

I. 1.

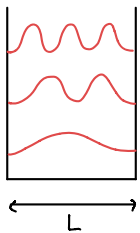
$$\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{m'^2} \right) \quad m, m' \in \mathbb{N}^*$$

$$R_H = \frac{R_y}{\left(1 + \frac{m_e}{M}\right) h c}$$

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}$$

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

Puits infini



Pour $|x| > L$, $\psi = 0$

Pour $0 \leq x \leq L$, $\psi'' + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0$

- si $E < 0$, les solutions en exponentielles ne peuvent s'annuler deux fois.
- si $E \geq 0$, avec $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, pas de solution $\psi = 0$

$$\psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx)$$

$$\text{CL: } \psi(0) = A = 0$$

$$\psi(L) = B \sin(kL) = 0 \rightarrow$$

$$k = m \cdot \frac{\pi}{L}, \quad m \in \mathbb{N}^*$$

$\left\{ \begin{array}{l} m=0 \rightarrow \psi=0 \\ \text{pas de particule} \\ m \text{ et } -m \text{ diffèrent d'une phase } -1 = e^{i\pi} \end{array} \right.$

$$\text{d'où } E_m = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{m^2}{2m} \left(\frac{\hbar \pi}{L} \right)^2$$

la solution totale est

$$\psi_m(x,t) = \sqrt{\frac{L}{2}} e^{-i \frac{E_m t}{\hbar}} \sin(k_m \cdot x)$$

normalisation

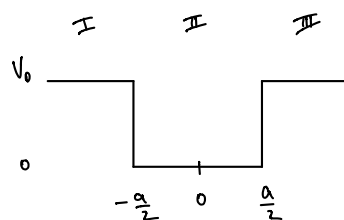
Commentaires : • à confinement $\nearrow E_n \nearrow$
 $m \nearrow$ les effets quantiques diminuent

la solution générale est

$$\psi(x,t) = \sum_{m=1}^{\infty} c_m \sqrt{\frac{L}{2}} e^{-i \frac{E_m t}{\hbar}} \sin(k_m \cdot x) \quad \text{avec } \sum_{m=1}^{\infty} |c_m|^2 = 1$$

Puits de profondeur finie

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & x < -\frac{a}{2} \\ 0 & -\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2} \\ V_0 & x > \frac{a}{2} \end{cases}$$



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

Région I et III : $\psi'' + \frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2} \psi = 0$

Région II : $\psi'' + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0$

- $E < 0$, seule solution est $\psi = 0$ pas de particules
- $E \geq V_0$, état de diffusion, énergie continue
- $0 \leq E \leq V_0$ énergie quantifiée

$$\begin{aligned} \text{I, III} & \quad \psi'' - q^2 \psi = 0 \\ \text{II} & \quad \psi'' + k^2 \psi = 0 \end{aligned} \quad \begin{aligned} q &= \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}} \\ k &= \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \end{aligned} \quad q^2 + k^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$$

Solutions : par symétrie, on cherche des solutions symétriques S et antisymétriques A.
on écarte les exponentielles divergentes

	S	A
I	$\psi_S(x) = A_S e^{qx}$	$\psi_A(x) = -A_A e^{qx}$
II	$\psi_S(x) = B_S \cos(kx)$	$\psi_A(x) = B_A \sin(kx)$
III	$\psi_S(x) = A_S e^{-qx}$	$\psi_A(x) = A_A e^{-qx}$

les continuités de ψ et ψ' en $\frac{a}{2}$ donnent :

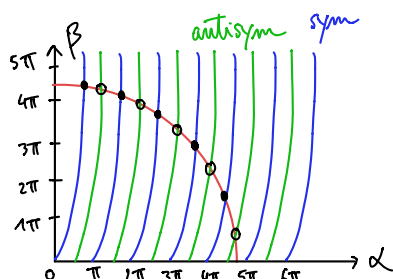
	S	A
ψ	$B_S \cos(\frac{ka}{2}) = A_S e^{\frac{qa}{2}}$	$B_A \sin(\frac{ka}{2}) = A_A e^{\frac{qa}{2}}$
ψ'	$-B_S k \sin(\frac{ka}{2}) = -A_S q e^{\frac{qa}{2}}$	$B_A k \cos(\frac{ka}{2}) = -A_A q e^{\frac{qa}{2}}$

pour éviter $A_S = B_S = 0$ avec $\alpha \equiv \frac{ka}{2}$ $\beta \equiv \frac{qa}{2}$

$\alpha \tan \alpha = \beta$ sym

$\beta = -\alpha \cotan \alpha$ antisym et $\alpha^2 + \beta^2 = \frac{ma^2 V_0}{2\hbar^2}$

Résolution graphique



- $\alpha > 0, \beta > 0$ par définition
- les solutions symétriques et antisymétriques s'alternent en énergie
- les états liés sont en nombre fini

l'énergie est $E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}$ $\left\{ \begin{array}{l} n \text{ pair} \leftrightarrow \psi \text{ sym} \\ n \text{ impair} \leftrightarrow \psi \text{ antisym} \end{array} \right.$. • n est le nombre de nœuds $n \in \mathbb{N}$

NB : la quantification vient des C.L. en $\pm \frac{a}{2}$
et C.L. en $\pm \infty$ $\psi \rightarrow 0$

longueur de pénétration dans les régions classiquement interdites I et III lorsque $0 \leq E \leq V_0$.

$$S = \frac{1}{q} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}$$

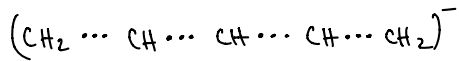
$\propto \hbar$ en 1D
 $\propto \frac{1}{\sqrt{m}}$ effets quantiques plus marqués pour les particules moins massives.

lorsque $E \ll V_0$, c'est équivalent à un puits infini de largeur $a_{\text{eff}} = a + 2S$

Ions colorés (Problèmes quantiques, Basdevant p151)

Grâce au modèle du puits infini, on peut expliquer la couleur de certains pigments constitués d'ions moléculaires linéaires, le long desquels des électrons se déplacent librement

On va considérer des ions moléculaires de formule brute $(C_p H_{p+2})^+$, par exemple



$p=5$

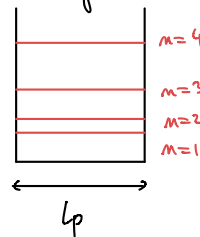
6 électrons délocalisés

On représente schématiquement les liaisons du système conjugué.

- Hypothèses :
- * structure linéaire de p atomes de carbone équidistants de $1.40 \text{ \AA}$ et p impair
 - * les $p+1$ électrons du système conjugué sont indépendants
 - * les électrons ressentent le potentiel d'un puits infini de largeur $L_p = p \cdot d$

En utilisant les résultats du puits infini, les niveaux d'énergie des électrons sont :

$$E_n = \frac{n^2 (\pi \hbar)^2}{2m L_p^2}$$



On remplit les niveaux d'énergie avec les $(p+1)$ électrons en respectant le principe de Pauli. Au plus deux électrons peuvent occuper un niveau d'énergie.

L'énergie de l'état fondamental du système $\{p+1 \text{ électrons délocalisés}\}$ est alors

p impair

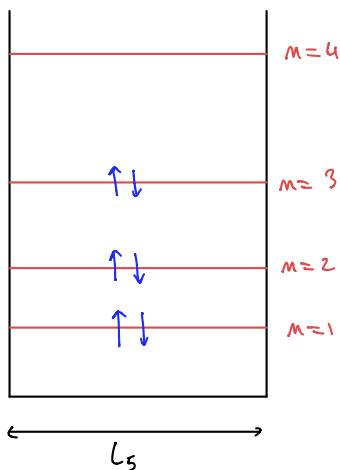
$$E_0 = 2 \sum_{n=1}^{\frac{p+1}{2}} E_n = 2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L_p^2} \sum_{n=1}^{\frac{p+1}{2}} n^2$$

Formulaire: $\sum_{n=1}^k n^2 = \frac{k(k+1)(2k+1)}{6}$

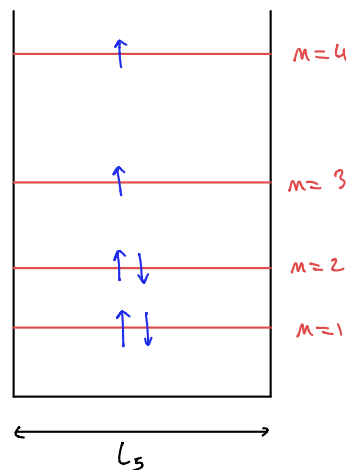
$$E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{m L_p^2} \cdot \frac{1}{6} \left(\frac{p+1}{2}\right) \left(\frac{p+3}{2}\right) (p+2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{24 m L_p^2} (p+1)(p+2)(p+3) \leftarrow \text{pas nécessaire pour la conclusion}$$

L'énergie du premier état excité est, de plus,

$$E_1 = E_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L_p^2} \left\{ \left(\frac{p+3}{2}\right)^2 - \left(\frac{p+1}{2}\right)^2 \right\} = E_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{8 m L_p^2} \cdot 2 \cdot (2p+4) = E_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L_p^2} \cdot (p+2)$$



Etat fondamental E_0



Premier état excité E_1

la longueur d'onde absorbée lors d'une transition est alors :

$$\lambda_p = \frac{hc}{E_1 - E_0} = \frac{hc}{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mlp^2} \cdot (p+2)} = \frac{8 \frac{\hbar mc}{h} (p \cdot d)^2}{h(p+2)} = 8 \cdot \frac{p^2}{p+2} \cdot \frac{d^2}{\lambda_c} = \frac{p^2}{p+2} \times 64,6 \text{ nm}$$

$\frac{\hbar mc}{h} \xrightarrow{\lambda_c \text{ Compton}}$

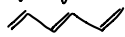
	λ_5	λ_7	λ_9	λ_{11}	λ_{13}	λ_{15}	λ_{17}
modèle puits infini (nm)	231	352	476	602	728	855	983
expérience (nm)	≈ 470			≈ 600	≈ 730		
	ultraviolet			jaune orange	rouge	infrarouge	

Conclusion :

- Pour $p = 9, 11, 13$, c'est en bon accord avec l'expérience. ← validation du modèle
- les ions $p \leq 7$ absorbent dans l'ultraviolet donc pas dans le visible
- les ions $p \geq 15$ absorbent dans l'infrarouge lors des transitions fondamentales vers premier niveau excité. Mais ils sont colorés par absorption dans des transitions vers des états plus excités : si $\Delta E \nearrow$, $\lambda \searrow$.

En effet, on a calculé la plus grande longueur d'onde absorbée $\lambda \leq \frac{hc}{\Delta E_{\min}}$

Annexe

- de tels ions moléculaires peuvent être obtenus à partir de molécules de polyéthylène à nombre pair d'atomes de carbone en enlevant un groupement CH^+ 
- les ions moléculaires sont de la couleur complémentaire à celle absorbée
- plus rigoureusement, on devrait choisir $l_p = (n-1)d + 2b$ où b représente les effets de bord. L'expérience montre que le choix $b = \frac{d}{2}$ est acceptable.
- en plaçant un atome d'azote au milieu de la chaîne, et en utilisant la théorie des perturbations au premier ordre, on peut rendre compte des déplacements de longueur d'onde observés (Problèmes quantiques, Basdevant p152)