LP 40 – Confinement d'une particule et quantification de l'énergie

11 juin 2021
Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : L3

Bibliographie

✍ *LP 40 2021*, **Julie Deleuze et Tristan Jocteur** ⟶

Prérequis

- Équation de Schrödinger
- Harmoniques sphériques
- Hamiltonien

Expériences

☕ Spectre d'une lampe à hydrogène

Table des matières

Introduction

On a vu lors de précédentes leçons l'introduction de la dualité onde-particule pour la lumière et la matière. Les fonctions de la mécanique quantique tels que la notion de la fonction d'onde et son équation d'évolution on été introduits pour décrire les expériences sans interprétation classique. D'où vient le nom « quantique » qui n'es tpas présent dans les postulats ?

On va voir comment se manifeste la quantification.

1 Mise en évidence expérimentale

1.1 Spectre de raie de l'hydrogène

L'atome est constitué de particules chargées, les électrons qui interagissent avec le champ électromagnétique extérieur. Ce couplage induit des échanges d'énergie qui se manifestent à nous par l'émission ou l'absorption de la lumière. Le principe de la spectroscopie atomique est de mesurer l'intensité émise ou absorbée en fonction de la longueur d'onde pour en tirer des renseignements sur la constitution de l'atome.

Le modèle de Thomson décrivait l'atome comme un oscillateur harmonique de pulsation propre caractéristique de l'atome considéré. Bien que les valeurs numériques étaient du bon ordre de grandeur une seule fréquence caractéristique était présente dans le modèle qui prédisait ainsi une seule raie, ce qui est en contradiction directe avec les résultats expérimentaux. Le modèle de Perrin dans lequel un électron spirale vers le noyau prédit un spectre continu ce qui n'est pas mieux. Aucun des deux modèles principaux au moment des premières observations ne permettait donc de les expliquer.

Spectre d'une lampe a vapeur d'Hydrogène

Une lampe spectrale est constitué de vapeurs enfermées dans un tube à décharge. Le champ électrique intense ionise les atomes qui émettent des électrons accélérés bombardant alors les autres atomes ce qui les porte dans un état excité. Le retour au fondamental entraîne l'émission de la lumière.

Les premières observations remontent à Angstrom en 1862. L'expérience montre que les atomes émettent un spectre de raies bien distinctes dont la donnée constitue en quelque sorte l'empreinte digitale de l'atome. Un peu plus tard, Balmer remarque que les quatre raies observées par Angstrom sur le spectre de l'hydrogène s'organise en série. C'est Rydberg qui propose une généralisation de ces séries à toutes les transitions énergétiques de l'hydrogène :

$$\frac{1}{\lambda_{n,p}} = R_y\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right) \tag{1.1}$$

n indiquant le numéro de la série et p un entier $> n$. Ritz étendra ce modèle à tous les atomes en écrivant :

$$\frac{1}{\lambda_{n,p}} = R_y(T - n - T_p) \tag{1.2}$$

Où les T sont appelés *termes spectraux de l'atome.*

Bohr proposa en 1913 la première explication théorique quantitative à cette observation en ajoutant des conditions de quantification au modèle de Perrin.

1.2 L'expérience de Franck et Hertz

Une autre confirmation expérimentale de la quantification de l'énergie a été donnée par l'expérience de Franck et Hertz sur la collision entre atomes et électrons. Le dispositif est décrit Figure 1

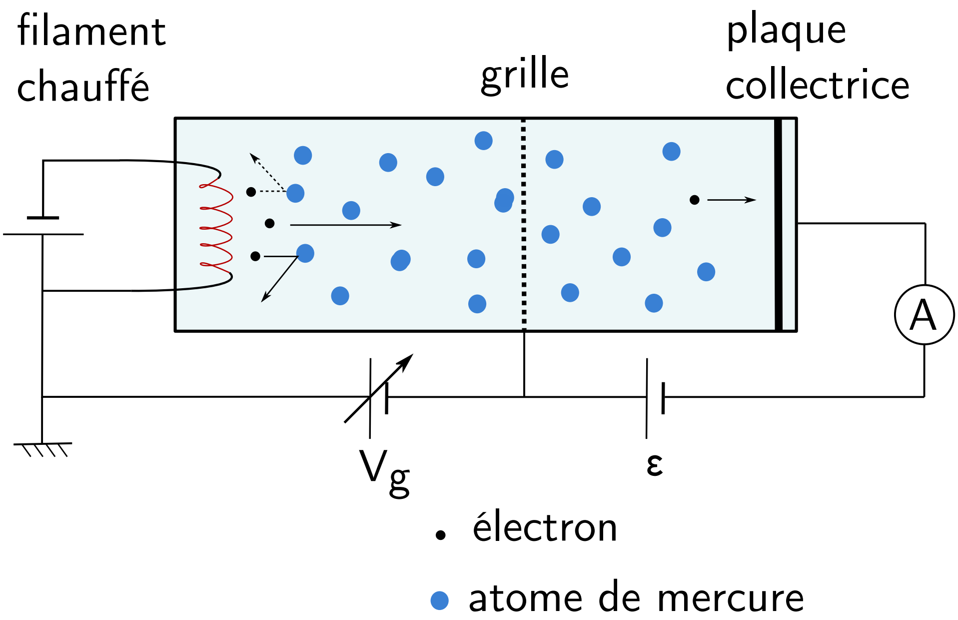

Fig. 1 : Disposotif expérimental

L'interprétation de l'expérience se base sur l'idée de collision inélastique entre un électron et un atome beaucoup plus massif donc supposé stationnaire par rapport à l'électron.

- Si la collision est élastique, l'électron conserve son énergie cinétique, seule la direction de sa vitesse varie.
- Si le collision est inélastique, l'électron cède une partie de son énergie cinétique à l'atome qui la convertit en énergie potentielle W.

Le montage est constitué de trois électrodes enfermées dans un tube contenant de la vapeur de mercure. La première électrode est un filament chauffé d'où sont émis des électrons à une vitesse négligeable. La seconde électrode est une grille portée à un potentiel V_g positif. Les électrons sont donc accélérés vers la grille. Lorsqu'ils traversent la grille ils ont reçu de la part du champ électrique un travail eV_g. En faisant varier V_g on peut contrôler la vitesse et l'énergie des électrons qui vont entrer en collision avec les atomes de mercure. La dernière électrode est une plaque collectrice de potentiel $V_p = V_g - \varepsilon$ légèrement inférieur à V_g.

- Si les électrons ne subissent que des collisions élastiques entre le filament et la grille ils ne perdent pas d'énergie cinétique. Ils peuvent donc remonter la légère différence de potentiel entre la grille et la plaque. Le flux d'électrons est converti en un courant I.
- Si les électrons subissent des collisions inélastiques, leur énergie cinétique diminue de W à chaque collision. Il y en a donc bien moins qui atteignent la grille et donc la plaque collectrice.

L'expérience consiste à mesurer I en fonction de la tension accélératrice V_g. Sans phénomène de quantification, on s'attendrait à ce que I soit croissante avec V_g : plus les électrons sont accélérés, plus ils arrivent vite et nombreux sur la plaque collectrice. Expérimentalement, le résultat suivant est observé :

- Tant que V_g reste faible, I croît avec V_g.
- Lorsque V_g atteint $V_0 = 4{,}9\,\mathrm{V}$, I chute brutalement.
- Au delà de V_0 I recommence à croître puis le même phénomène se répète à $2V_0$, $3V_0$ etc.

On observe (Figure 2) donc un seuil en tension donc en énergie des électrons qui provoque des collisions inélastiques. Cela veut dire que les électrons ne peuvent céder leur énergie aux atomes qu'à des valeurs discrètes, multiples entiers de V_0. En entrant en collision avec un atome, un électron peut lui transférer son énergie et le porter de son niveau d'énergie le plus bas à un niveau d'énergie supérieure. Cela ne peut se produire que si l'électron incident à une énergie supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les niveaux atomiques. Ensuite, les atomes excités doivent retomber au fondamental en émettant de l'énergie sous forme d'un photon de longueur d'onde correspondant à une des raies d'émission du mercure :

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV_0} = 253{,}7\,\mathrm{nm} \tag{1.3}$$

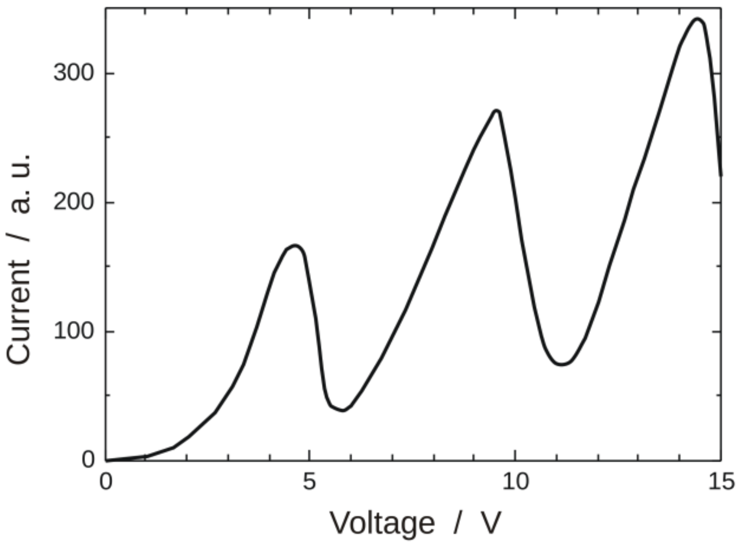

Fig. 2 : Courant généré en fonction de la tension accélératrice.

Cette expérience est la preuve directe de la quantification de l'énergie dans les atomes, elle valu à leurs auteurs le prix Nobel de 1925.

Intéressions nous maintenant à l'explication théorique de la quantification.

2 Le confinement comme origine de la quantification

Ce que nous allons maintenant essayer de montrer c'est que c'est le confinement spatial des particules qui impose une quantification de leur énergie. Par exemple dans le cas des transitions électroniques dans les atomes, les énergies des électrons sont quantifiées car ils sont confinés autour du noyau.

2.1 Principe d'incertitude d'Heisenberg

On peut intuiter ce résultat à l'aide du principe d'incertitude d'Heisenberg que vous connaissez déjà. Celui ci relie la variance sur la position et la variance sur l'impulsion de la manière suivante :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \tag{2.1}$$

Considérons une particule confinée, comme un électron autour d'un noyau. Pour simplifier la situation on va supposer que la particule, l'électron, est piégé dans un puits de potentiel infini de largeur a Figure 3.

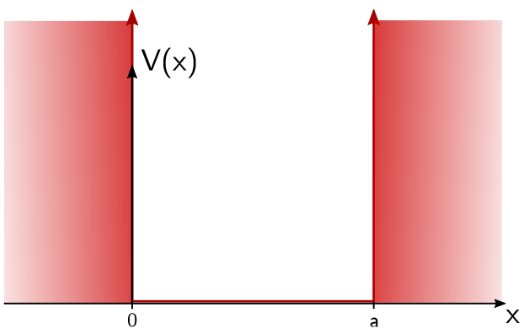

Fig. 3 : Puits infini de largeur a

Ainsi la variance Δx est bornée par a. Si on suppose que l'impulsion est en moyenne nulle (avec les mains la particule se propage autant dans les deux directions) alors on a :

$$\sqrt{\langle p^2 \rangle} \geq \frac{\hbar}{2} \tag{2.2}$$

L'énergie de la particule dans le puits est seulement son énergie cinétique car $V = 0$ dans la zone de confinement. On a donc :

$$\langle E \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{8ma^2} \tag{2.3}$$

On voit ici que l'énergie minimale de la particule ne peut être nulle. Le confinement induit nécessairement une énergie moyenne non nulle contrairement à l'intuition classique, il n'est pas possible de mettre une particule au repos dans un puits de potentiel. Ce résultat tend donc à montrer que le confinement restreint l'accès à certaines énergies, mais nous n'avons pas encore réellement mis en évidence la quantification. Pour cela il va falloir être un petit peu plus quantitatif.

AN

Faire des A.N. si on a le temps.

2.2 Puits de potentiel infini

On va reprendre l'exemple précédent de la Figure 3. L'électron est piégé dans un puits de potentiel infini. Il est quantique ainsi il va obéir à l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{\mathbf{r}}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{\mathbf{r}}, t) + V(\vec{\mathbf{r}}, t)\psi(\vec{\mathbf{r}}, t) \tag{2.4}$$

Le potentiel considéré étant indépendant du temps on va chercher des solutions dites stationnaires sous la forme :

$$\psi(x, t) = \varphi(x) \exp\left(-i\frac{Et}{\hbar}\right) \tag{2.5}$$

Cela nous permet de nous ramener à l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\varphi(x)}{\mathrm{d}x^2} + V(x)\varphi(x) = E\varphi(x) \tag{2.6}$$

La zone dans laquelel la particule évolue étant de potentiel nul, l'équation se ramène à :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\varphi(x)}{\mathrm{d}x^2} = E\varphi(x) \tag{2.7}$$

Maintenant que nous avons une équation différentielle, posons nous la question des conditions aux limites.

Le potentiel étant infini hors du puits la particule ne peut y avoir accès. Ainsi la fonction d'onde est nulle hors du puits. La densité de probabilité étant continue, φ l'est aussi.

Résolvons l'équation de Schrödinger. On pose $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar}}$ et ainsi :

$$\varphi(x) = A \sin kx + B \cos kx \tag{2.8}$$

Les conditions aux limites imposent :

$$\varphi(0) = 0 \implies B = 0 \quad \text{et} \quad \varphi(a) = 0 \implies k_n = \frac{n\pi}{a} \tag{2.9}$$

Ainsi on a :

$$\varphi_n = A_n \sin k_n x = A_n \sin\left(n\pi\frac{x}{a}\right) \tag{2.10}$$

En réinjectant l'expression de k avec sa définition on peut trouver E :

$$E_n = n^2\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \qquad (n = 1, 2, 3, ...) \tag{2.11}$$

On trouve un spectre d'énergie discret ! Notamment on retrouve que la particule confinée dans le puits a une énergie minimale $E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$ proche de la valeur que l'on avait estimé à l'aide de l'incertitude de Heisenberg.

Si l'on représente les solutions stationnaires obtenues on a l'allure de la figure Figure 4.

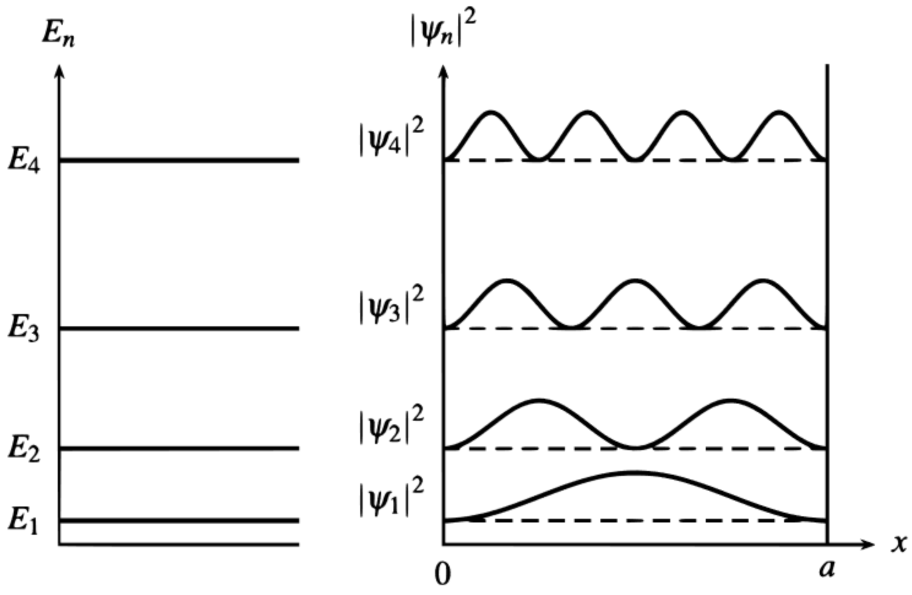

Fig. 4 : Solutions du puits infini

On remarque une ressemblance avec la corde de Melde que l'on connaît déjà. On va pousser cette analogie dans la sous partie suivante.

2.3 Analogie classique

Ces résultats montrent que la quantification s'exprime simplement en fonction du nombre d'onde k défini par $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ et $ka = n\pi$. La quantification des énergies est ainsi un phénomène *ondulatoire* qui n'est pas propre à la mécanique quantique. On peut l'observer avec la corde de Melde ou avec des ondes électromagnétiques dans un guide d'onde.

	Corde de Melde	Puits infini
Grandeur considérée	Amplitude	Densité de probabilité de présence
Solution stationnaire	$y(x,t) = f(x)g(t)$	$\varphi(x,t) = \psi(x)\exp\left(-i\frac{Et}{\hbar}\right)$
Équation d'onde	$y'' + ky = 0$	$\varphi'' + k\varphi = 0$
Vecteur d'onde	$k = \frac{\omega}{c}$	$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$
Conditions aux limites	$y(0) = y(a) = 0$	$\varphi(0) = \varphi(a) = 0$
Quantification	$k_n = n\frac{\pi}{a}$	$k_n = n\frac{\pi}{a}$

Tab. 1 : Analogies avec la corde de Melde

On remarque que dans le cas d'une fonction d'onde stationnaire, l'évolution temporelle se traduit simplement par un facteur de phase. Dans le cas quantique, la quantification du nombre d'onde entraîne la quantification de l'énergie alors que l'énergie des modes propres de la corde de Melde peut être quelconque.

Notre modèle prédit toutefois que plus on monte en énergie, plus les niveaux s'éloignent les uns des autres, or Rydberg montre expérimentalement l'inverse.

3 Vers des systèmes quantiques réels

3.1 Puits carré fini

Pour pouvoir décrire des systèmes plus réalistes, on va lever des simplifications faites dans le modèle du puits infini. La plus évidente et la valeur divergente du potentiel qui n'est pas physiquement acceptable. On va donc maintenant considérer un puits de même largeur a mais de profondeur V_0. On illustre ça dans la Figure 5.

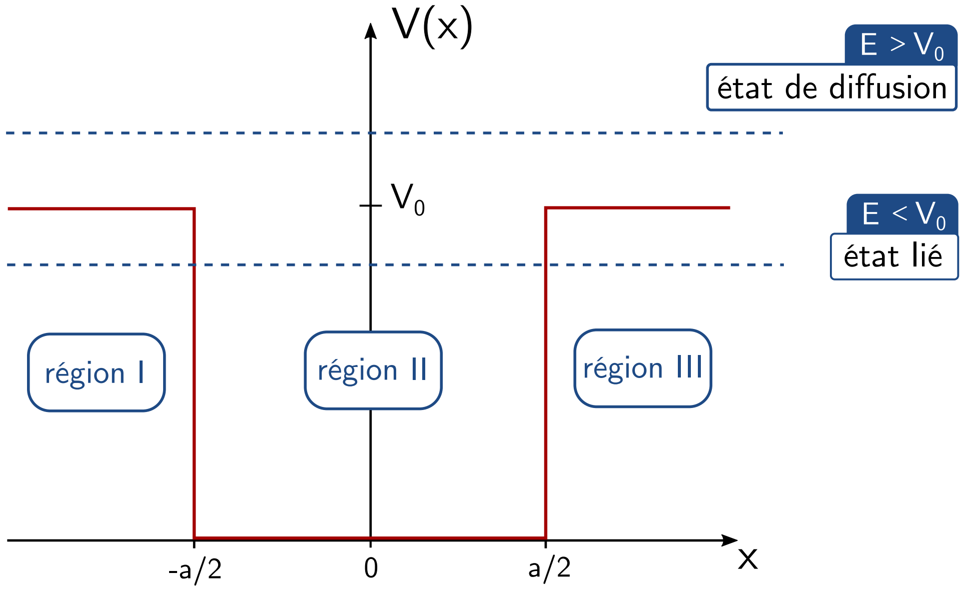

Fig. 5 : Schéma du puits fini

On sépare l'espace en trois régions distinctes, une région I et une région III oy règne un potentiel constant V_0 et une région II de potentiel nul. Comme dans le cas de l'interaction gravitationnelle, suivant l'énergie de la particule considérée nous allons avoir des états liés, lorsque $E < V_0$ ou des états de diffusion lorsque $E > V_0$. Pour un état de diffusion, la particule n'est pas confinée et on s'intéressera donc seulement aux états liés pour lesquels le confinement est imposé par $E < V_0$.

La particule vérifie alors les équations de Schrödinger suivantes dans chaque région :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_{\rm I}}{\partial x^2}+(V_0-E)\psi_{\rm I}=0 \quad \text{dans le domaine I} \tag{3.1}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_{\rm II}}{\partial x^2}-E\psi_{\rm II}=0 \quad \text{dans le domaine II} \tag{3.2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_{\rm III}}{\partial x^2}+(V_0-E)\psi_{\rm III}=0 \quad \text{dans le domaine III} \quad . \tag{3.3}$$

On pose alors

$$k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \qquad\qquad q=\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}. \tag{3.4}$$

Ces équations se résolvent simplement en

$$\psi_{\rm I}(x)=A\exp\{qx\}+B\exp\{-qx\} \tag{3.5}$$

$$\psi_{\rm II}(x)=C\sin kx+D\cos kx \tag{3.6}$$

$$\psi_{\rm III}(x)=E\exp\{qx\}+F\exp\{-qx\}. \tag{3.7}$$

La fonction d'onde est normée donc une divergence n'est pas acceptable donc

$$\psi_{\rm I}(x)=A\exp\{qx\} \tag{3.8}$$

$$\psi_{\rm II}(x)=C\sin kx+D\cos kx \tag{3.9}$$

$$\psi_{\rm III}(x)=F\exp\{-qx\}. \tag{3.10}$$

La différence principale par rapport au puits infini vient alors des conditions aux limites. En effet, les discontinuités du potentiel étant finies, ce sont cette fois ψ et ψ' qui sont contiues aux interfaces. Si on exprime les conditions de raccord entre les fonctions d'onde en $x=-\frac{a}{2}$ et $x=\frac{a}{2}$ on a alors les équations suivantes

$$ka/2\cot ka/2=-qa/2 \tag{3.11}$$

$$ka/2\tan ka/2=qa/2 \tag{3.12}$$

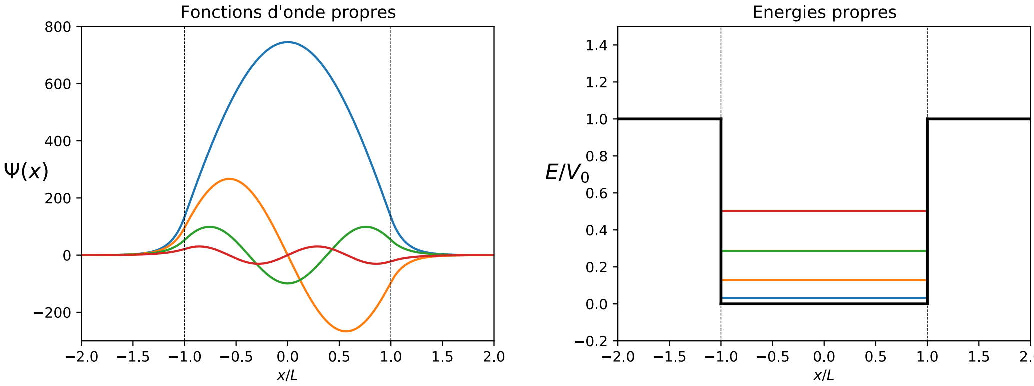

Fig. 6 : Solutions du puits fini

Ce deux conditions ne sont pas vérifiables simultanément et séparent donc deux types de solutions : les solutions paires et les solutions impaires. Ces solutions sont imposées par les symétries du système, ψ est vecteur propre de l'opérateur parité.

Par définition de k et q on a :

$$\left(k\frac{a}{2}\right)^2 + \left(q\frac{a}{2}\right)^2 = \frac{ma^2V_0}{2\hbar^2}. \tag{3.13}$$

Les k correspondant aux solutions peuvent donc être lus graphiquement par l'intersection des courbes de condition aux limites et de celle fixée par la hauteur du puits.

On peut montrer un graphe interactif avec l'évolution des points d'intersection avec V_0 de Tristan et Julie.

Si l'on compare les solutions à celles dans le cas du puits infini, on voit que l'on a une allure similaire avec un débordement de la fonction sur l'extérieur du puits. Dire que les énergies trouvées sont plus faibles, logique car on est moins localisé (la dépendance de E en a et m a déjà été discutée dans le puits de potentiel infini). On obtient alors les fonctions d'onde illustrées en Figure 6.

3.2 Atome d'hydrogène

En réalité, aucune variation de potentiel n'est assez abrupte pour être modélisée parfaitement par un puits carré, et même si ces modèles permettent de comprendre certains phénomènes, ils ne sont pas suffisants pour décrire la spectroscopie atomique, qui est un élément fondateur de la théorie quantique. Afin de conclure cette leçon, on propose donc d'exposer comment il est poissible de démontrer la loi phénoménologique de Rydberg en résolvant le problème de l'atome d'hydrogène.

L'atome d'hydrogène est un électron en présence d'un proton. Afin de traiter correctement ce problème à deux corps on définit la position et l'impulsion du centre de masse

$$\vec{\mathbf{R}} = \frac{m_1}{m_1+m_2}\vec{\mathbf{r}}_1 + \frac{m_2}{m_1+m_2}\vec{\mathbf{r}}_2 \qquad \vec{\mathbf{P}} = \vec{\mathbf{p}}_1 + \vec{\mathbf{p}}_2. \tag{3.14}$$

On définit la position et l'impulsion relative de l'électron par rapport au noyau.

$$\vec{\mathbf{r}} = \vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2 \qquad \vec{\mathbf{p}} = \frac{m_2}{m_1+m_2}\vec{\mathbf{p}}_1 - \frac{m_1}{m_1+m_2}\vec{\mathbf{p}}_2. \tag{3.15}$$

Le Hamiltonien du système soumis à un potentiel coulombien s'écrit alors :

$$H = \frac{1}{2M}\vec{\mathbf{P}}^2 + \frac{1}{2\mu}\vec{\mathbf{p}}^2 - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}. \tag{3.16}$$

Il se sépare en deux contributions, un Hamiltonien de centre de masse et un Hamiltonien lié au mouvement relatif. Étant donné que les deux jeux d'opérateurs commutent, ces deux termes sont indépendants et on va donc s'intéresser par la suite simplement au mouvement relatif décrit par H_{rel}. En se plaçant dans la base des positions on a $\vec{\mathbf{p}} = -\hbar\boldsymbol{\nabla}$ et donc le Hamiltonien s'écrit alors :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\boldsymbol{\nabla}^2 - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}. \tag{3.17}$$

On reconnaît alors ici une équation de Schrödinger indépendante du temps avec un potentiel coulombien et une masse effective égale à la masse réduite du système. En utilisant l'expression du Laplacien en coordénées sphériques en fonction du moment cinétique, le Hamiltonien se réécrit alors

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\cdot) + \frac{\vec{\mathbf{l}}^2}{2\mu r^2} - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}. \tag{3.18}$$

Il convient alors de remarquer que l'Hamiltonien obtenu commute avec l'opérateur moment cinétique puisque ce dernier n'agit que sur les coordonnées angulaires. Cetet propriété nous pousse alors à rechercher des solutions sous la forme

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y_{lm}(\theta,\phi), \tag{3.19}$$

avec Y_{lm} les harmoniques sphériques, fonctions propres de l'opérateur moment cinétique telles que

$$\vec{\mathbf{l}}^2 Y_{lm}(\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1)Y_{lm}(\theta,\phi). \tag{3.20}$$

Si on utilise cette définition et que l'on injecte cette forme dans l'équation on obtient alors l'équation radiale :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}(r\cdot) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]R(r) = eR(r) \tag{3.21}$$

Cette équation se résout analytiquement mais nous ne garderons sa résolution un peu longue en TD. Le résultat principal que nous retiendrons est le suivant, la condition de confinement de la particule, qui équivaut à la normalisabilité de la partie radiale, écarte l'infinité indénombrable de solution à l'équation radiale pour n'en garder qu'un ensemble dénombrable, indicé par un entier n que l'on appelera nombre quantique principal. Ici encore, c'est le confinement qui amène à la quantification des solutions. Les énergies de ces parties radiales sont alors de la forme suivante :

$$E_n = -\frac{E_{\mathrm{H}}}{2n^2} \quad \text{avec} \quad E_{\mathrm{H}} = \frac{m_e q^4}{\hbar^2(4\pi\varepsilon_0)^2} = 4{,}36\times10^{-18}\,\mathrm{J} = 27{,}21\,\mathrm{eV} \tag{3.22}$$

Les énergies de l'atome d'hydrogène ne dépendent donc que du nombre quantique principal et avec une dépendance quadratique inverse. Si l'on calcule l'écart énergétique entre deux niveaux indicés par les nombres quantiques n et p et que l'on utilise la relation $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ on a

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_H}{2hc}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right). \tag{3.23}$$

On fait l'application numérique de la constante de Rydberg, on retrouve bien la loi phénoménologique. On n'a pas résolu l'atome d'hydrogène car on n'a pas pris en compte les effets relativistes

Conclusion

Le point clef de cette leçon est que la quantification est un phénomène ondulatoire qui provient du confinement ! On peut ouvrir sur les molécules diatomiques, l'atome d'hydrogène est le seul solvable analytiquement.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

-

4.2 Commentaires

-