{\text{sym}} e^{-i \frac{E_{\text{sym}}}{\hbar} t} \phi_{\text{sym}}(x) + C_{\text{anti}} e^{-i \frac{E_{\text{anti}}}{\hbar} t} \phi_{\text{anti}}(x)$$

Situation initiale particulière : la particule est dans le puits de gauche



À $t = 0$

$$C_{\text{sym}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad C_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\psi(x, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{\text{sym}}(x) + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{\text{anti}}(x)$$

$$= \frac{1}{2} (\phi_I + \cancel{\phi_{II}}) + \frac{1}{2} (\phi_I - \cancel{\phi_{II}}) = \phi_I$$

Évolution de l'état $\psi(x, t)$

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i \frac{E - V}{\hbar} t} \phi_{\text{sym}}(x) + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i \frac{E + V}{\hbar} t} \phi_{\text{anti}}(x)$$

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i \frac{E - V}{\hbar} t} [\phi_{\text{sym}}(x) + e^{-i \frac{2V}{\hbar} t} \phi_{\text{anti}}(x)]$$

phase périodique

période T

$$\frac{2V}{\hbar} T = 2\pi$$

$$T = \frac{\pi\hbar}{V}$$

phase = 1

demi-période $T_{1/2}$

$$\frac{2V}{\hbar} T_{1/2} = \pi$$

$$T_{1/2} = \frac{\pi\hbar}{2V}$$

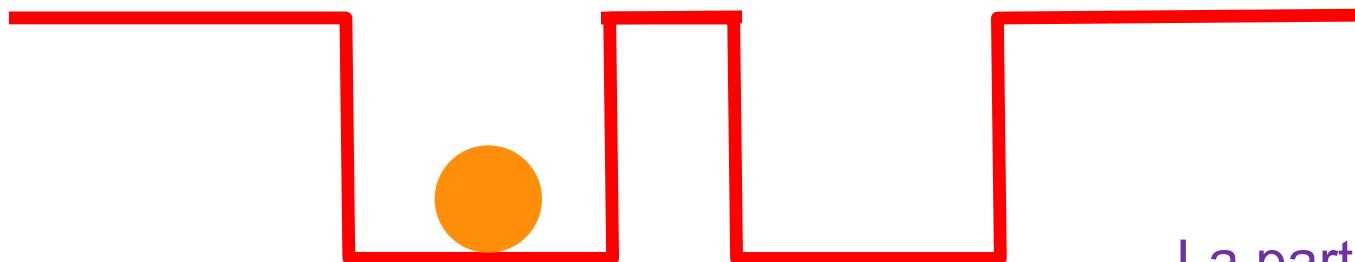
phase = -1

Évolution de l'état $\psi(x, t)$ après une période T

Après une période T : phase = 1

$$\begin{aligned}\psi(x, t = T) &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i \frac{E - V}{\hbar} T} [\phi_{\text{sym}}(x) + \phi_{\text{anti}}(x)] \\ &= e^{-i \frac{E - V}{\hbar} T} \underbrace{\phi_I}_{\text{une phase n'affecte pas la densité !}}\end{aligned}$$

une phase n'affecte pas la densité !



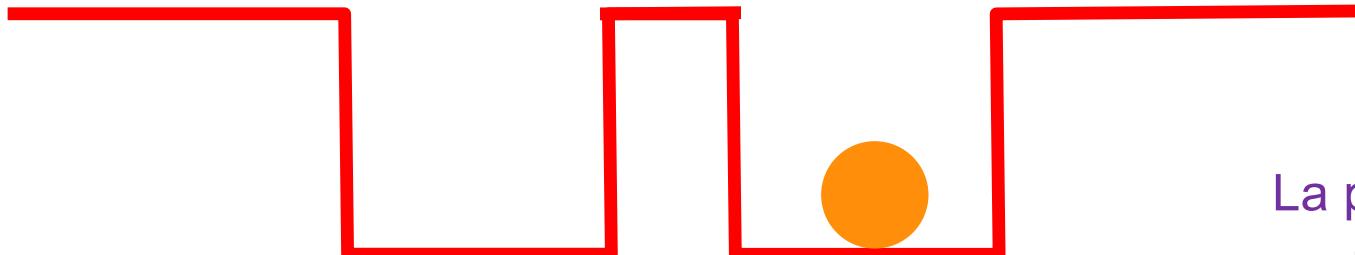
La particule se retrouve dans l'état initial !

Évolution de l'état $\psi(x , t)$ après une demi-période $T_{1/2}$

Après une demi-période $T_{1/2}$: phase = - 1

$$\begin{aligned}\psi(x , t = T_{1/2}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i \frac{E - V}{\hbar} T_{1/2}} [\phi_{\text{sym}}(x) - \phi_{\text{anti}}(x)] \\ &= e^{-i \frac{E - V}{\hbar} T_{1/2}} \underbrace{\phi_{\text{II}}}_{\text{une phase n'affecte pas la densité !}}\end{aligned}$$

une phase n'affecte pas la densité !



La particule se retrouve
dans l'autre puits :
oscillation quantique !

Cours 12

Solutions particulières de l'équation de Schrödinger

- Puits infini en 3d
- Oscillateur harmonique
- Atome d'hydrogène
- Puits couplés et bandes d'énergie
- Oscillation quantique