

LP 40 : CONFINEMENT D'UNE PARTICULE ET QUANTIFICATION DE L'ÉNERGIE.

16 février 2018

Oliver Tolfts & Florence Pollet

"If quantum mechanics hasn't profoundly shocked you, you haven't understood it yet."
NIELS H. BOHR

Niveau : L3

Commentaires du jury

Bibliographie

- ✦ *Mécanique quantique*, **Basdevant et Dalibard** → Plus accessible
- ✦ *Mécanique quantique*, **Aslangul** → plus détaillés
- ✦ **Basdevant et Dalibard** → ions colorés

Pré-requis

- Notion de mécanique quantique : équation de Schrödinger, fonction d'onde, inégalité d'Heisenberg
- Physique ondulatoire, corde de Melde
- Mouvement classique d'une particule dans un potentiel
- Principe de Pauli

Table des matières

1	Mise en évidence de la quantification	2
1.1	Spectres de raies	2
1.2	Modèle de Bohr (1913)	2
1.3	Expérience de Franck et Hertz	3
2	Origine de la quantification : le confinement	3
2.1	État liés, états de diffusion	4
2.2	Conditions aux limites de la fonction d'onde	4
2.3	Le puits de potentiel infini	4
2.4	Puits de potentiel fini	5
3	Applications	7
3.1	Ions moléculaires colorés	7
3.2	Atome d'hydrogène	8

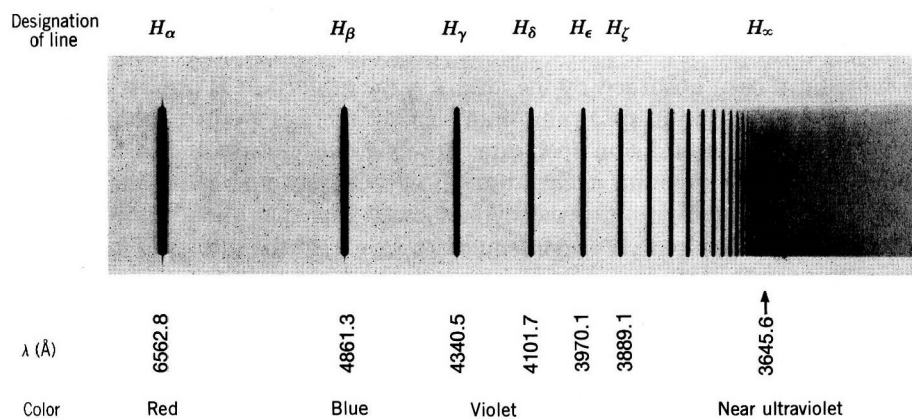
Introduction

Nous avons vu lors de précédentes leçons l'introduction de la dualité onde-particule pour la lumière et les particules. C'est les fondements de la mécanique quantique qui ont été introduit pour décrire les expériences sans interprétation classique. Au cours de cette leçon nous allons voir en quoi la mécanique quantique permet aussi naturellement d'introduire la quantification de l'énergie observée expérimentalement.

1 Mise en évidence de la quantification

1.1 Spectres de raies

L'étude du rayonnement des atomes par spectroscopie a permis d'observer des **spectres de raies**. L'intensité lumineuse émise par un atome n'est pas continue mais n'apparaît que pour des fréquences bien définies et séparées les unes des autres. Les scientifiques ont donc étudié quantitativement et systématiquement le spectre de l'hydrogène et



mis en évidence différentes séries de raies dont la série de Balmer. Balmer a alors fait l'observation que les longueurs d'onde des différentes raies obéissaient à une formule empirique faisant intervenir des **nombres entiers** (1885) :

$$\frac{1}{\lambda} = R_y \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{p^2} \right) \text{ avec } p = 3, 4, \dots \quad (1)$$

Où $R_y \simeq 109677 \text{ cm}^{-1}$ est la constante de Rydberg. Ce dernier généralisa cette formule à toutes les transitions de l'hydrogène :

$$\frac{1}{\lambda} = R_y \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \text{ avec } p = n + 1, n + 2, \dots \quad (2)$$

Suite à cette généralisation on entreprit de chercher les autres séries de l'hydrogène et Lyman trouva notamment une série tout entière dans l'UV.

1.2 Modèle de Bohr (1913)

Jusqu'ici le modèle retenu pour décrire l'atome était le modèle planétaire de Jean Perrin. Cependant celui-ci présentait deux problèmes :

1. Tous les rayons sont accessibles pour l'électron, donc toutes les fréquences d'émission sont autorisées, on devrait observer des spectres continus.
2. L'atome n'est pas stable car l'électron accéléré rayonne et perd de l'énergie, il devrait finir par s'écraser sur le noyau.

Bohr proposa alors un nouveau modèle pour contourner ces problèmes en rassemblant la formule de Rydberg, l'idée de photon d'Einstein et le modèle de Perrin. Un atome rayonne de la lumière en émettant des photons, quanta d'énergie, en passant d'un état d'énergie à un autre. Il écrit donc la conservation de l'énergie :

$$E_i = E_f + h\nu \Leftrightarrow E_i - E_f = h\nu \quad (3)$$

Or $\nu = \frac{c}{\lambda}$. Donc

$$\begin{aligned}\Delta E &= hc \frac{1}{\lambda} \\ &= hc R_y \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \\ \text{D'où } E_n &= -hc \frac{R_y}{n^2} \text{ avec } n \in N^*\end{aligned}$$

On trouve donc une **quantification** de l'énergie, l'atome ne peut prendre que des valeurs discrètes d'énergies et émet des photons en passant d'un état à un autre d'énergie inférieure.

Le modèle de Bohr propose donc une formule en très bon accord avec l'expérience et met en évidence un état d'énergie minimale. Cependant il n'apporte pas d'explications conceptuelles à cette quantification et suppose que l'atome ne rayonne pas lorsqu'il est dans un état d'énergie donnée, il ne rayonne que lors des transitions. Ceci est en contradiction avec l'électromagnétisme.

1.3 Expérience de Franck et Hertz

Le modèle de Bohr va toutefois rapidement être validé expérimentalement, notamment par l'expérience de Franck et Hertz en 1914.

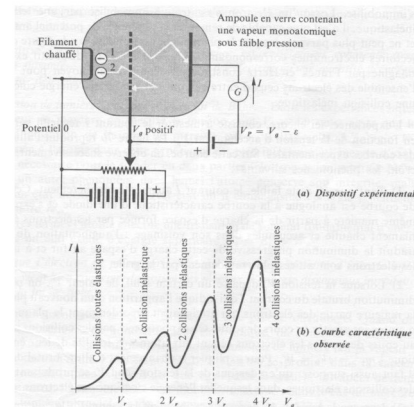
Ils étudièrent l'interaction d'électrons accélérés avec une vapeur atomique. Ils peuvent donc contrôler l'énergie E_{inc} des électrons qu'ils envoient et regarder l'énergie E_{sor} des électrons qui ont traversés la vapeur.

Ils observent les résultats suivant :

- tant que $E_{inc} < 4.9$ eV les collisions dans la vapeur sont élastiques et $E_{sor} = E_{inc}$.
- pour $E_{inc} = 4.9$ eV on observe $E_{sor} \simeq 0$.
- pour $E_{inc} > 4.9$ eV une fraction des électrons ressortent avec $E_{sor} = E_{inc} - 4.9$ et les autres ont conservé leur énergie $E_{sor} = E_{inc}$. On observe aussi un rayonnement ultra-violet à $\lambda = 253.7$ nm (ce qui correspond à $h\nu = 4.9$ eV).

Ces résultats confirment le modèle de Bohr, deux états d'énergie sont séparés de 4.9 eV, des électrons d'énergie inférieures ne peuvent pas exciter les atomes de mercure. Lorsque l'énergie des électrons est supérieure à ce seuil ils fournissent ces quanta d'énergie aux atomes, qui passent alors dans un état excité. En se désexcitant les atomes de mercure émettent un rayonnement ultra-violet correspondant exactement au ΔE .

Expérience de Franck et Hertz



Cagnac et Pebay-Peyroula, "Physique atomique", tome 1, p. 29

la quantification a donc été introduite afin d'expliquer les spectres de raies observés. Le modèle de Bohr a rapidement été validé expérimentalement même si il contient encore de incohérences et n'apporte pas d'explication fondamentales à l'origine de la quantification. Pour cela nous allons développer une approche quantique et considéré l'électron comme une onde.

2 Origine de la quantification : le confinement

On va chercher à montrer ici que la quantification apparaît naturellement lorsqu'on confine une onde en lui imposant des conditions aux limites. Pour cela on va considérer une particule dans un potentiel $V(\vec{r})$. Sa fonction d'onde vérifie l'équation de Schrödinger :

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{d\Psi}{dt} &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \Psi \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \Psi &= E\Psi \text{ équation aux valeurs propres.}\end{aligned}$$

2.1 État liés, états de diffusion

Lorsqu'on étudie en mécanique classique une particule dans un potentiel tel que $V(\infty) = V_1 < \infty$ on distingue deux types de mouvements :

1. Si l'énergie E est telle que $E < V_1$ on parle d'états liés : la trajectoire est confinée.
2. Si l'énergie E est telle que $E > V_1$ on parle d'états de diffusion : la particule peut s'éloigner à l'infini.

On peut trouver la même distinction en mécanique quantique :

1. les états liés sont de carré sommable/normalisé : $\int |\Psi(r)|^2 d^3r = 1$ cela signifie que la particule associée est quelque part dans l'espace considéré. On peut montrer que cela ne se produit que pour un ensemble discret de valeurs d'énergie $V_{min} < E_n < V_1$
2. les états de diffusion correspondent aux solutions obtenues pour des valeurs continues de $E > V_1$. Asymptotiquement ce sont des ondes planes et ne représentent pas un état physique, elles sont utilisées pour faire des paquets d'ondes.

On va donc principalement s'intéresser aux états liés et mettre en évidence l'apparition de la quantification pour les états d'énergie $V_{min} < E < V_1$.

2.2 Conditions aux limites de la fonction d'onde

On s'intéresse donc à l'étude d'une particule dans un potentiel $V(x)$. Lorsque le potentiel est continu il n'y a pas de problèmes et on peut résoudre l'équation aux valeurs propres. Cependant il arrive souvent qu'on modélise une situation par un potentiel discontinu. Quelles en sont les conséquences sur la fonction d'onde ?

On considère un potentiel présentant une discontinuité finie, comme une marche de potentiel en x_0 . On peut alors intégrer l'équation aux valeurs propres :

$$\psi'(x_0 + \delta x) - \psi'(x_0 - \delta) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_0 - \delta x}^{x_0 + \delta x} (V(x) - E)\psi(x)dx \quad (4)$$

La discontinuité de V étant finie et ψ bornée, lorsque δx tend vers 0, l'intégrale tend vers 0. On a donc continuité de ψ' en x_0 et donc continuité de ψ .

Dans le cas où on considère une discontinuité infinie on aura simplement continuité de ψ et plus de ψ' .

2.3 Le puits de potentiel infini

Pour commencer on peut simplement considérer le problème à 1D d'une particule confinée dans un puits de potentiel infini de largeur L :

$$V(x) = 0 \text{ si } x \in [0, L] \\ = +\infty \text{ sinon}$$

Les zones I et III sont donc des barrières infranchissables dans lesquels $\Psi(x) = 0$. Dans la zone II l'équation de Schrödinger indépendante du temps devient :

$$\Psi'' + k^2\Psi = 0 \quad (5)$$

en posant $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} > 0$ car on s'intéresse aux états liés, tel que $0 < E < \infty$.

On a donc

$$\Psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx) \text{ avec } A \text{ et } B \text{ des constantes réelles}$$

Or Ψ est continue sur les bords du puits :

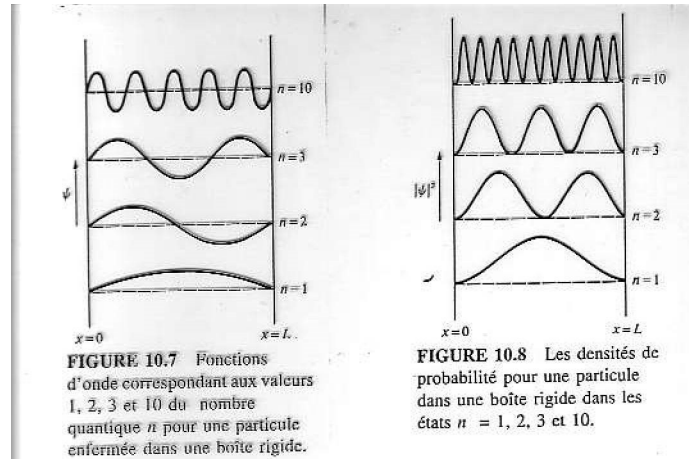
$$\Psi(0) = \Psi(L) = 0 \Rightarrow A = 0 \text{ et } kL = n\pi \text{ avec } n \in N^*$$

On a donc apparition d'une quantification par un entier n :

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \text{ et } E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \text{ avec } n \in N^*$$

Ainsi le confinement impose des conditions aux limites sur la fonction d'onde ce qui introduit naturellement une quantification des solutions.

Remarques :



- Ceci est cohérent avec le principe d'Heisenberg, si une particule est confinée $\Delta x < L$ ce qui implique que son impulsion est minorée $p > \hbar/L$, d'où $E > \frac{\hbar^2}{2mL^2}$. On retrouve une énergie minimale du même ordre de grandeur que celle qu'on vient de calculer.
- Ceci est en fait un **phénomène purement ondulatoire** que l'on retrouve sur l'exemple bien connu de la corde de Melde.

	Corde de Melde	Fonction d'onde
Solution stationnaire	$y(x, t) = f(x)g(t)$	$\phi(x, t) = \Psi(x) \exp(-iEt/\hbar)$
Équation d'onde	$f'' + kf = 0$	$\Psi'' + k\Psi = 0$
Vecteur d'onde	$k = \frac{\omega}{c}$	$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$
Conditions aux limites	$f(0) = f(L) = 0$	$\Psi(0) = \Psi(L) = 0$
Quantification	$k_n = \frac{n\pi}{L}$	$k_n = \frac{n\pi}{L}$

2.4 Puits de potentiel fini

On peut aussi s'intéresser à un cas un peu plus réaliste, celui du puits de potentiel fini :

$$V(x) = 0 \text{ si } x \in [-a, a] \\ = V_0 \text{ sinon}$$

Ce potentiel permet par exemple de décrire les forces de courtes portées liant les neutrons et les protons dans les noyaux avec alors $a \simeq 10^{-15}$ m. Cela permet aussi de modéliser le mouvement d'un électron dans un semi-conducteur qui peut être assimilés à des puits quantiques avec $a \sim 1$ nm.

On cherche à déterminer Ψ dans les trois régions pour un état lié : $0 < E < V_0$.

I	II	III
$\Psi'' - \alpha^2 \Psi = 0$	$\Psi'' + k^2 \Psi = 0$	$\Psi'' - \alpha^2 \Psi = 0$
$\alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E) > 0$	$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$	$\alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E) > 0$
$\Psi(x) = D \exp(\alpha x) + C \exp(-\alpha x)$	$\Psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx)$	$\Psi(x) = E \exp(\alpha x) + F \exp(-\alpha x)$
$\Psi(-\infty) = 0$	continuité de Ψ et Ψ' en $\pm a$	$\Psi(+\infty) = 0$
$C = 0$		$E = 0$

En appliquant les conditions de continuité on trouve deux ensembles de solutions :

- Solution paire : $B = 0$, $D = F$ et $k \tan(ka) = \alpha$.
- Solution impaire : $A = 0$, $D = -F$ et $k \cot(ka) = -\alpha$.

On peut représenter graphiquement ces équations et voir que cela introduit une quantification des k :
De plus :

$$k^2 a^2 + \alpha^2 a^2 = a^2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} (E + V_0 - E) \right) \\ = \frac{2ma^2}{\hbar^2} V_0 \\ = Cste$$

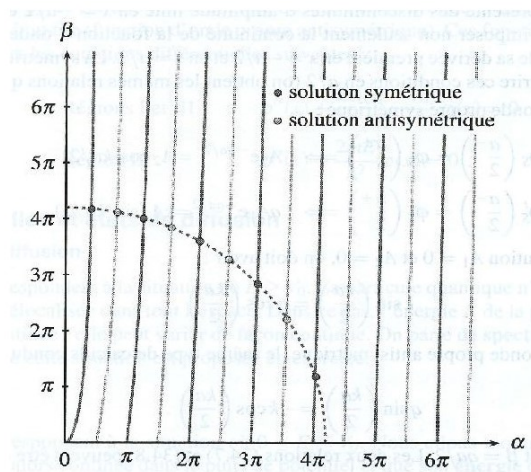
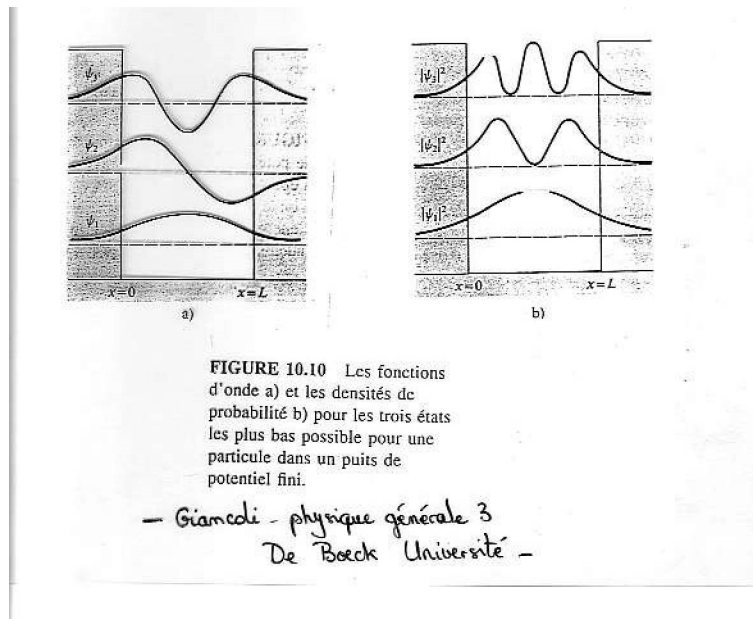


Figure 34.6 – Construction graphique des solutions.

Ceci nous permet d'ajouter une deuxième équation vérifiée par αa et ka : c'est l'équation d'un cercle.

Les valeurs de k vérifiant les conditions aux limites du problèmes sont donc aux intersections des courbes précédentes et du cercle de rayon $R = \frac{a\sqrt{2mV_0}}{\hbar}$. Il y a donc un nombre discret et fini de solutions possibles, on retrouve la quantification.



On peut remarquer que pour $R < \frac{\pi}{2} \Leftrightarrow V_0 < \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$ il n'y a qu'un seul état lié.

On a pu voir sur des exemples de potentiel simplifiés que le confinement d'une particule via les conditions aux limites qu'il impose à la fonction d'onde entraîne une quantification des états et des énergies accessibles à la particule. Nous allons désormais essayer d'étudier des applications de ce phénomène.

3 Applications

3.1 Ions moléculaires colorés

Grâce aux outils développés précédemment on peut expliquer la couleur de certains pigments constitués d'ions moléculaires linéaires.

Dans ce genre de structure les liaisons se réarrangent pour donner quelque chose du genre :



C'est une structure linéaire de n atomes de carbone distants de $d = 1.4\text{\AA}$. On peut alors considérer que les $n + 1$ électrons se déplacent indépendamment les uns des autres dans un puits de potentiel infini à une dimension de largeur $L_n = nd$. Pour expliquer les couleurs perçues il faut s'intéresser aux transitions possibles entre les niveaux d'énergie des ions.

En réutilisant les résultats précédents on sait que les niveaux d'énergie possibles pour un électron sont les :

$$\epsilon_k = k^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL_n^2}$$

Or d'après le principe de Pauli, il ne peut y avoir que 2 électrons par niveaux d'énergie. L'énergie du niveau fondamental de l'ion correspond donc à l'énergie minimale accessible avec les $n + 1$ électrons :

$$E_0 = \sum_{k=0}^{(n+1)/2} 2\epsilon_k = \frac{\pi^2 \hbar^2}{mL_n^2} \sum_{k=0}^{(n+1)/2} k^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{24mL_n^2} (n+1)(n+2)(n+3)$$

On peut de la même manière calculer l'énergie du premier état excité E_1 :

$$\begin{aligned} E_1 &= E_0 + \underbrace{\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL_n^2} \left[\left(\frac{n+1}{2} + 1 \right)^2 - \left(\frac{n+1}{2} \right)^2 \right]} \\ &= E_0 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{8mL_n^2} [(n+3)^2 - (n+1)^2] \\ &= E_0 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL_n^2} (n+2) \end{aligned}$$

La transition entre le premier niveau fondamental et le premier niveau excité correspond donc à un écart d'énergie :

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL_n^2} (n+2) = h\nu$$

Ainsi on obtient donc que :

$$\lambda_n = \frac{8cd^2m}{h} \frac{n^2}{n+2} = 646 \frac{n^2}{n+2} \text{ \AA}$$

On trouve donc que :

- $n = 9$ $\lambda_9 = 4756 \text{ \AA}$. Expérimentalement on observe une absorption dans le bleu.
- $n = 11$ $\lambda_{11} = 6012 \text{ \AA}$. Expérimentalement on observe une absorption dans le jaune orangé.
- $n = 13$ $\lambda_{13} = 7300 \text{ \AA}$. Expérimentalement on observe une absorption dans le rouge.
- pour $n \leq 7$ les longueurs d'onde de la transition $\lambda_n < \lambda_7 = 3517 \text{ \AA}$. Les transitions sont dans l'UV, les ions moléculaires sont incolores.
- pour $n \geq 15$ on a $\lambda_n > \lambda_{15} = 8850 \text{ \AA}$. Les transitions sont dans l'IR, ces ions sont incolores lors de la transition entre le premier état excité et le fondamental. Ils peuvent néanmoins être colorés par absorption dans des transitions vers des états plus excités (ΔE plus grand donc λ plus petit).

3.2 Atome d'hydrogène

Pour traiter le cas de l'atome d'hydrogène on étudie une masse m_e placé dans le potentiel coulombien du proton supposé infiniment lourd :

$$V(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{K}{r} \text{ en posant } K = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$$

On peut aller chercher des solutions stationnaires sous la forme $\phi_{k,l,m}(\vec{r}) = R_l(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ car le problème est à symétrie sphérique.

On s'intéresse alors à la partie radiale $R_l(r)$ qui vérifie l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{K}{r}\right) R_l(r) = E R_l(r)$$

En effectuant les changements de variables $\rho = r/a_0$ et $\epsilon = -E/E_I$ avec $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e K^2} \sim 0.53 \text{ \AA}$ le rayon de Bohr et $E_I = \frac{m_e K^4}{2\hbar^2} \sim 13.6 \text{ eV}$ on obtient l'équation sans dimension suivante :

$$\left(\frac{1}{\rho} \frac{d^2}{d\rho^2} \rho - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \epsilon\right) R_l(\rho) = 0$$

Pour chaque valeur de l cette équation admet une ensemble infini de solutions normalisables repérées par un entier $n' = 0, 1, 2, \dots$: $R_{l,n'}(\rho) = \exp(-\rho\sqrt{\epsilon})\rho^l Q_{n',l}(\rho)$ où $Q_{n',l}$ est un polynôme de Laguerre, de degré n' . Chaque solution est associée à une valeur particulière de ϵ :

$$\epsilon = \frac{1}{(n' + l + 1)^2}$$

On peut donc conclure que chaque solution est caractérisée par 3 nombres quantiques :

1. $n = n' + l + 1 = 1, 2, \dots$ le nombre quantique principal qui caractérise une couche électronique.
2. $l = 0, 1, \dots, n - 1$ n sous-couches.
3. $m = -l, \dots, l$ (2l+1) états distincts dans une sous-couche.

La fonction d'onde correspondant à un triplet est unique mais son énergie ne dépend que du nombre quantique principal n : $E_n = -\frac{E_I}{n^2}$. Il y a donc dégénérescence des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène. Ce qu'on peut observer sur le graphique suivant.

Chaque trait horizontal représente un niveau d'énergie, à gauche est indiqué la valeur de n , la colonne correspond à la valeur de l et l'ordonnée est l'énergie. On retrouve bien la série de Balmer pour des transitions des états ns vers l'état $2p$: $\hbar\omega = E_n - E_2 = 13.6 \frac{N^2 - 4}{4n^2} \text{ eV}$. Ces raies sont bien dans le visible puisque $\Delta E \sim 2 - 3 \text{ eV}$ donc $\lambda \sim 500 \text{ nm}$.

L'approche quantique de l'atome d'hydrogène permet donc de retrouver la quantification des niveaux d'énergie et les transitions observées par spectroscopie qui constituent le spectre de raie de l'hydrogène.

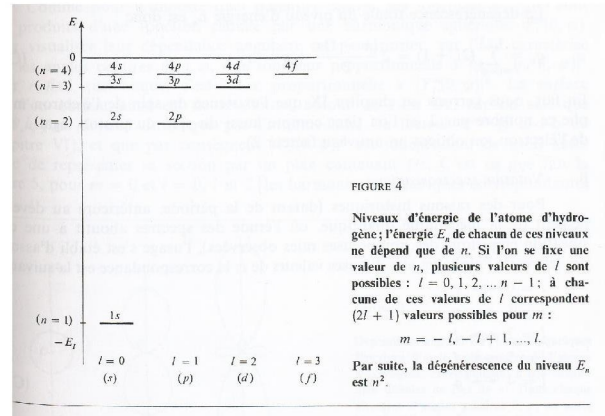
L'étude de l'état fondamental (état de plus basse énergie) permet de déterminer la taille de l'atome dans son état fondamental. Cet état correspond à la fonction d'onde $\psi_{1,0,0} = \frac{\exp(-r/a_1)}{\sqrt{\pi a_1^3}}$ car l'état de plus basse énergie correspond à $n = 1, l = 0, n' = 0$. Pour déterminer la position de l'électron on peut donc calculer sa probabilité de présence :

$$\begin{aligned} P(r)dr &= |\psi_{1,0,0}(r)|^2 d^3r \\ &= |\psi_{1,0,0}(r)|^2 4\pi r^2 dr \\ &= r^2 |R_{1,0}(r)|^2 dr \text{ car } Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \end{aligned}$$

En traçant la courbe on voit que la probabilité de présence est maximale pour $r = a_1$, ce qui signifie que l'électron a une forte probabilité de se situer à la distance a_1 du noyau. L'atome a donc un rayon a_1 , d'où le nom de rayon de Bohr.

Le cas de l'atome d'hydrogène est LE SEUL cas solvables analytiquement, on peut utiliser ces résultats pour étudier toutes fois les atomes hydrogénoïdes en considérant un potentiel $V' = ZV$ ce qui a seulement pour conséquence de diviser les longueurs par Z et de multiplier les énergies par Z^2 .

Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène



Fichier:LY010PPQ101

Titre : Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

Sources : Mécanique quantique, T. I. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, fig. 4, p 809, Hermann

Cote : PQ101

Conclusion

Au cours de cette leçon on a vu la nécessité d'introduire la quantification des énergies à partir des expériences et de l'étude des atomes. La mécanique classique ne parvenant pas à fournir d'explications satisfaisantes à cette quantification nous avons abordé une démarche quantique en associant à la particule étudiée (par exemple l'électron) une fonction d'onde. L'étude ondulatoire d'une onde confinée dans un potentiel fait alors intervenir naturellement la quantification des solutions et des énergies accessibles. Cela nous a permis d'expliquer pourquoi certains ions moléculaires étaient colorés et de retrouver tous les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

Nous aurions aussi pu nous intéresser à des situations modélisées par des potentiels présentant un double puits et voir que l'effet tunnel permettait à la particule de passer d'un puits à l'autre.