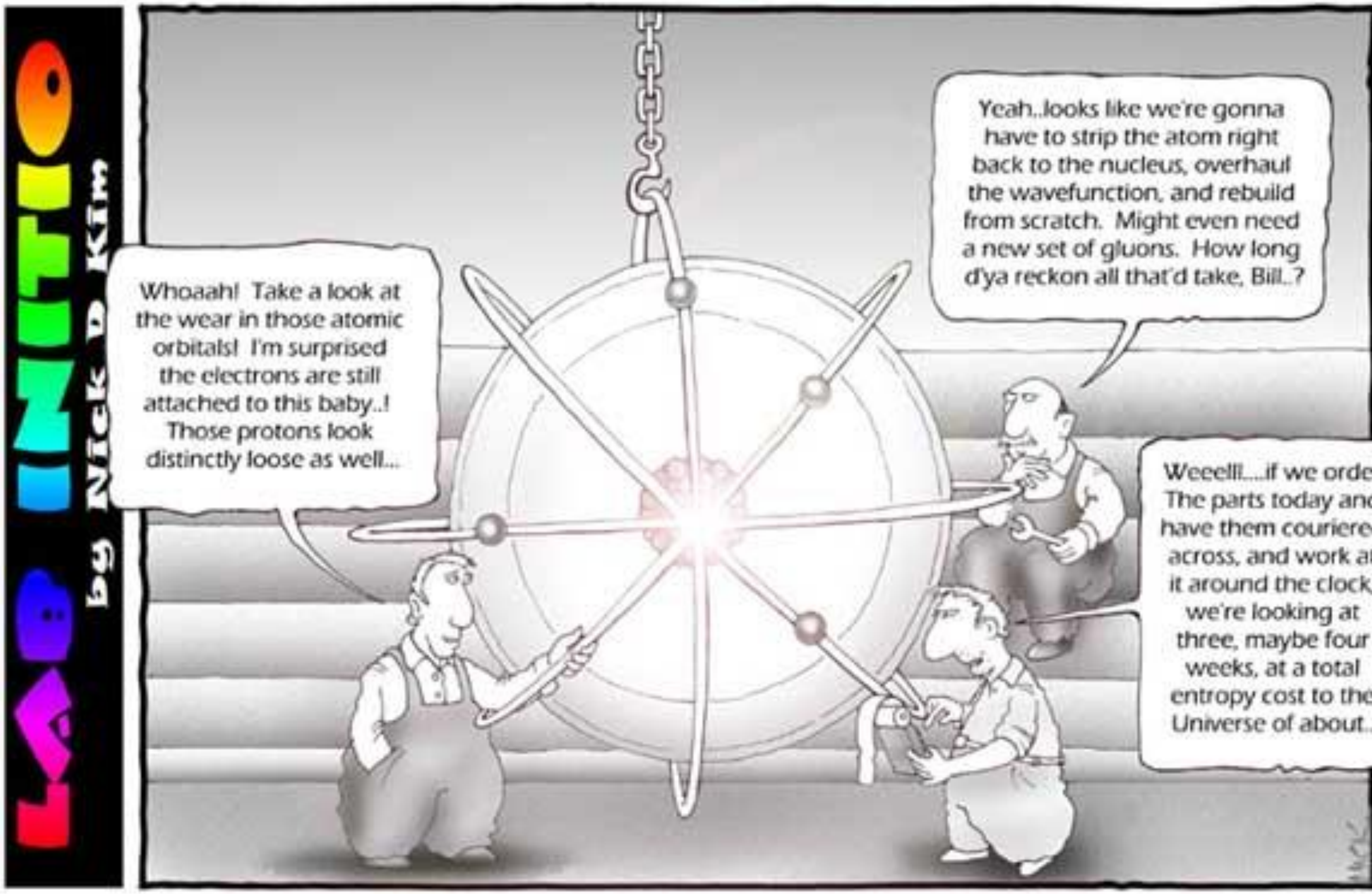
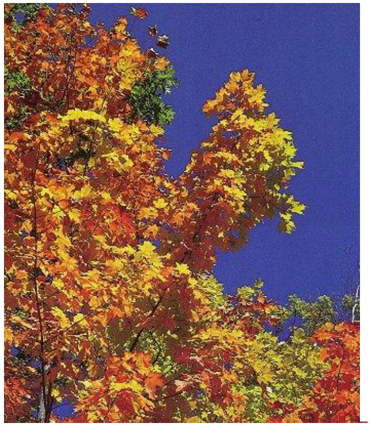
3. Principes de base de la mécanique quantique

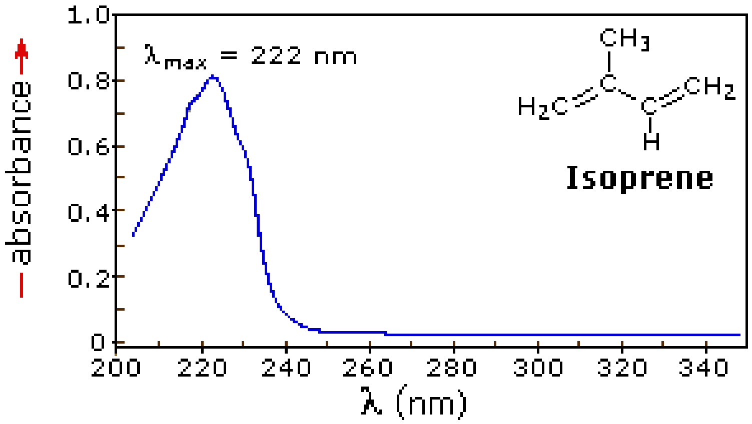


Quantum Mechanics

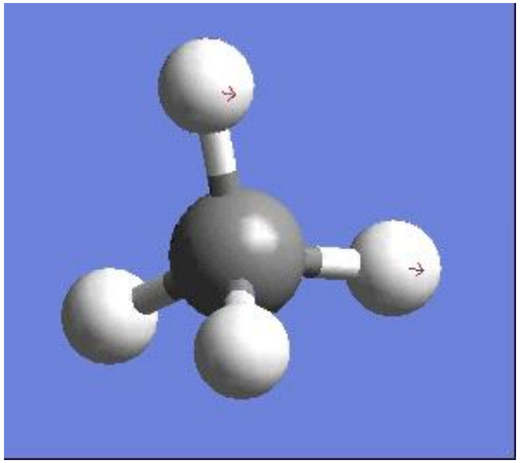
Phénomènes quantiques en chimie

couleur des flammes

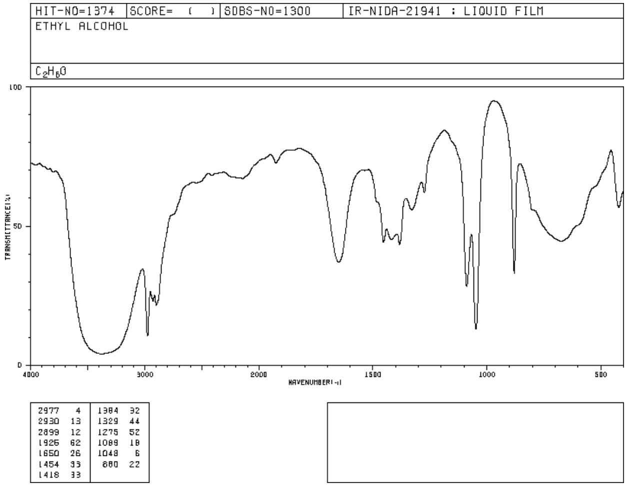




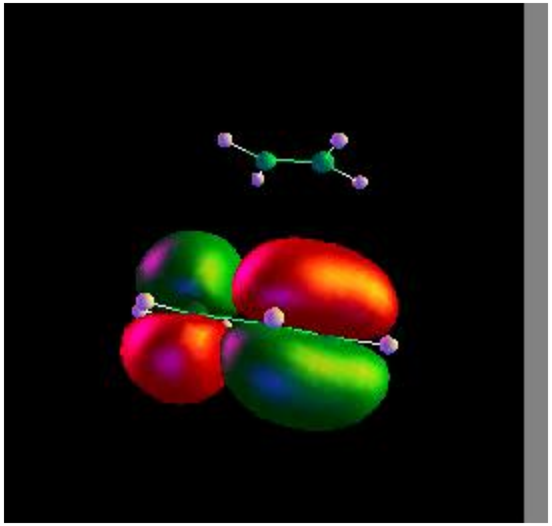
spectre d'absorption



Vibrations moléculaire



spectre vibrationnel



réaction Diels-Alder

Notions de mathématique utiles

Fonctions réelles (et complexes) de plusieurs variables:

$$\Psi(r_1,r_2,r_3\ldots r_N)$$

Stochastique, distribution de probabilité:

- moyenne (espérance), variance
- calcul de probabilité élémentaire

Trigonométrie:

- sin (x), cos(x)

Calcul différentiel et intégral

- premier et deuxième dérivées d'une fonction
- intégrales élémentaire

Opérateurs

- différentielle, intégrale, linéaire

La mécanique quantique: une révolution

mécanique classique

$$\boxed{F = ma}$$

Sir Isaac Newton

(1642 - 1727)

mécanique quantique

Werner Heisenberg (1901-1976 Prix Nobel 1932

$$\boxed{\hat{H}\Psi = \varepsilon\Psi}$$

Max Planck (1856-1947) Prix Nobel 1908

Erwin Schrödinger

(1887 - 1961)

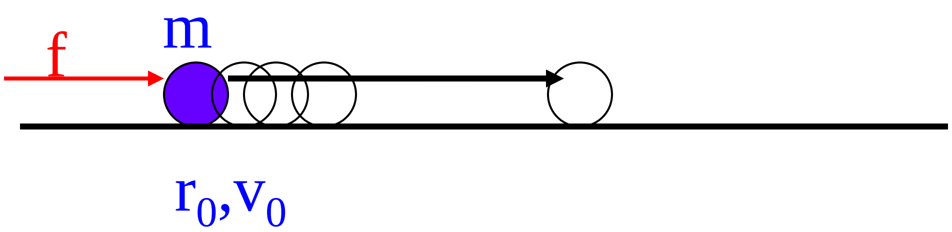
Paul A.M. Dirac

(1902 - 1984)

Prix Nobel en physique en 1933

mécanique classique: particules et ondes

La mécanique classique des mouvements des corps: la cinématique



m: masse ponctuelle, f: force

$$\boxed{r_o, v_o \Rightarrow r(t), v(t)}$$

Les lois du mouvement de Newton:

$$\boxed{\vec{f} = m\vec{a}}$$

a: l'accélération

$$\boxed{\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d^2\vec{r}}{dt^2}}$$

vitesse $\vec{v}$

$$\boxed{\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}}$$

La position $\vec{r}$ et la vitesse $\vec{v}$ d'une particule sont déterminées exactement à chaque instant du temps.

$$\boxed{\vec{r}(t) = \vec{r}_o + \vec{v}_o t + \tfrac{1}{2} a t^2}$$

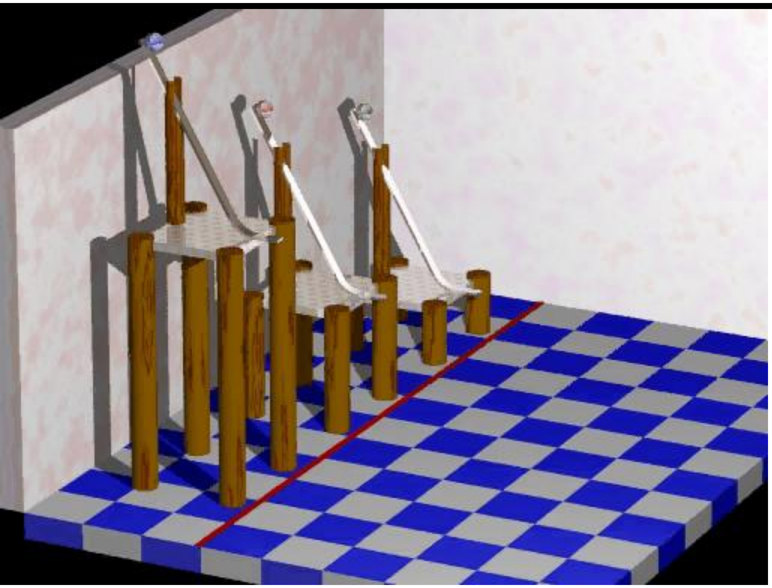
$$\boxed{\vec{v}(t) = \vec{v}_o + a t}$$

L'énergie cinétique E_{kin}

$$\boxed{E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2}$$

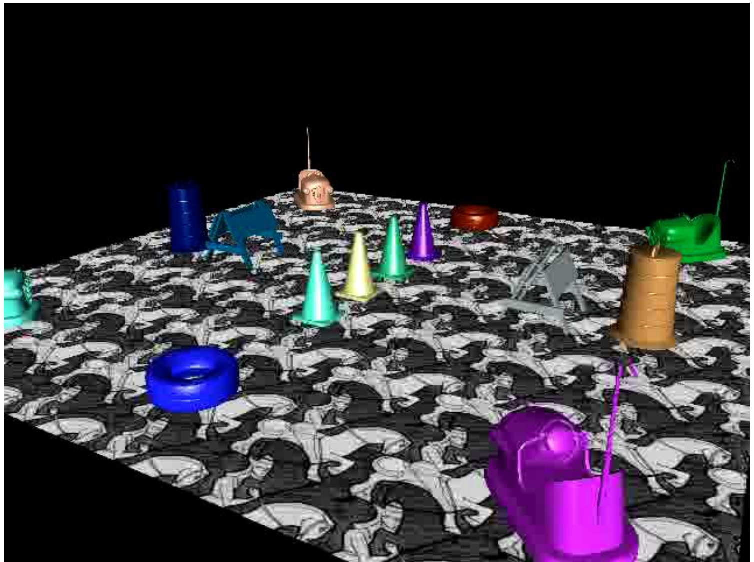
L'énergie cinétique est continue.

Démonstrations: mouvements des particules classiques



Trajectoire des masses sous l'influence de la gravité

Trajectoire d'une particule soumise à des forces de frottement



collisions élastiques des corps

Ondes

Définition: **une onde est une perturbation périodique qui se propage en espace ou en espace et temps.**

Exemples que vous connaissez déjà:

des vagues

Fluctuations périodiques des quantités des molécules d'eau

onde d'audience

Des spectateurs qui se mettent debout les uns après les autres

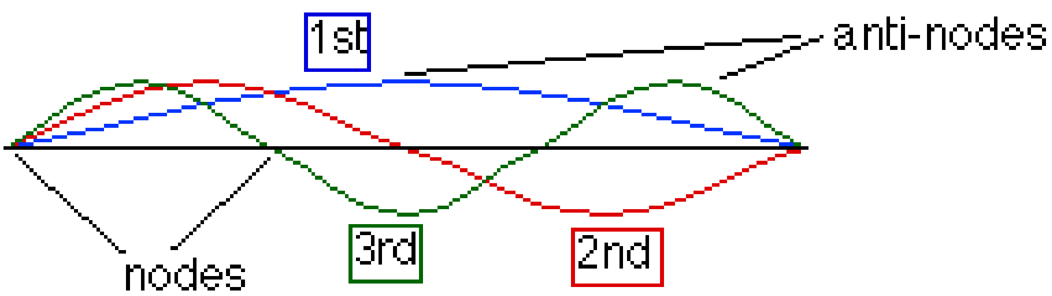
Les ondes importants en physique et chimie

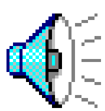
La lumière: les ondes électromagnétiques

Le son

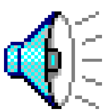
Oscillations périodiques des champs électromagnétiques

Compressions périodique de l'air





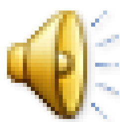
500 Hz



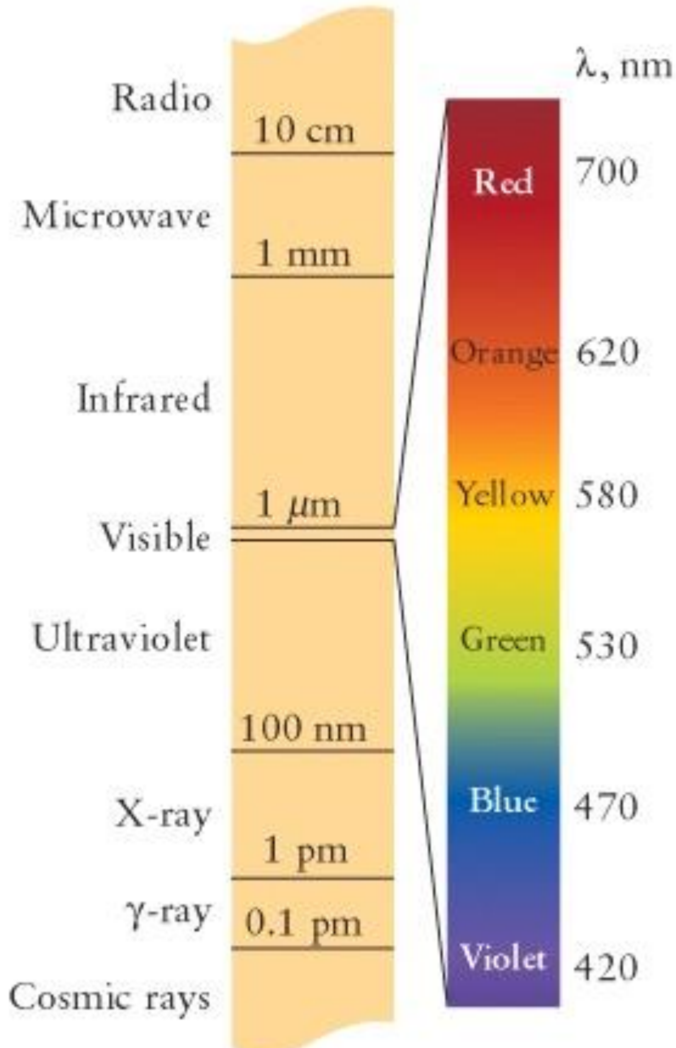
2000 Hz

Voix en air

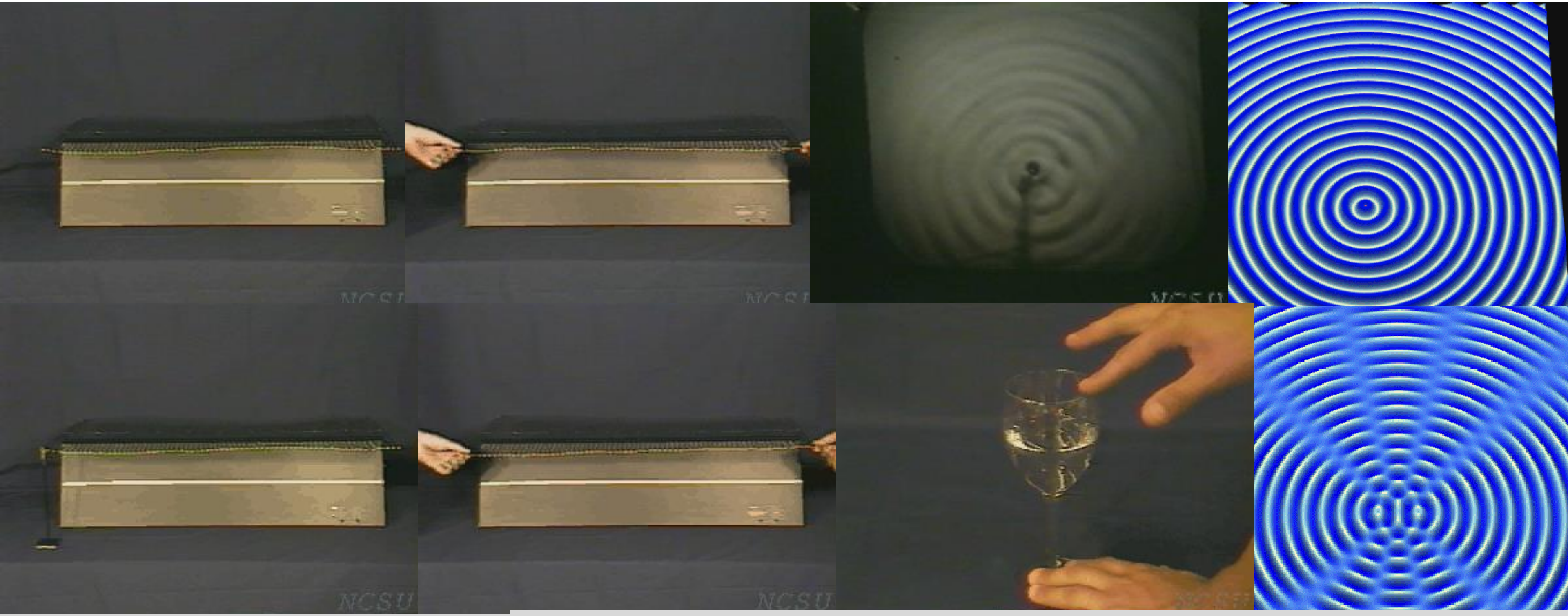
voix en hélium

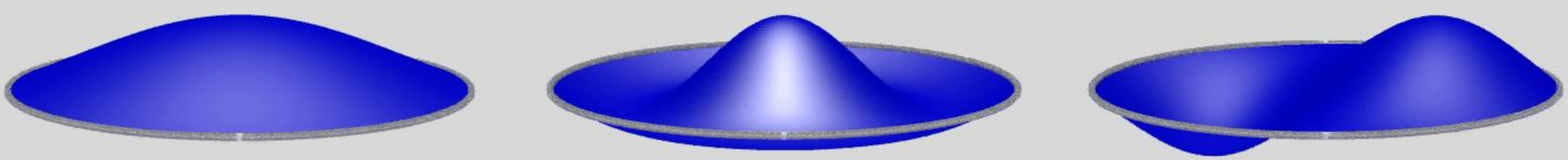


L'audition humaine: 20-20kHz
> 20kHz ultrason
< 20Hz infrason

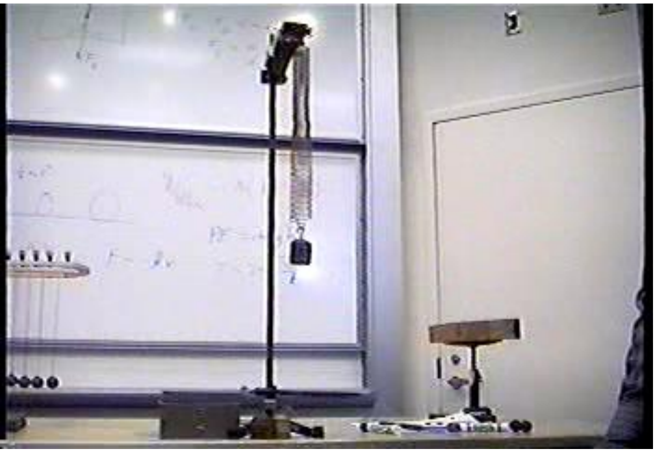


ondes en 1D, 2D et 3D

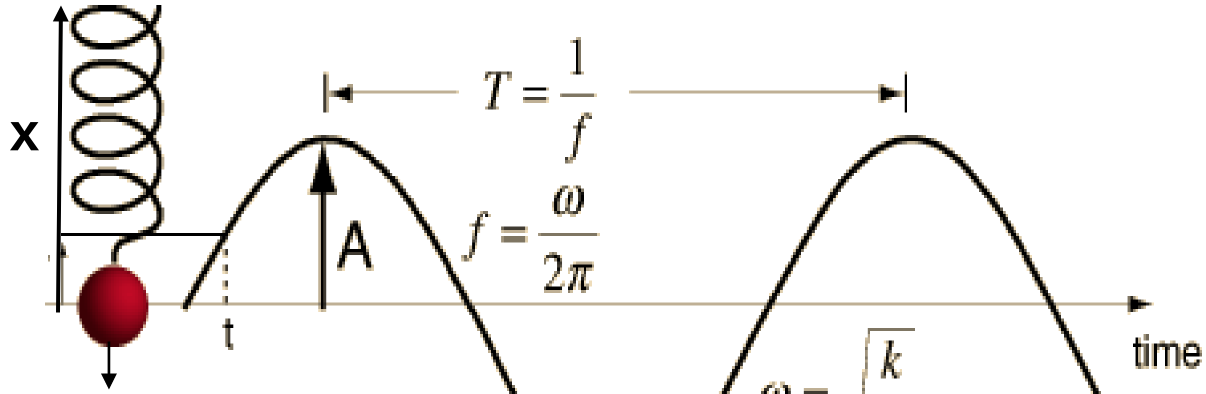




L’onde la plus simple: une oscillation harmonique



avec une masse légère

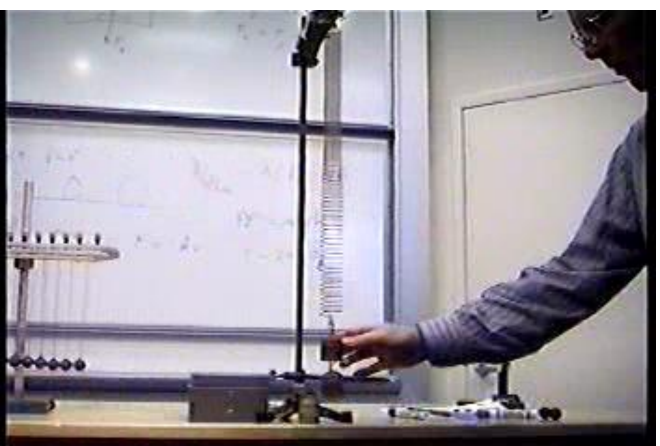


$$\boxed{f(t) = -kx(t)}$$

k: constante élastique
x: l’élongation

$$\boxed{f = am}$$

$$\boxed{-kx(t) = m\frac{d^2x(t)}{dt^2}}$$



avec une masse plus lourde

une solution possible pour x(t):

$$\boxed{x(t) = A\sin(\omega t + \phi)}$$ **correcte si** $$\boxed{\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}}$$

A: l’amplitude de l’oscillation
ω: la ‘pulsation’ de l’oscillation

Des quantités caractéristiques

T: la période (le temps qui passe entre deux maxima) [s]

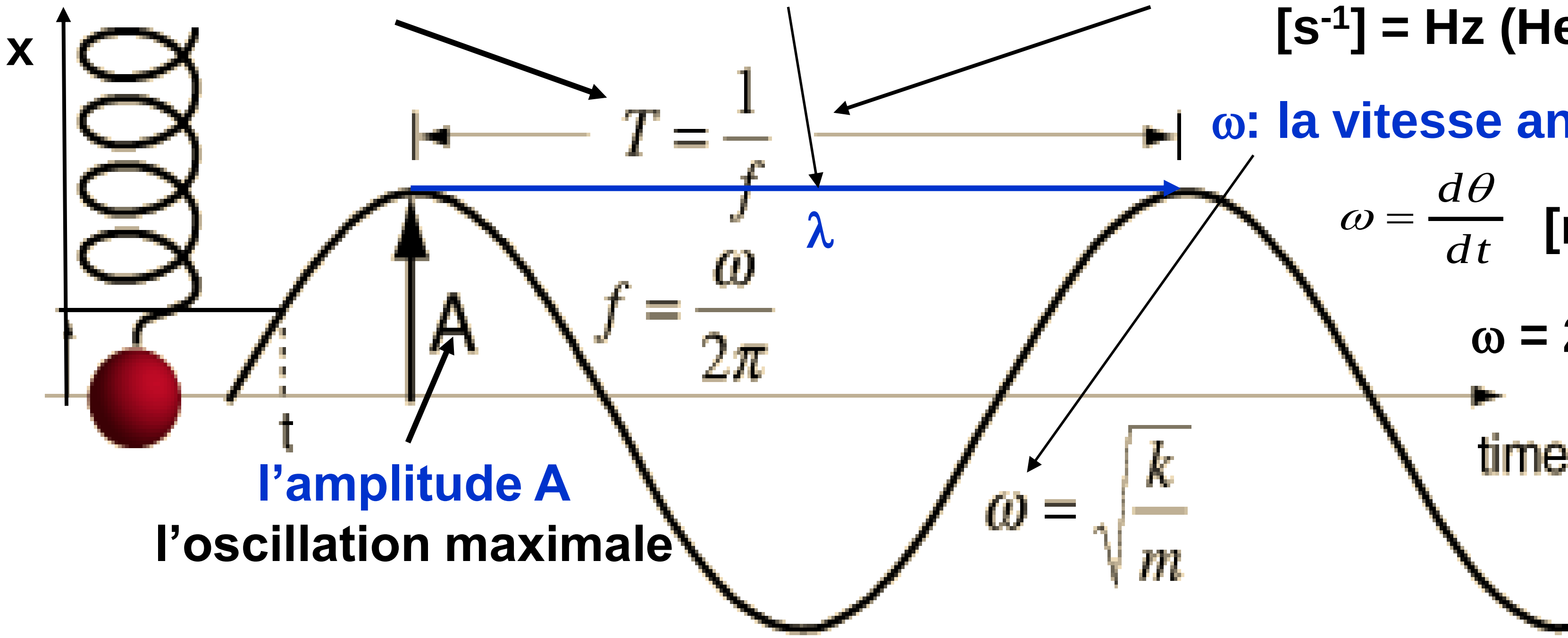
λ: la longueur d'onde (distance entre de maxima) [m^{-1}]

f (ou ν): la fréquence (le nombre des oscillations par seconde) [s^{-1}] = Hz (Hertz)

ω: la vitesse angulaire

$$\omega = \frac{d\theta}{dt} \quad [\mathrm{rad}\ s^{-1}]$$

$$\omega = 2\pi/T$$



l'amplitude A l'oscillation maximale

c: vitesse de propagation (célérité)

$$\boxed{c = \lambda/T = \lambda\nu}$$

pour les ondes électromagnétiques: $c = 3 \times 10^8$ m/s (vitesse de la lumière dans le vide); pour les ondes du son: $c_s \sim$ 300 m/s (vitesse du son en air)

La fonction d'onde

$$\boxed{x(t) = A \sin(\omega t + \phi)}$$

l'énergie

$$\boxed{E = h\nu}$$

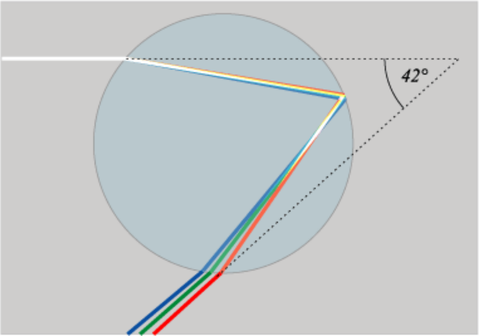
$h = 6.63 \times 10^{-34}$ Js (constante de Planck)

Quiz IV

1) Lequel des rayonnements électromagnétiques possède une énergie plus haut que celle de la lumière visible?
   A) micro-ondes
   B) rayons x
   C) ondes radio

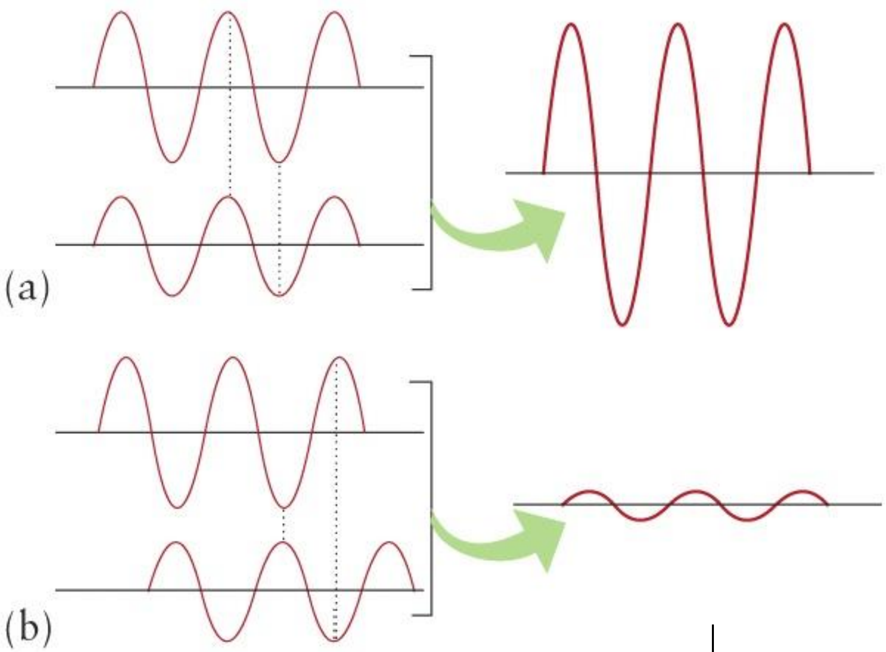
2) Quel type de rayonnement électromagnétique dans l'exercice 1 possède la longueur d'onde la plus longue?
   A) micro-ondes
   B) rayons x
   C) ondes radio

3) Un arc-en-ciel est formé quand la lumière blanches est réfractée par les gouttes d'eau. L'angle de déviation réfractive est plus grand pour les photons de haute énergie. Quelle couleur est-ce qu'on trouve à l'intérieur de l'arc-en-ciel?
   A) violet
   B) vert
   C) rouge



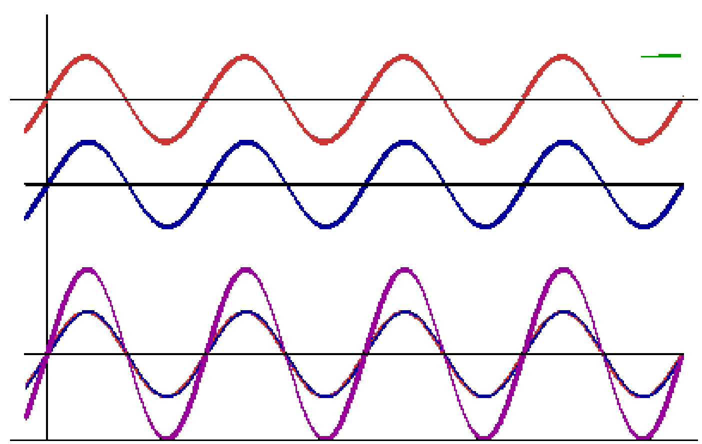
Les phénomènes ondulatoires: l'interférence

L'interférence: superposition des ondes



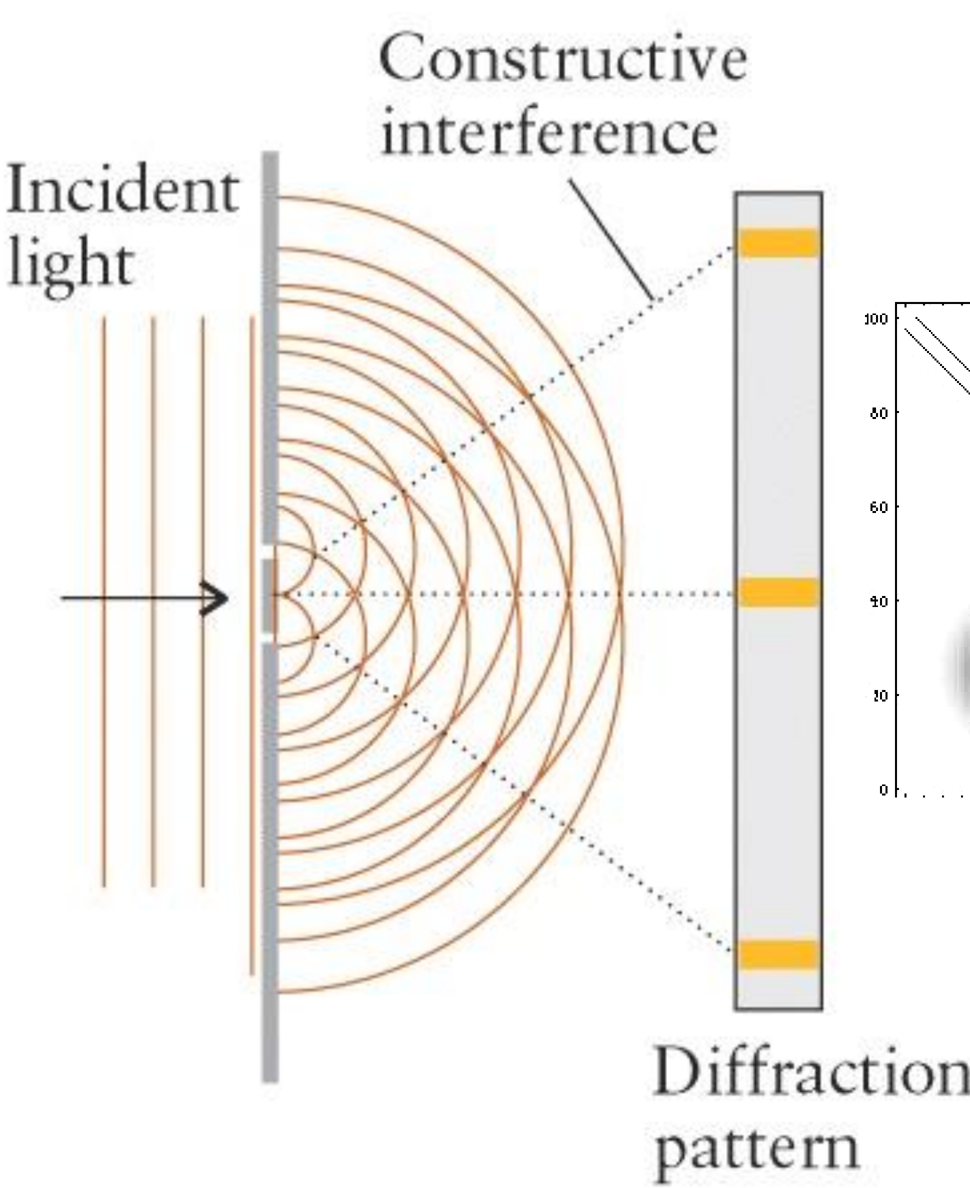
interférence constructive

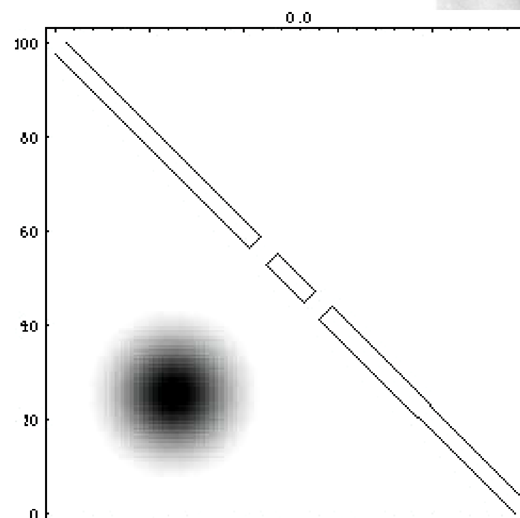
interférence destructive

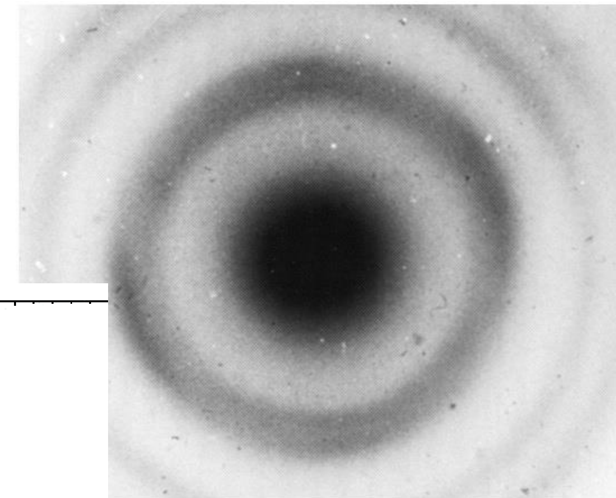


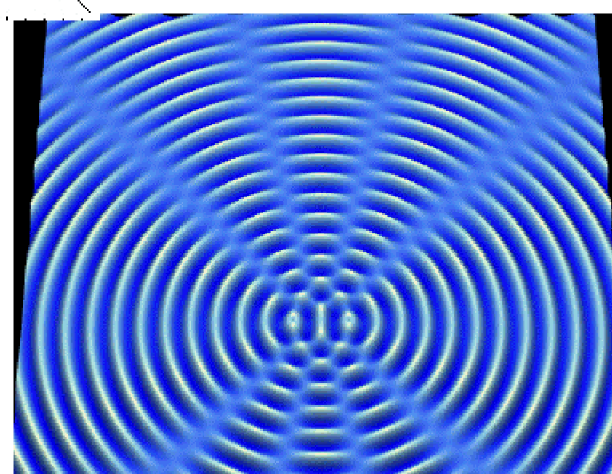
délai de phase

Les phénomènes ondulatoires: la diffraction



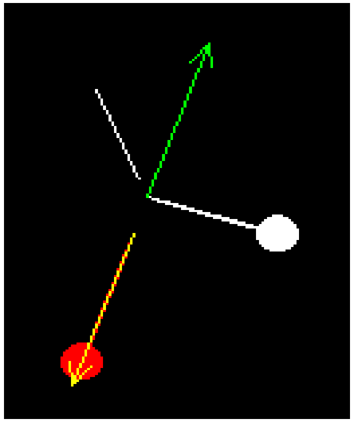






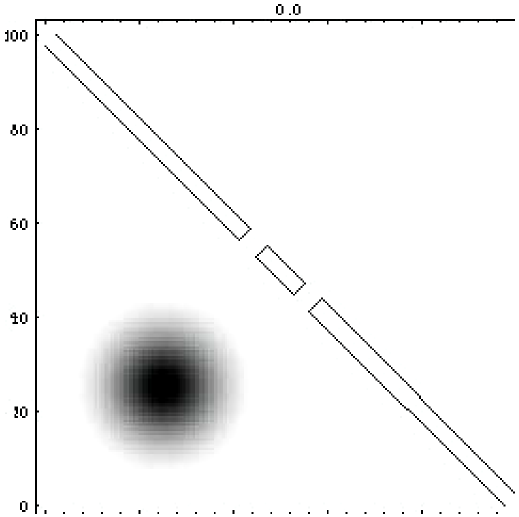
caractère corpusculaire et nature ondulatoire

particules

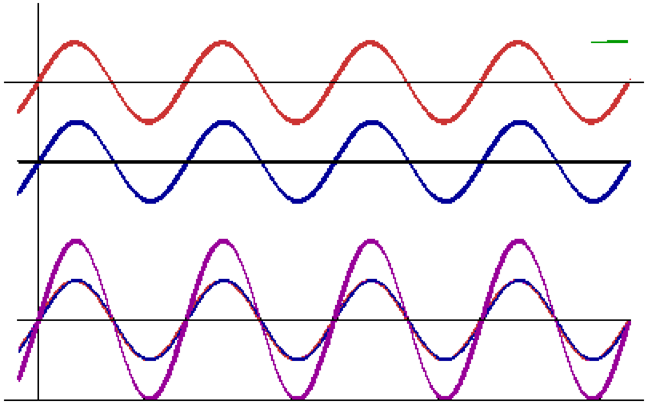


$$m, r_o, v_o, f_o \Rightarrow r(t), v(t)$$

ondes

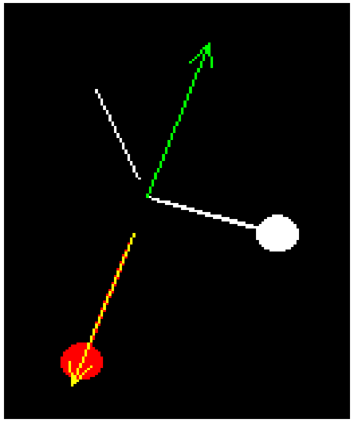


- diffraction à cause de l'interférence constructive et destructive



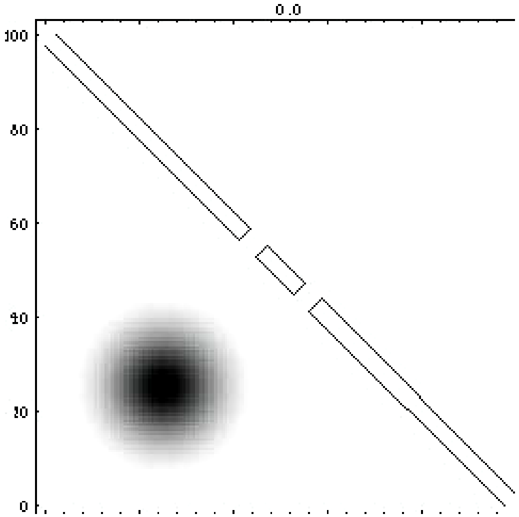
caractère corpusculaire et nature ondulatoire

particules



$$m, r_o, v_{o,} f_o \Rightarrow r(t), v(t)$$

ondes



- diffraction à cause de l'interférence constructive et

Mécanique quantique

- Caractérisé par le dualisme - onde particule (touts les objets se comportent comme une particules et comme des ondes)
- Les effets quantiques sont plus prononcés pour les particules des masses petites
- Les électrons sont des particules de masses très petites: ils peuvent seulement être décrit par la mécanique quantique !

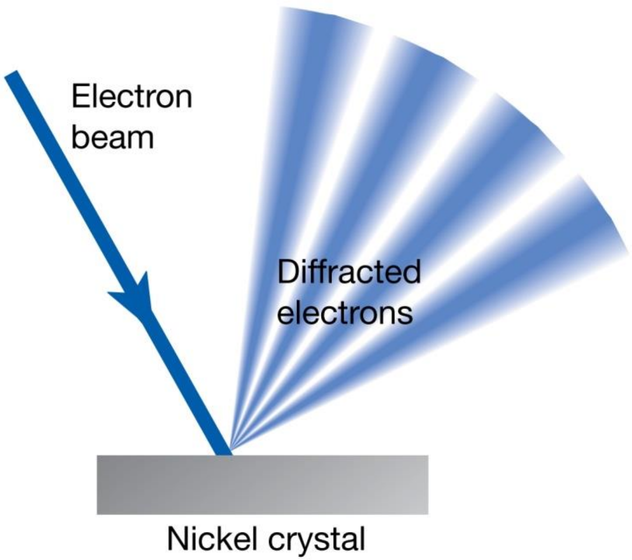
Les effets quantiques: dualisme onde-particule

Mécanique classique:

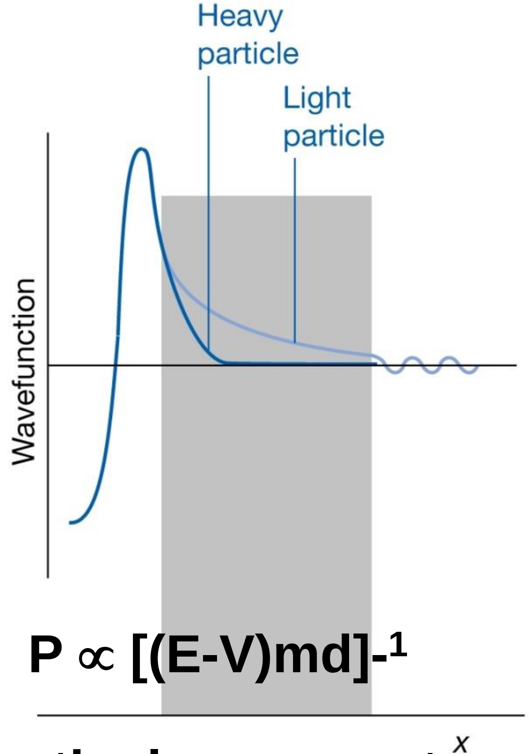
Toutes les phénomènes peuvent etre décrites par les lois corpusculaires ou les lois des ondes.

Observation 1:

il y des particules qui se comportent comme des ondes!!

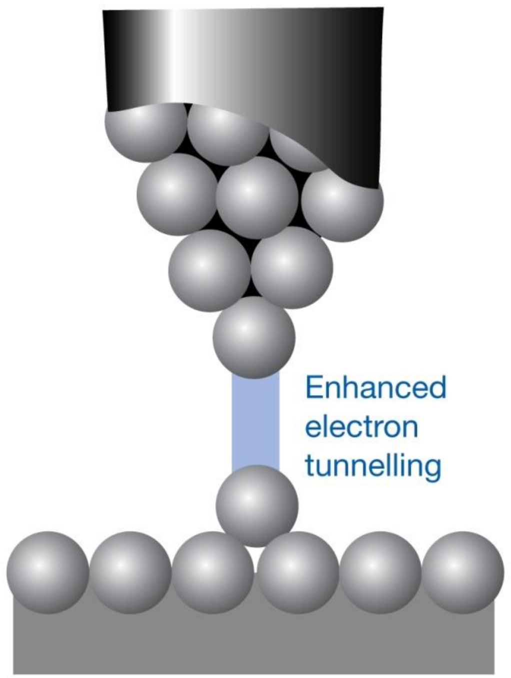


Un faisceau des particules peut se diffracter.



$$\mathbf{P \propto [(E\text{-}V)md]^{-1}}$$

Des particules peuvent traverser des barrières d'énergie par l'effet tunnel



Microscope à balayage à effet tunnel

La longueur d'onde selon de Broglie

⇒ Toutes les particules possèdent aussi une nature ondulatoire et vice versa toutes les ondes possèdent aussi un caractère corpusculaire!!!

La nature ondulatoire est caractérisée par la longueur d'onde de de Broglie λ:

$$\boxed{p = mv = \frac{h}{\lambda}}$$

(limite non-relativistique v << c)

p: quantité de mouvement de la particule
h: constante de Planck ($h = 6.63 \times 10^{-34}$ Js)
m: masse de la particule
v: vitesse de la particule
λ: longueur d'onde de la particule

Prince Louis de Broglie (1892-1929) Prix Nobel 1929

Quiz V

1) **Lequel des deux possède la longueur d'onde la plus longue (tous les deux marchent avec la même vitesse)?**

   A) Laurel
   B) Hardy

2) **Quelle est la relation des longueurs d'ondes d'un électron et d'un proton qui ont la même vitesse de 1% la vitesse de la lumière?**
   A) $\lambda_{el}/\lambda_{proton}$ **ca. 2000**
   B) $\lambda_{el}/\lambda_{proton}$ **ca. 1/2000**

3) **Quelle est votre longueur d'onde si vous courriez à une vitesse de 1m/s?**
   (1.23×10^{-35}m)

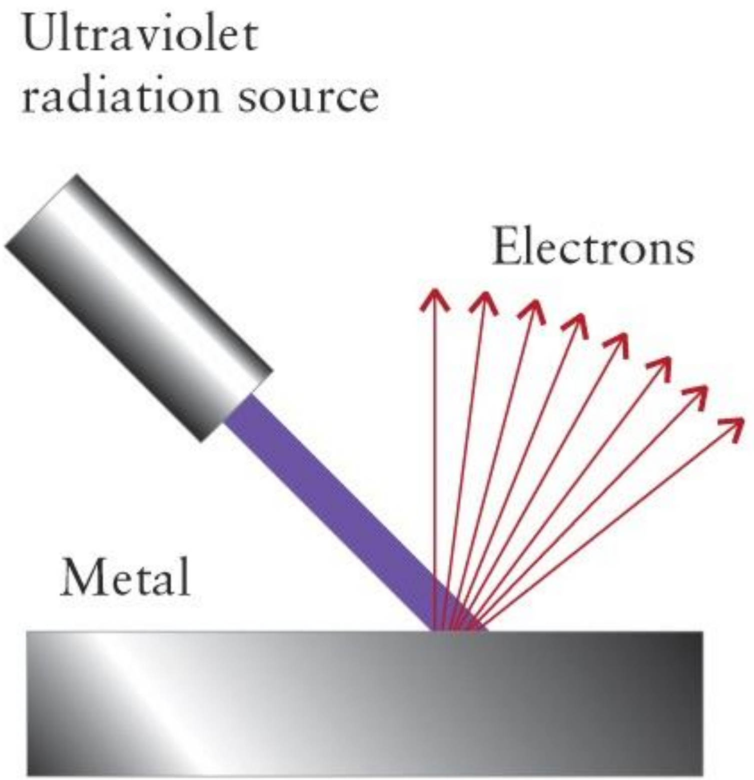
L’effet photoélectrique

Mécanique classique:

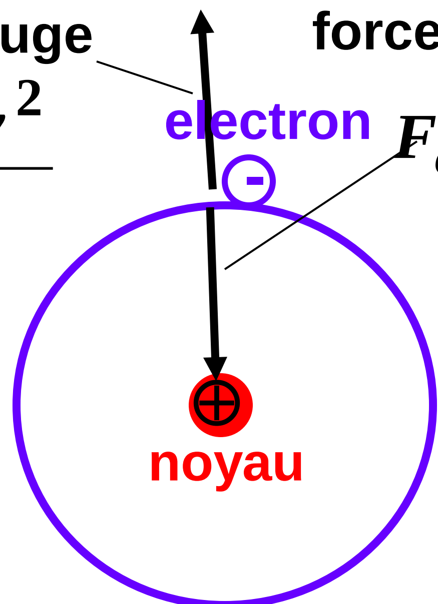
Le spectre d’énergie d’un objet classique est continue.

Observation 2: certains systèmes montrent une quantification d’énergie $\Rightarrow$ Planck: théorie quantique

L’effet photoélectrique



‘Modèle classique d’un atome’



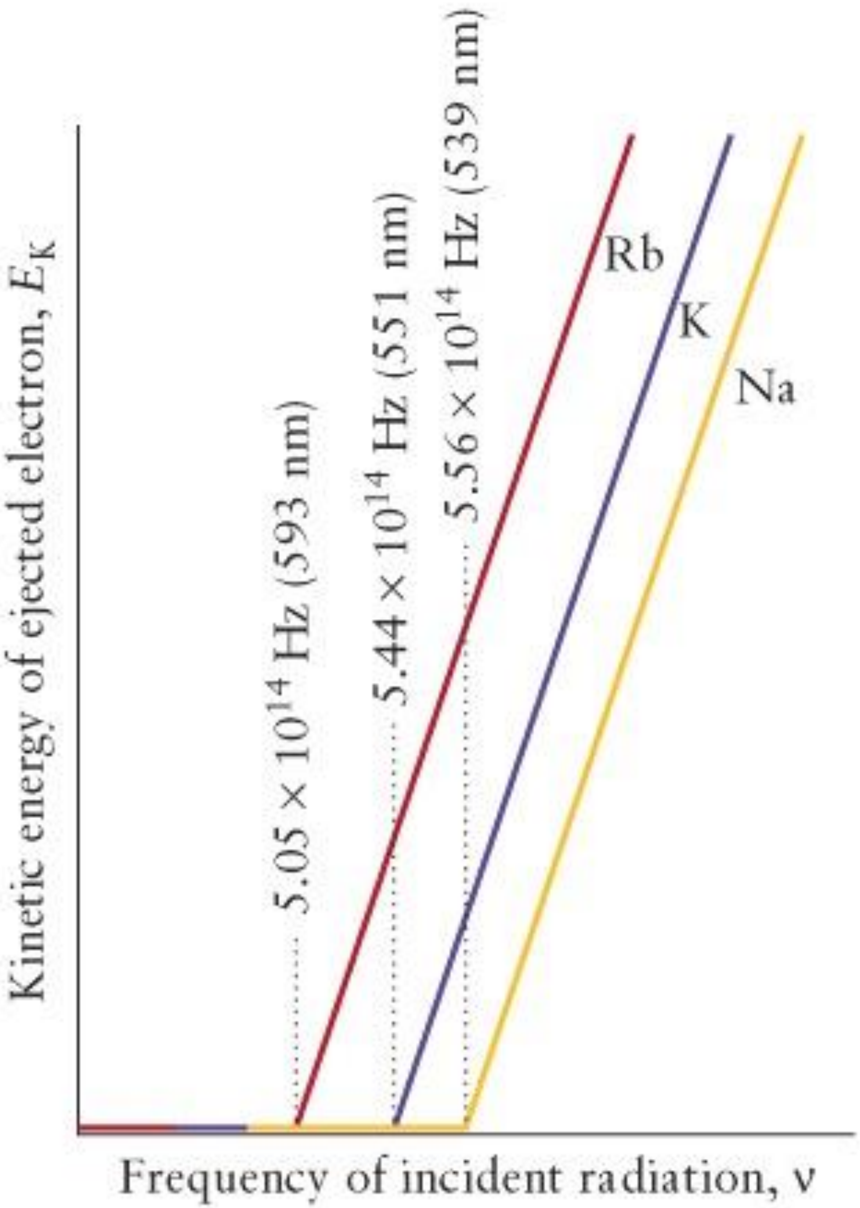
$$F_{ce} = \frac{mv^2}{r}$$

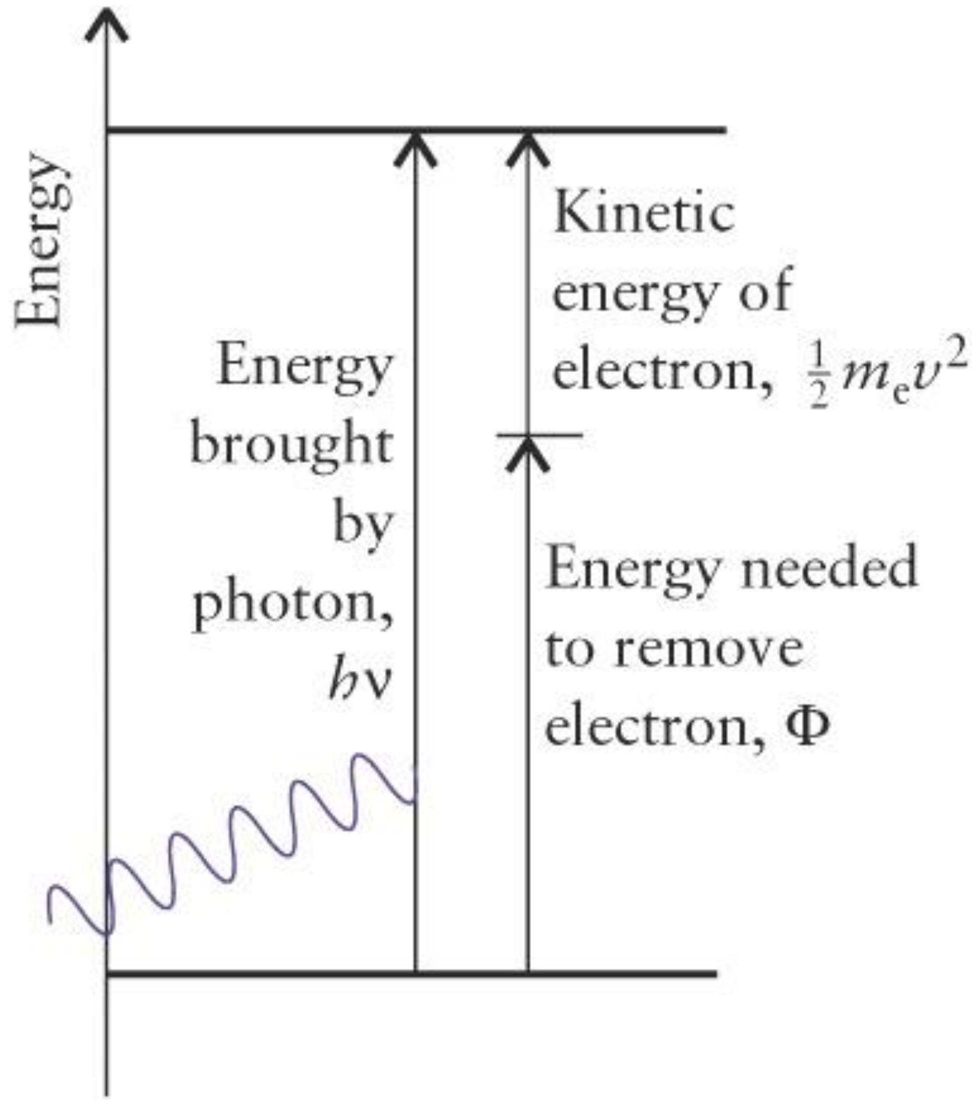
$$F_{co} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_o r^2}$$

Image classique: l’électron peut se trouver à toutes les distances r du noyau avec un vitesse correspondante

$\Rightarrow$ spectre d’énergie continue

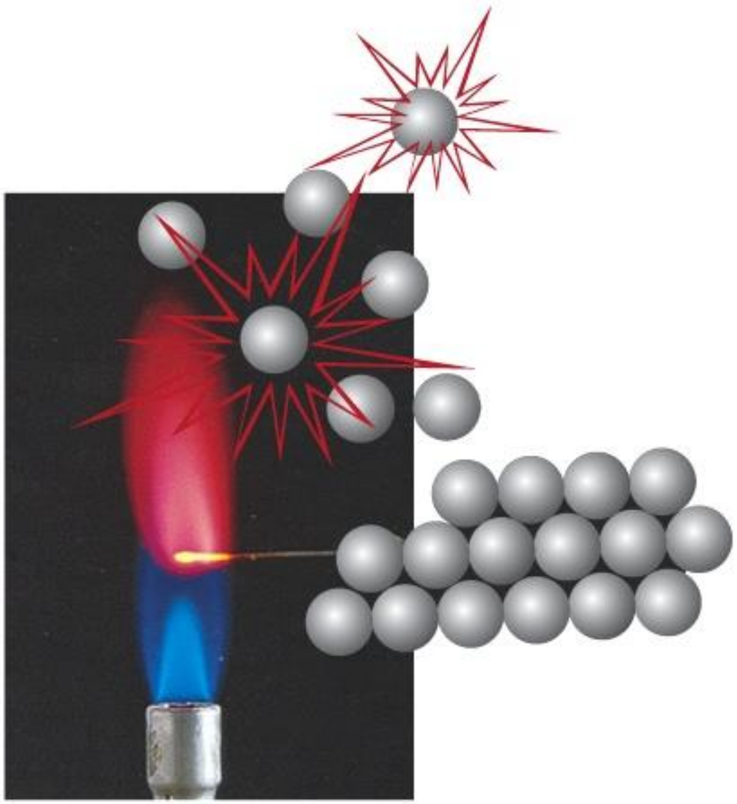
L'effet photoélectrique

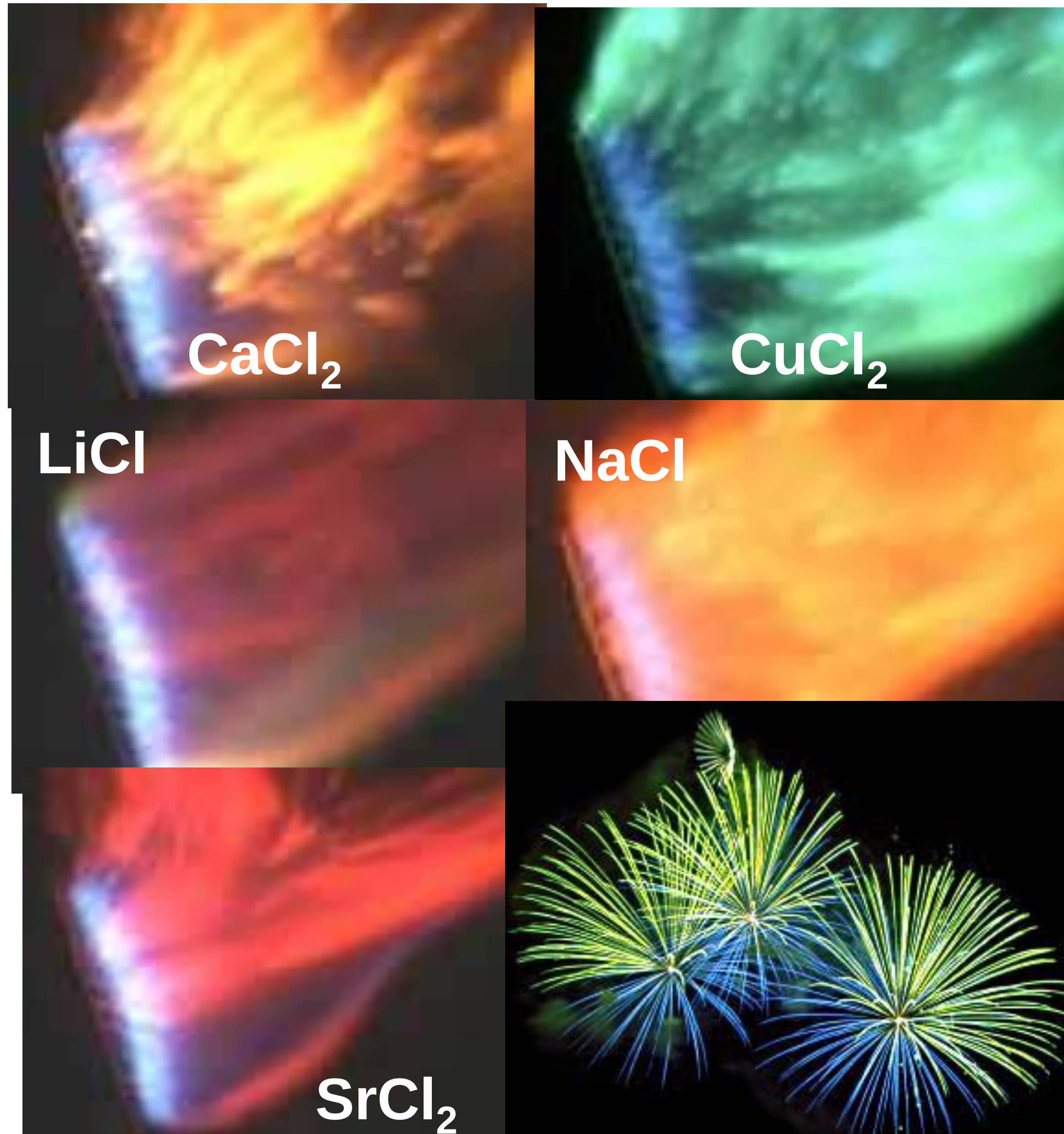




La quantification d'énergie

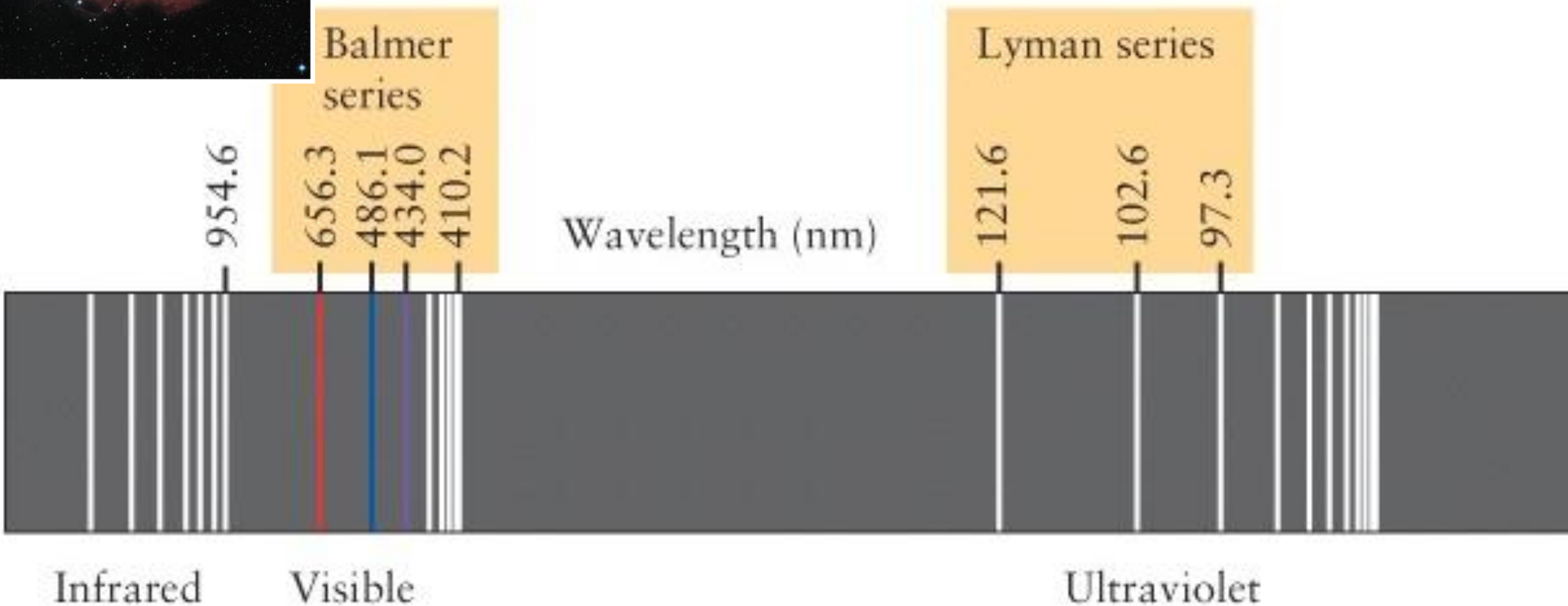
Les couleurs des flammes caractéristiques des éléments





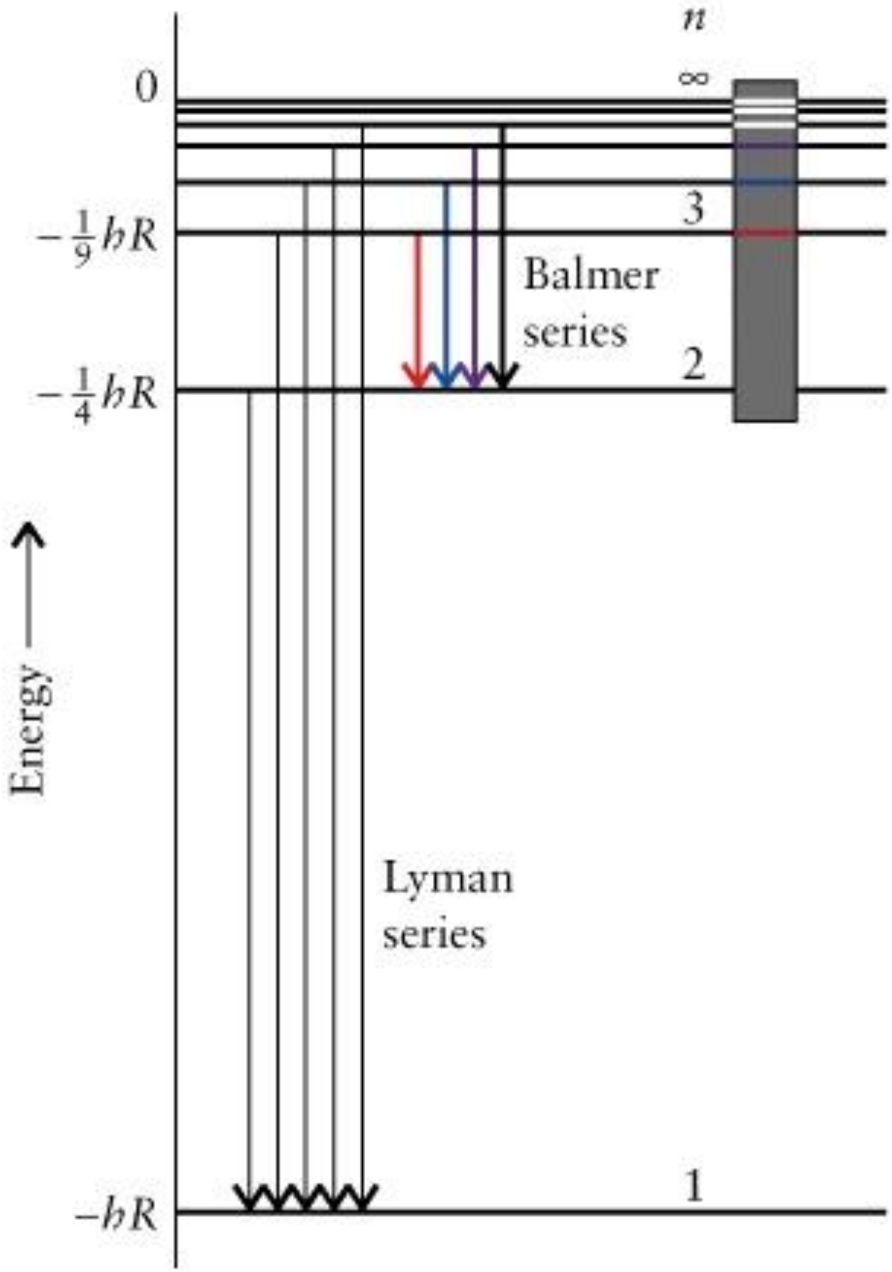
Le spectre d'atome d'hydrogène

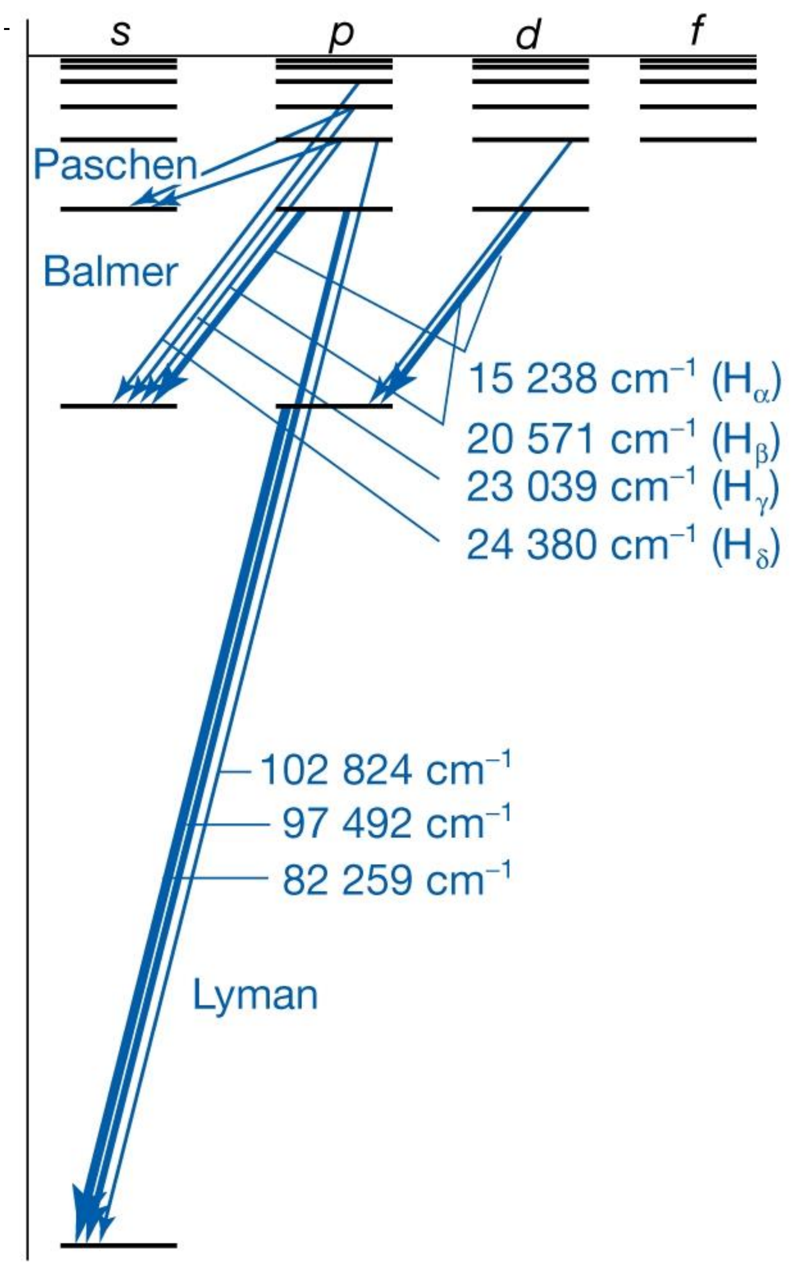
Trifid nebula, constellation Sagittarius, 5200 année-lumière de la terre. La couleur rouge est créé par des atomes d'hydrogène excités.



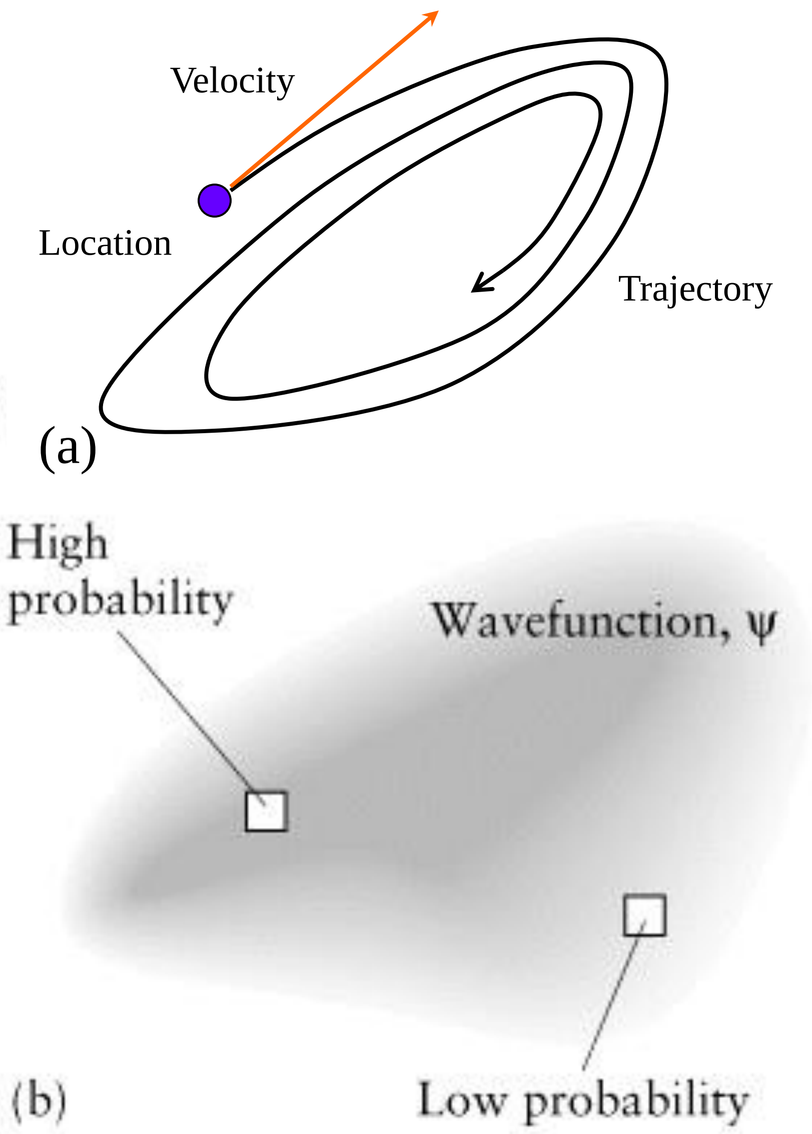
Le spectre de l'atome d'hydrogène. Les lignes avec des longueurs d'ondes similaires sont groupées ensemble en séries: ici on voit la série de Balmer et la série de Lyman.

Spectre d’émission de l’atome d’hydrogène





La fonction d'onde et la distribution de probabilité



Mécanique classique:
La position et la vitesse d'une particule sont exactement définis à chaque instant du temps.

Mécanique quantique:
La particule est mieux décrite par son caractère ondulatoire avec une fonction d'onde $\Psi(r,t)$.

Le quarré de la fonction d'onde est une mesure pour la probabilité P(r) que la particule est présente dans un élément de volume dV infiniment petit autour de r.

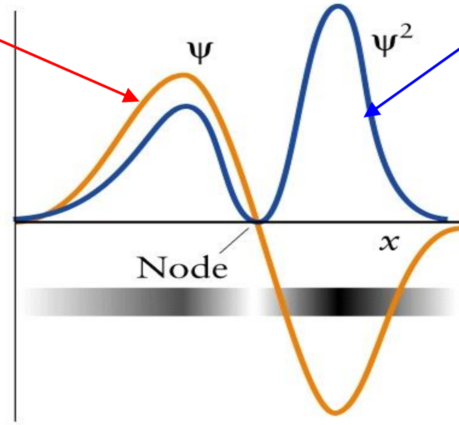
$$P(\vec{r}) = \Psi^2(\vec{r})dV$$

$$\int_V \Psi^2(\vec{r})dV = 1$$

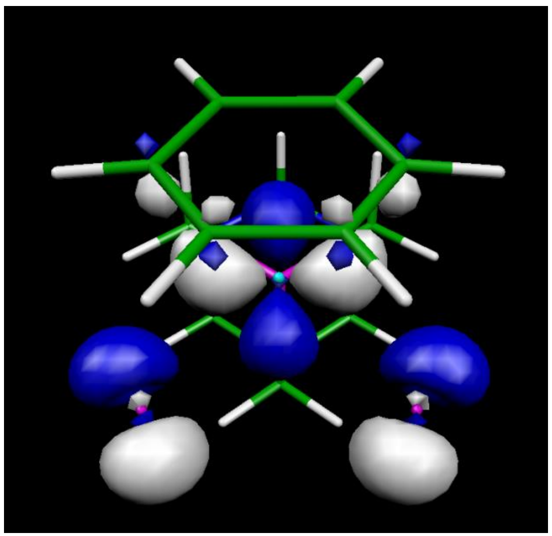
La probabilité totale de trouver la particule n'importe ou dans l'espace est égal à 1.

La fonction d'onde et la densité électronique

La fonction d'onde
(calculée)
Remarque:
signe positive et négative, changement de signe: noeud



La densité électronique
(peut être mesurée)
signe toujours positive



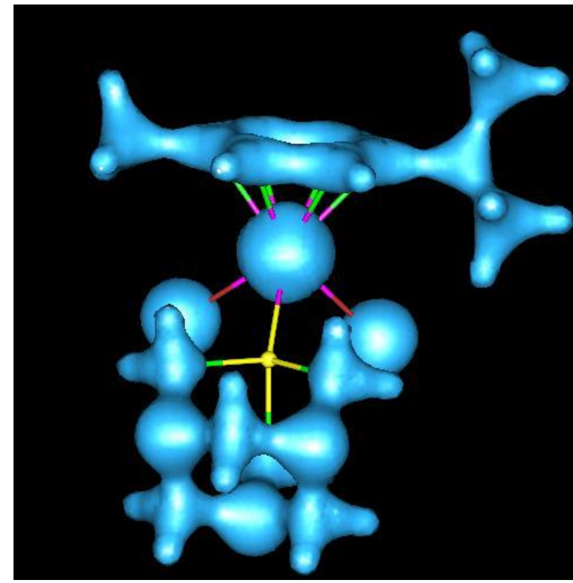
Fonction d'onde Ψ(r) d'un électron en 3 dimension

$$\rho(\vec{r}) = \left|\psi(\vec{r})\right|^2$$

densité électronique

$$\rho(\vec{r}) = \frac{N^{el}}{dV}$$

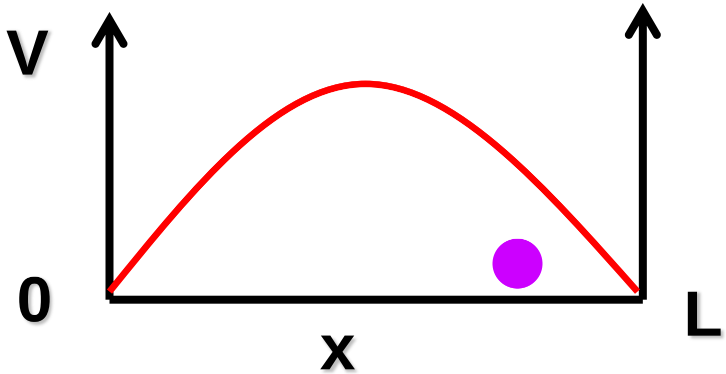
Le nombre d'électrons qu'il y dans le volume infiniment petit dV autour de r



Distribution tridimensionnelle de la densité électronique ρ(r)

Un exemple d'une fonction d'onde

- **particule dans une boite:**



La fonction d'onde pour l'état le plus bas est:

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\pi \frac{x}{L}\right)$$

La probabilité P(x) de trouver la particule à une certaine position x:

$$P(x) = \psi_1^2(x) = \frac{2}{L} \sin^2\left(\pi \frac{x}{L}\right)$$

P(x=0) = P(x=L) = 0

Quelle est la probabilité maximale $P^{max}(x)$?:

$$\frac{dP(x)}{dx} = \frac{2}{L}\frac{d}{dx}\left[\sin^2\left(\pi \frac{x}{L}\right)\right] = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{4}{L}\sin\left(\pi \frac{x}{L}\right)\cos\left(\pi \frac{x}{L}\right)\frac{\pi}{L} = 0$$

Un exemple d'une fonction d'onde

$$\frac{4\pi}{L^2}\sin\left(\pi\frac{x}{L}\right)\cos\left(\pi\frac{x}{L}\right)=0 \Rightarrow \cos\left(\pi\frac{x}{L}\right)=0 \Rightarrow \left(\pi\frac{x}{L}\right)=\pi/2$$

$\Rightarrow$ $\boxed{P^{max} \text{ est à } x = L/2}$

La probabilité la plus grande de trouver la particule est au milieu de la boite!

Remarque: dans le cas classique la probabilité est la même pour tous les x! P(x) est constante!!

Quelle est la probabilité totale de trouver la particule dans la boite?

$$P^{tot}=\int_0^L P(x)dx=\frac{2}{L}\int_0^L \sin^2\left(\pi\frac{x}{L}\right)dx$$

$$\sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)=\frac{1-\cos\alpha}{2}$$

$$\frac{\alpha}{2}=\pi\frac{x}{L}$$

$$P^{tot}=\frac{2}{L}\frac{1}{2}\int_0^L\left(1-\cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right)\right)dx$$

$$\int\cos(\beta)d\beta=\sin\beta$$

$$d\beta=\frac{2\pi}{L}dx$$

$$\int\cos(\beta)dx=\frac{L}{2\pi}\sin\beta$$

Un exemple d'une fonction d'onde

$$P^{tot} = \frac{1}{L}\int_0^L \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right)\right)dx$$

$$P^{tot} = \frac{1}{L}\left(x - \frac{L}{2\pi}\sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right)\right)\Bigg|_0^L$$

$$P^{tot} = \frac{1}{L}\left(L - \frac{L}{2\pi}\sin\left(\frac{2\pi}{L}L\right) - 0 + 0\right)$$

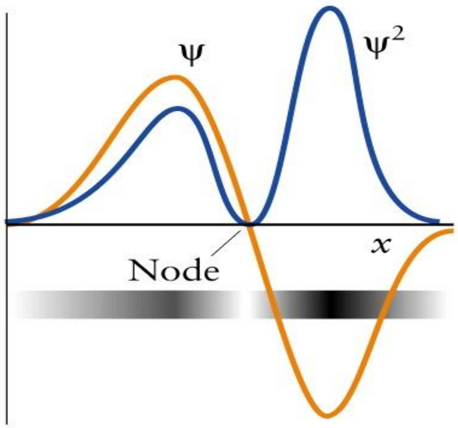
$$\boxed{P^{tot} = 1}$$

q.e.d.

Espérance et écart type

Mécanique quantique:
La position d'une particule n'a plus une seule valeur bien définie mais on peut trouver la particule avec certaine probabilité dans des régions différentes de l'espace. La position de particule est décrite par une distribution de probabilité. La position plus probable est la moyenne de la distribution (espérance en anglais 'expectation value').

L'espérance de la position <r> d'un électron décrit par la fonction d'onde Ψ(r):



$$\langle \vec{r} \rangle = \int_V \vec{r}\,\Psi^2(\vec{r})\,dV \approx \sum_{\vec{r}_i} \vec{r}_i\, P(\vec{r}_i)$$

<r> est la valeur moyenne de la distribution de probabilité $|\Psi(r_i)|^2 = P(r_i)$. C'est la valeur qu'on peut attendre au moyenne si on fait beaucoup de mesures de la position de l'électron auxquels on obtient chaque fois un certain valeur r_i.

Exemples d’espérances

1. Quelle est l’espérance si vous jouez avec un dé?

Une distribution discrète: 6 valeurs x_i possible (x_i={1,2,3,4,5,6}). Si le dé est idéal tous les valeurs x_i sont également probable $P(x_i)$ = 1/6.
L’espérance <x> est:

<x> = 1/6 *1 + 1/6*2 + 1/6*3 + 1/6*4 + 1/6*5 + 1/6*6 = 3.5

Remarque: l’espérance 3.5 mesure la degré d’équité. L’espérance n’est pas nécessairement un valeur qui est directement réalisable.

2. Un électron est décrit par une fonction d’onde Gaussienne

$$\boxed{\psi(x) = \sigma^{-1/2}\pi^{-1/4}e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}$$

Quelle est l’espérance de sa position <x>?

$$\boxed{\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x\left(\sigma^{-1/2}\pi^{-1/4}e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}\right)^2 dx}$$

$$\boxed{\langle x\rangle = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} xe^{-(x-\mu)^2/\sigma^2}\,dx}$$

Exemples d'espérances

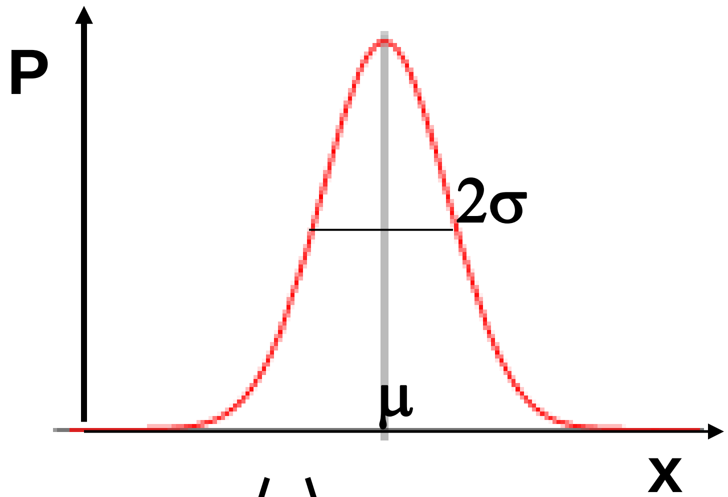
Tables d'intégrales:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-a(x-b)^2} dx = b\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$b = \mu$$

$$a = \frac{1}{\sigma^2}$$

$$\langle x \rangle = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \mu \sqrt{\pi\sigma^2} = \mu$$



$$\langle x \rangle = \mu$$

Le premier moment de P(x)

déviation standard (l'écart type) (σ^2: variance, le 2ième moment de P(x))

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} P_i \left(x_i - \langle x \rangle^2\right)}{\sum_{i=1}^{n} P_i}}$$

distribution normale:

$$P(\mu - \sigma \leq x \leq \mu + \sigma) = 68.26\%$$

observables et opérateurs

Observables:

Un paramètre physique ou plus général une information physique d'un système que j'obtient par une opération de mesure. Par exemple: la position, la vitesse, la quantité de mouvement, l'énergie d'un système quantique.

Opérateurs:

Dans la mécanique quantique tous les observables sont données par l'action des opérateurs $\hat{o}$ qui agissent sur la fonction d'onde du système.

Exemples:

	mécanique classique		mécanique quantique
Position	$\vec{R} = (X, Y, Z)$	$\longrightarrow$	$\hat{\vec{R}} = (X, Y, Z)$
quantité de mouvement	$\vec{p} = m\vec{v}$	$\longrightarrow$	$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{\nabla} = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$

Avec ces deux transformation pour la position et la quantité de mouvement on peut construire tous les opérateurs à la base quantités classiques correspondantes.

Par exemple: l'énergie cinétique $E_{kin} = \frac{p^2}{2m} \longrightarrow \hat{E}_{kin} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2$

L'espérance (expectation value):

La valeur d'une observable A est donnée par l'espérance:

$$\boxed{\langle A \rangle = \int \psi \hat{O}_A \psi^* \, dV}$$

L'hamiltonien et l'équation de Schrödinger

A: n'importe quelle quantité qu'on veut mesurer (observable).

<A>: l'espérance d'A (la valeur la plus probable)

$\hat{O}_A$: opérateur pour trouver la valeur la plus probable de l'observable A

$\langle \; | \; \rangle$: intégral sur tout l'espace

Par exemple: pour la l'espérance de la position <x>:

$$\langle x \rangle = \int \psi(x)\hat{x}\psi(x)dV = \int x\psi^2(x)dV$$

Toutes les observables pour lesquelles σ = 0 ont une valeur bien définie!

Un opérateur très important est l'opérateur de l'énergie totale du système, le **Hamiltonien** $\hat{H}$

$$\boxed{\hat{H} = \hat{E}_{kin} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + \hat{V}}$$

La fonction d'onde d'un système est donnée par l'équation de Schrödinger:

$$\boxed{\hat{H}\psi = E\psi}$$

l'équation de Schrödinger indépendant du temps

E: l'espérance du l'énergie totale du système

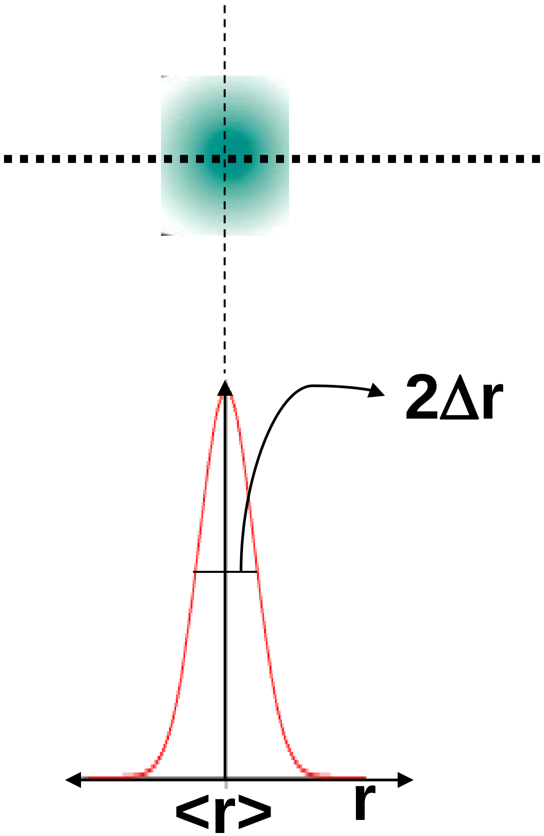
(équation propre, si Ψ est une fonction propre de $\hat{H}$

σ(E) = 0 est l'énergie a une valeur bien définie.

La déviation standard de <r>

Avec quelle précision est-ce que je peux déterminer la position d’une particule? Quelle est la déviation standard de l’espérance <r>?
→ ça dépend de la largeur de la distribution de probabilité

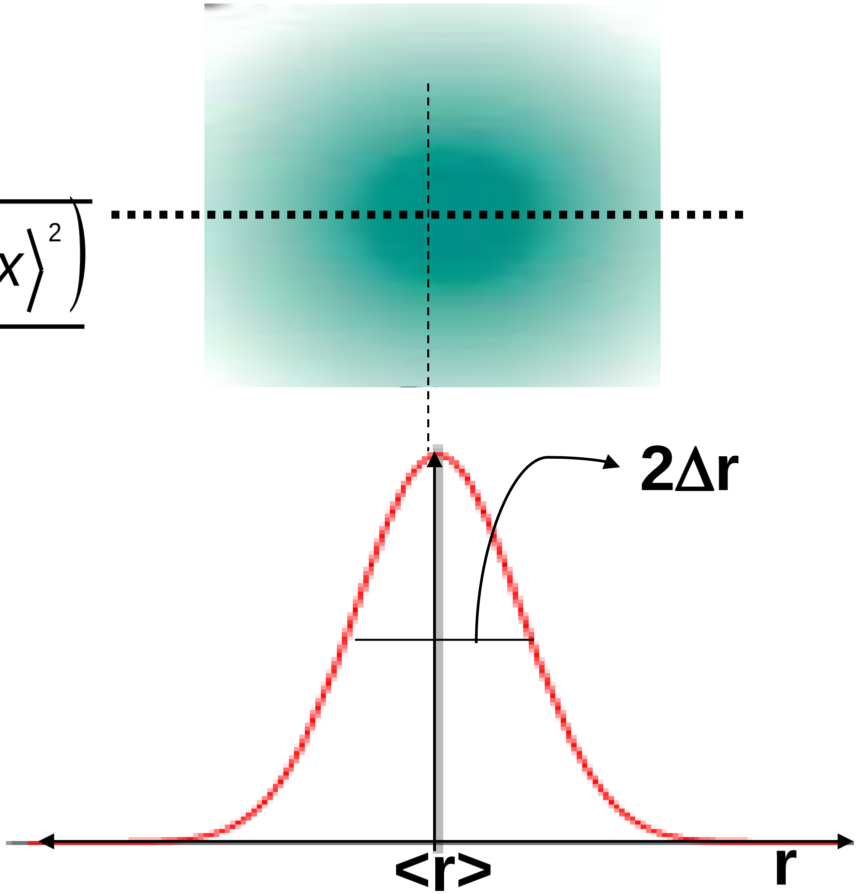
Distribution 1



$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} P_i \left(x_i - \langle x \rangle^2\right)}{\sum_{i=1}^{n} P_i}}$$

<r> ± Δr

Distribution 2

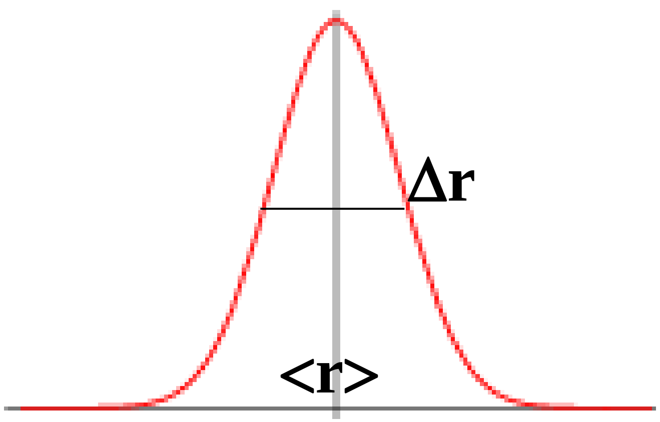


Distribution de probabilité de la position et de la quantité de mouvement

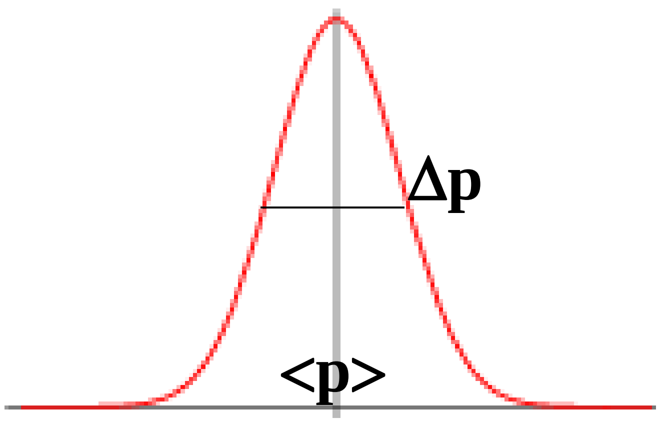
Exemple: Ψ^2 est une distribution normale (en forme de Gaussienne):

$$P(r) = \frac{1}{2\Delta r\sqrt{2\pi}}\, e^{-\left(r-\langle r\rangle\right)^2/\left(2(\Delta r)^2\right)}$$

Distribution de r



Distribution de p



Δr: incertitude de la position

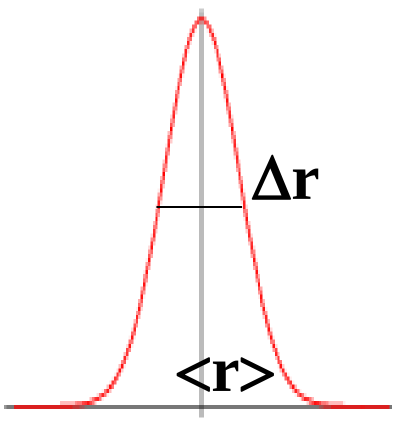
Δp: incertitude de la quantité de mouvement

Distribution de probabilité de la position et de la quantité de mouvement

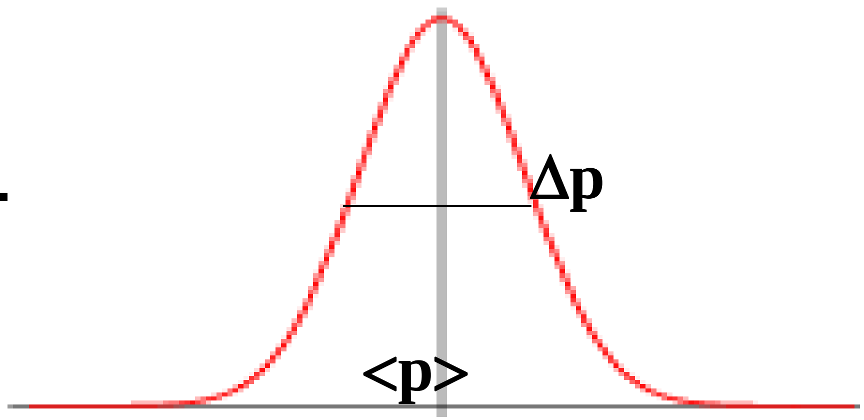
Exemple: Ψ^2 est une distribution normale (en forme de Gaussienne):

$$P(r) = \frac{1}{2\Delta r\sqrt{2\pi}}\, e^{-\left(r-\langle r\rangle\right)^2/\left(2(\Delta r)^2\right)}$$

Distribution de r



Distribution de p



Δr: incertitude de la position

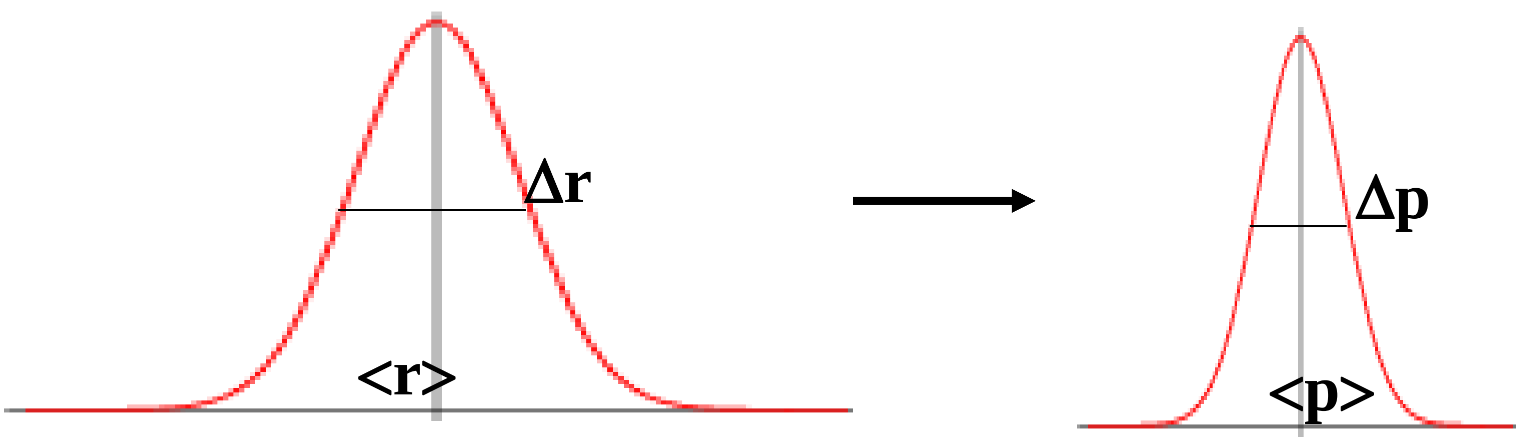
Δp: incertitude de la quantité de mouvement

Distribution de probabilité de la position et de la quantité de mouvement

Exemple: Ψ^2 est une distribution normale (en forme de Gaussienne):

$$P(r) = \frac{1}{2\Delta r\sqrt{2\pi}} e^{-(r-\langle r\rangle)^2/(2(\Delta r)^2)}$$

Distribution de r | **Distribution de p**



Δr: incertitude de la position

Δp: incertitude de la quantité de mouvement

Δr et Δp sont corrélés!!

Le principe d'incertitude

Werner Karl Heisenberg
(1901-1976)
Nobel Prize 1932

L'incertitude de la position et celle de la quantité de mouvement sont liés:

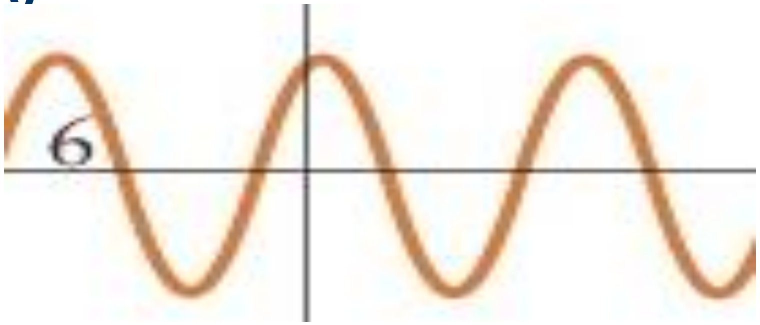
Le principe d'indétermination de Heisenberg

$$\Delta p \Delta r \geq \hbar / 2$$

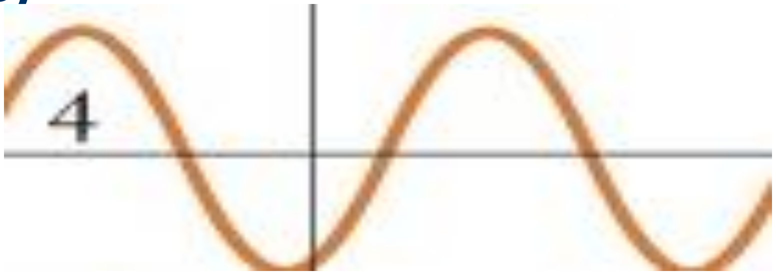
Quiz VI

1) Pour laquelle des fonctions d'onde est-ce que l'incertitude de l'espérance de la quantité de mouvement est plus petite?

A)



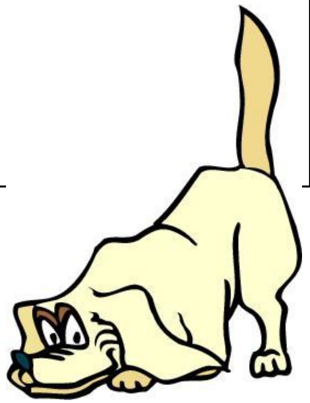
B)



4) La distribution de probabilité de la position r d'une particule est une fonction δ. Quelle est l'incertitude de sa quantité de mouvement?

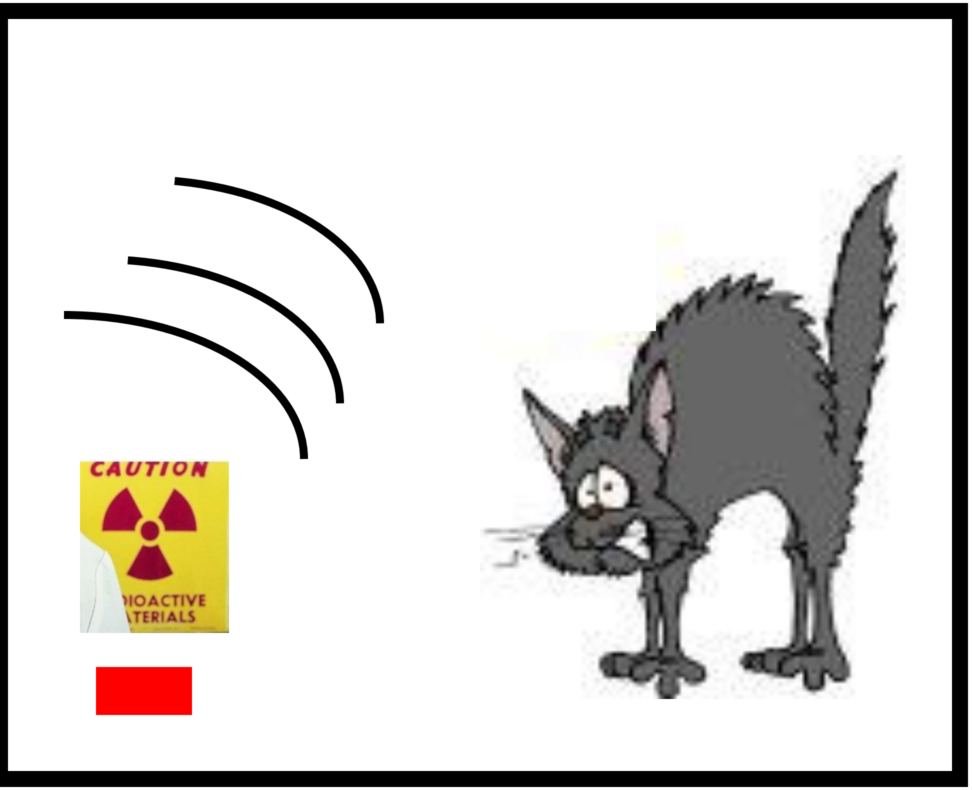
A) fonction δ
B) ħ
C) infini

Le chat de Schrödinger



Un système quantique peut être décrit par une superposition des états, ça veut dire une superposition des fonctions d'onde différentes. Seulement quand on fait une mesure, le système va adopter un état défini.

Le chat de Schrödinger's



Imagine-toi..

Un chat est enfermé dans une boite qui contient un atome radioactive et une capsule de poison. Si l'atome se désintègre la capsule est cassée et le chat meurt. De l'extérieur de la boite, il n'y aucune moyenne de savoir si la désintégration radioactive est arrivée ou non. L'état du chat peut être décrit par une superposition de deux états (une ou il vive et l'autre ou il est mort). Ça veut dire le chat est au même temps vivant et mort..

mécanique classique et quantique

mécanique classique

- **positions et quantités de mouvement ont des valeurs bien définies** $\vec{r}, \vec{v}$
- **spectres d'énergie continue**
- $E_{kin}(T = 0) = 0$
- **Equations de Newton**

$$\boxed{F = ma}$$

mécanique quantique

- **relation d'indétermination**

  ΔrΔp = ħ/2

  $\psi(r,t) \rightarrow \Psi^*(\vec{r},t) * \Psi(\vec{r},t)$
- **énergies quantifiés**
- **l'énergie du point zéro**
- **Equation de Schroedinger**

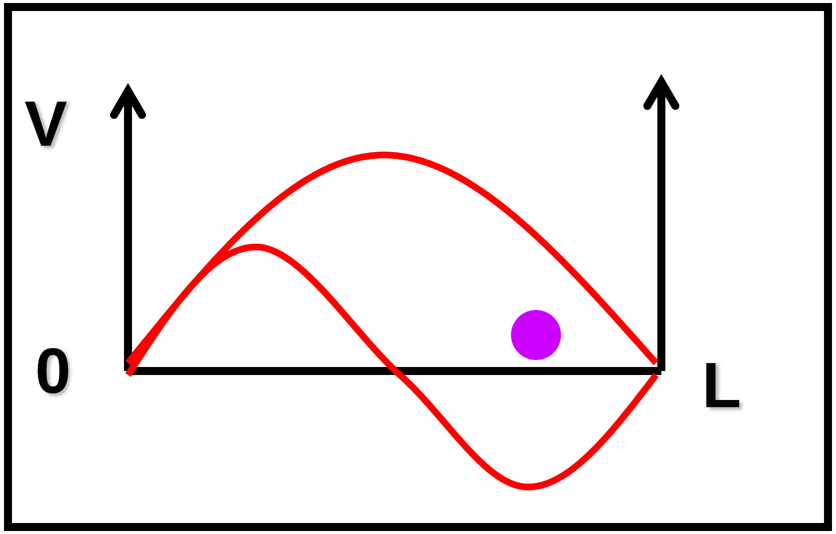
$$\boxed{i\frac{\partial}{\partial t}\psi(t) = \hat{H}\psi(t)}$$

(dépendante du temps)

$$\boxed{\hat{H}(t) = -1/2\nabla^2 + V(t)}$$

n↑, E↑, m↑, h→0

Exemple I: Particule dans une boite



$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{for } 0 < x < L \\ \infty, & \text{for } x < 0 \text{ and } x > L \end{cases}$$

T: énergie cinétique de la particule
m, p: masse et quantité de mouvement

$$\boxed{\begin{array}{l} n\lambda / 2 = L \\ n = 1, 2, 3... \end{array}}$$

L'énergie totale:

$$E_{tot} = T$$

$$T = \frac{p^2}{2m}$$

de Broglie:

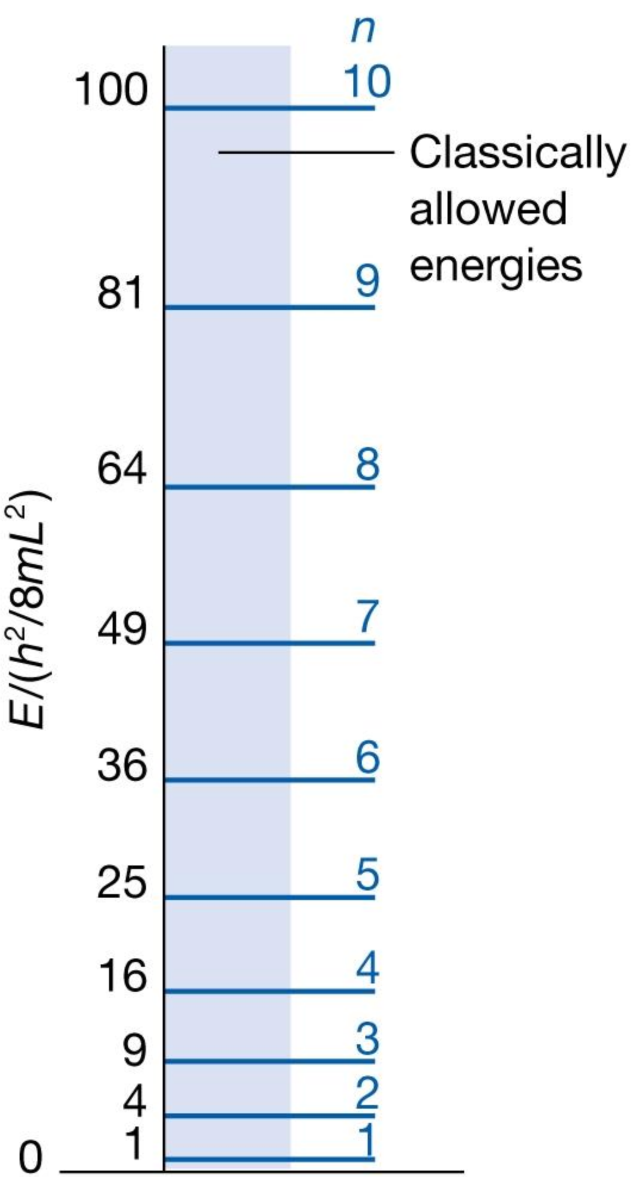
$$p = h / \lambda$$

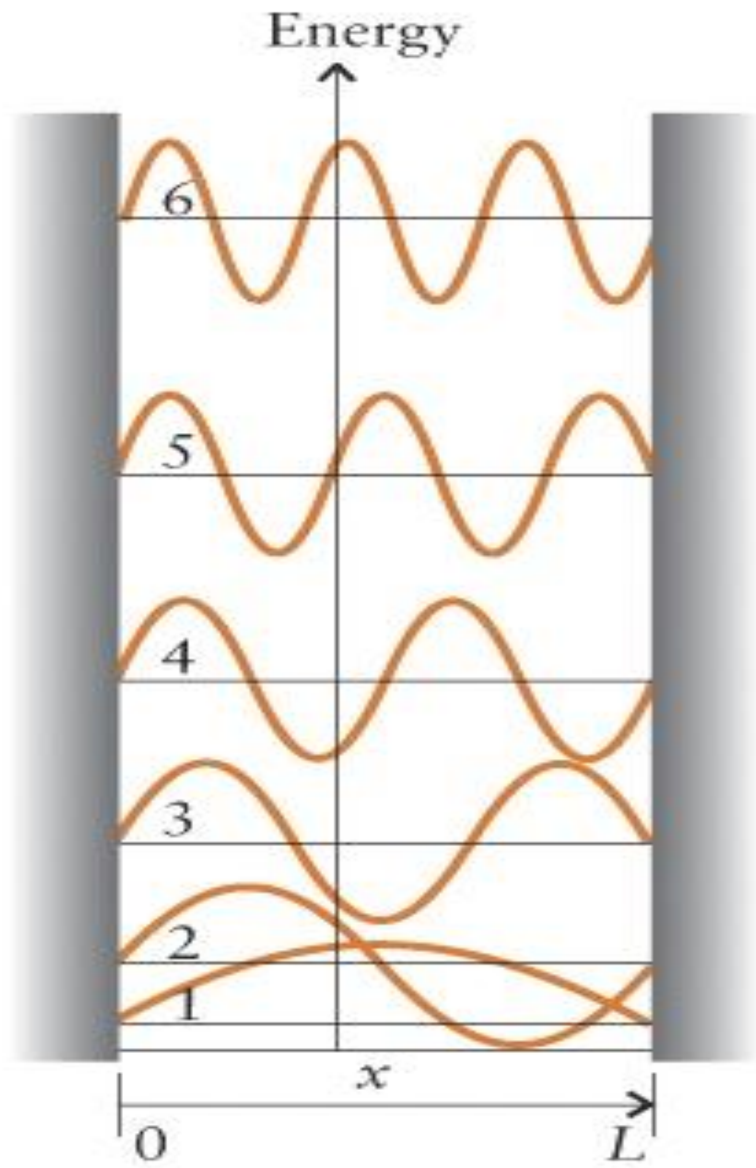
$$E_{tot} = \frac{h^2}{2m}\frac{1}{\lambda^2}$$

$$\boxed{E_n = \frac{h^2}{8m}\frac{n^2}{L^2}}$$

n: nombre quantique

Particule dans une boite





http://www.whfreeman.com/pchem7/

Littérature du Chapitre II

Atkins: *Chimie. Molécules, Matière, Métamorphoses* :

Chapitre 7:

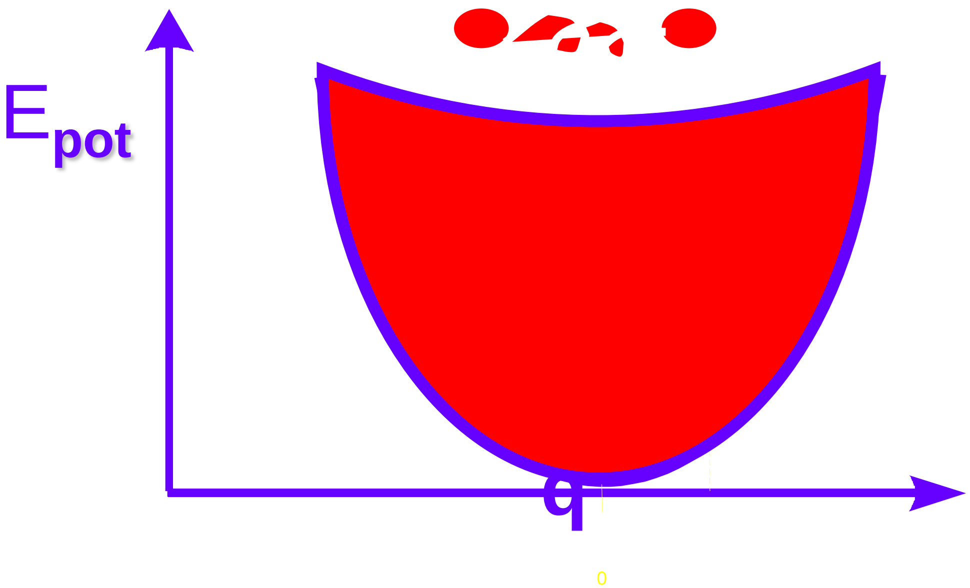
- ***7.1 Les propriétés de la lumière***
- ***7.2 Quanta et photons***
- ***7.3 Spectres atomiques et niveaux d'énergie***
- ***7.4 Propriétés ondulatoires des électrons***
- ***7.5 Orbitals atomiques (début du chapitre)***

Atkins: Chemical Principles, the Quest for Insight

Chapter 1: Observing Atoms

1.1 The Characteristics of Electromagnetic Radiation
1.2 Radiation, Quanta, and Photons
1.3 The Wave-Particle Duality of Matter
1.4 The Uncertainty Principle
1.5 Wavefunctions and Energy Levels
1.6 Atomic Spectra and Energy Levels

Oscillateurs harmoniques classique et quantiques



Oscillateur harmonique classique

$E_{pot} = 1/2\, k(\Delta q)^2$

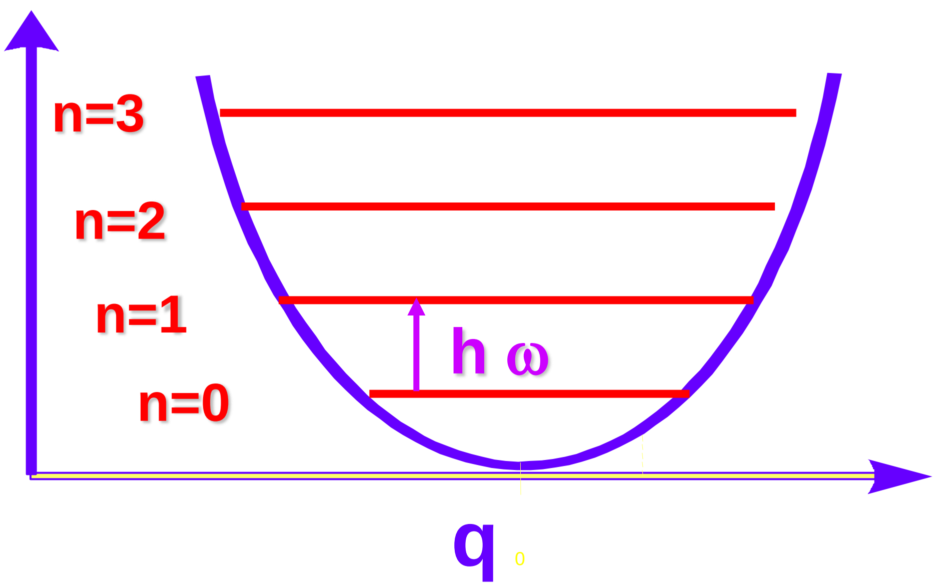
Oscillateur harmonique quantique

$$-\frac{1}{2}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\Psi = E\Psi$$

$$\Psi(x) = N_n H_n(y) e^{-\frac{y^2}{2}}$$

N: constante de normalisation

H: polynôme d'Hermite

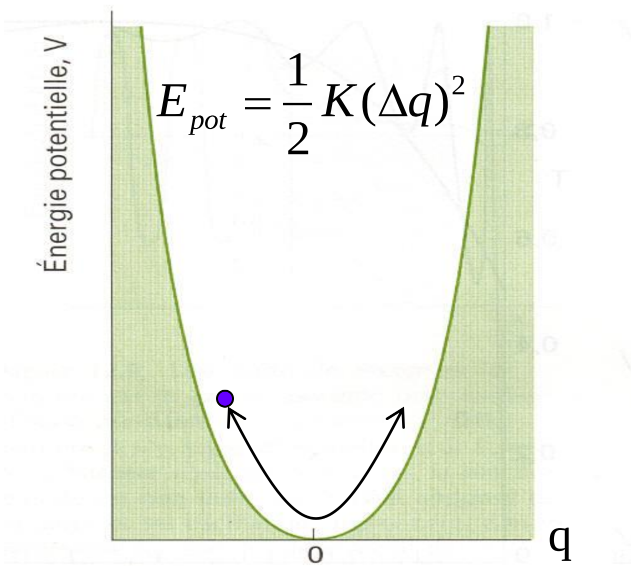


$$\boxed{\begin{array}{c} E_n = (n + 1/2)\, h\,\omega \\ n = 0,1,2\ldots. \end{array}}$$

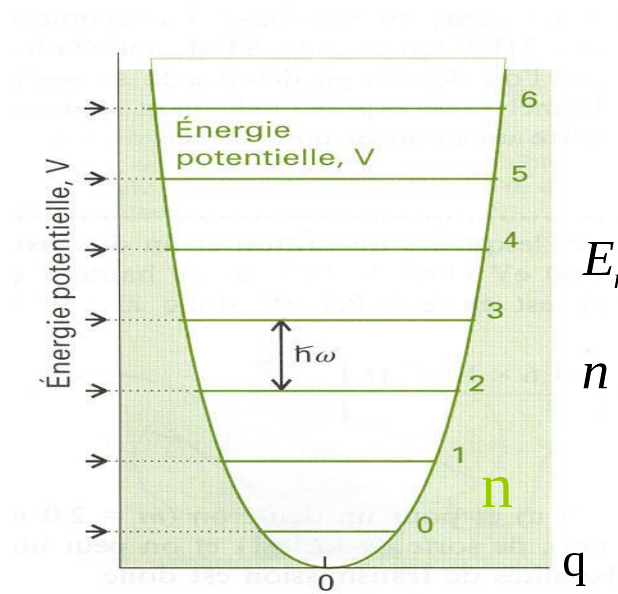
Classical vs Quantum Oscillator

The total energy is made of: kinetic energy + potential energy

Classical Harmonic Oscillator



Quantum Harmonic Oscillator



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

$$n = 0, 1, 2, \ldots$$

Because of the position dependent potential the simple functions

$$\Psi_n(x) = N \sin(\omega_n x), \quad n = 1, 2, \ldots$$

are no longer valid solutions.
We need to solve the Schroedinger equation!

$$-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) + \frac{1}{2}kx^2\,\Psi(x) = E\,\Psi(x)$$

$$\Psi_n(y) = N_n H_n(y) e^{-y^2/2}, \quad y = \frac{x}{\alpha}, \quad \alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk}\right)^{1/4}$$

N: normalization constant
H_n: Hermite polynomial