



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

Ammar fayçal

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie des matériaux

Sujet :

Etude théorique et modélisation d'un système quantique

Soutenu le : 20/06/2019

Devant le jury:

Debdab Mansour	Président	UNIV .Tiaret
Larabi Abdelkrim	Examineur	UNIV .Tiaret
Kadari Ahmed	Encadreur	UNIV .Tiaret
Mahi khaled	Co-Encadreur	UNIV .Tiaret

Remerciements

Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.

*Je remercie mon encadreur Monsieur **Kadari Ahmed**, Professeur à l'université de Tiaret, pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, ses précieux conseils et la compétence de son encadrement.*

*Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **Debdeb**, Professeur à l'université de Tiaret, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie sincèrement Monsieur **Larabi**, Maître de conférences "A" à l'université de Tiaret d'avoir accepté de faire partie du jury.*

Je remercie également tous mes amis avec qui j'ai divisé tant de moments de la vie, contente et difficile, et qui m'ont aidé à croiser certains essais au cours de cette période.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur
de L'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur
procure*

bonne santé et longue vie.

A toute ma famille (mon frères et ma sœur)

A mon professeur

Dr. Kadari Ahmed qui mérite tous mes respects

À MES AMIS DE TOUJOURS :

K.YACINE. L.ABDELHAMID . B.NOUREDDIN

*En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des
moments agréables que nous avons passés ensemble.*

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, je vous
dis merci.*

FAYçal. 

LISTE DES tableaux

Liste des tableaux

I.1 La formule de de Broglie	16
I.2 Seuil photoélectrique pour différents métaux	23

LISTE DES figures

Liste des figures

I.1 Loi de Planck (courbes colorées)	22
I.2 Cellule photoélectrique	23
I.3 Caractéristique d'une cellule photoélectrique pour une fréquence donnée et pour deux puissances différentes du faisceau incident ($P_2 > P_1$).	24
I.4 Variation du potentiel d'arrêt en fonction de la fréquence.	24
I.5 Variation du potentiel d'arrêt U_a en fonction de la fréquence ν	26
I.6 la collision d'un photon sur un électron au repos. L'angle de diffusion du photon est , et celui de l'électron.	27
II.1 Puits de potentiel infini. Le potentiel est nul à l'intérieur du puits (entre $x = 0$ et $x = L$) et infini en dehors.	28
II.2 Premiers niveaux d'énergie, fonctions d'onde associées, et densités de Probabilité pour un puits de potentiel carré infini de largeur L .	30
II.3 Marche de potentiel	31
II.4 marche de potentiel $E > V_0$	32
II.5 marche de potentiel $E \leq V_0$	33
II.6 Barriere carrée de potentiel	35
II.7 Barriere carrée de potentiel ($E < V_0$)	35
II.8 Barriere carrée de potentiel ($E > V_0$)	36
II.9 Puits carre de potentiel	37
III.1 Influence du nombre quantique n , sur l'énergie totale du système	44
III.2 Influence de la taille du système, a sur l'énergie totale du système	45
III.3 Influence de la taille du système a , sur la fonction d'onde $\Psi(x)$; pour $a=1$	46
III.4 Influence de la taille du système a , sur la fonction d'onde $\Psi(x)$; pour $n=1$	47
III.5 Influence de la taille du système a , sur la fonction d'onde $\Psi(x)$; pour $n=2$	48

LISTE DES Matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale I

Chapitre I Source de la mécanique quantique

I.1 Introduction 1

I.2 Fonction d'onde 1

I.2.1. Description d'un système physique par un paquet d'onde 1

I.2.1.1. Onde associée 1

I.2.1.2. Paquet d'ondes 2

I.2.1.3. Longueur d'onde de Louis de Broglie 3

I.2.2. Équation de Schrödinger pour une particule libre 4

I.2.3. Règles de correspondance 5

I.2.3.1. Particule dans un potentiel scalaire 5

I.2.4 Règle générale de formation de l'équation de Schrödinger 6

I.2.4.1. Atome d'hydrogène 7

I.2.5 Propriétés de l'équation de Schrödinger 7

I.2.6 L'équation de Schrödinger comme postulat 8

I.2.6.1. Fonction d'onde 8

I.3. Contenu physique des fonctions d'onde 8

I.3.1. Interprétation statistique des fonctions d'onde 8

I.3.1.1. Densité d'énergie et fonction d'onde 9

I.3.1.2. Probabilité de présence 9

I.3.1.3. Particules indépendantes 10

I.3.2 Propriétés des fonctions d'onde 11

I.3.2.1. Coefficient de normalisation 11

I.3.2.2. Constante de phase 11

I.3.2.3. Uniformité et continuité 11

I.3.3 Fonction d'onde dans l'espace des impulsions 11

I.3.4 Valeur moyenne 12

I.3.5 Inégalités de Heisenberg	13
I.3.6 Particularités de la théorie quantique	14
I.4. Particule dans un état stationnaire.....	15
I.4.1. États stationnaires	15
I.4.1.1. État lié	16
I.5. La formule de de Broglie	17
I.5.1. Dualité onde-particule	19
I.6. Loi du rayonnement de Plank	20
I.7. Effet photoélectrique.....	22
I.7.1. Faits expérimentaux	22
I.7.2. Interprétation quantique	25
I.8. Effet Compton.....	26

Chapitre II Le différents forme de potentielle

II.1 Introduction	28
II.2. Boîte quantique à une dimension.....	28
II.3. Marche de potencie	31
II.3.1. Cas ou $E > V_0$	32
II.3.1.1. Etude quantique	32
II.3.1.2. Cas ou $0 \leq E \leq V_0$	33
II.3.1.3. Etude quantique	33
II.4. Barriere de potentiel	34
II.4.1. Cas ou $E < V_0$: Effet Tunnel.....	35
II.4.2. Cas ou $E > V_0$: Transfert résonnant.....	36
II.5. Puits de potentiel	36
II.5.1. Puits de potentiel fini	36
II.5.1.1. A l'intérieur du puits : $ x < a$	37
II.5.1.2. Puits de Potentiel infini.....	38
II.6. Molécules d'un gaz dans une enceinte fermée	38
II.6.1. Méthode de séparation des variables	39

II.6.2.Équation à une variable 40
II.6.3.Fonctions d'onde et niveaux d'énergie d'une molécule..... 41

Chapitre III Modélisation de système quantique

III.1. Introduction43
 Partie A : Evolution de l'énergie totale du système E
III.2. Influence du nombre quantique n, sur l'énergie totale du système43
III.3. Influence de la taille du système, a sur l'énergie totale du système.....45
 Partie B : Evolution de la fonction d'onde $\Psi(x)$
III.4. Influence du nombre quantique n, sur la fonction d'onde $\Psi(x)$ 46
III.5. Influence de la taille du système a, sur la fonction d'onde $\Psi(x)$; pour n=1 47
III.6. Influence de la taille du système a, sur la fonction d'onde $\Psi(x)$; pour n=248
Conclusion générale49
Référence 50

Introduction
générale

Introduction générale

Le présent travail a été réalisé au sein du Département de Chimie, Faculté des Sciences de la Matière à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret.

La mécanique quantique est la branche de la physique qui étudie et décrit les phénomènes fondamentaux à l'œuvre dans les systèmes physiques, plus particulièrement à l'échelle atomique et subatomique. Elle fut développée au début du XX^e siècle par une dizaine de physiciens européens, pour résoudre des problèmes que la physique classique échouait à expliquer, comme le rayonnement du corps noir, l'effet photoélectrique, ou l'existence des raies spectrales. Elle se montra féconde en résultats et en applications diverses : elle permit notamment d'élucider le mystère de la structure de l'atome, et plus globalement elle s'avéra être le cadre général de description du comportement des particules élémentaires, jusqu'à constituer le socle de la physique moderne.

La mécanique quantique comporte de profondes difficultés conceptuelles et son interprétation physique ne fait pas l'unanimité dans la communauté scientifique. Parmi ces concepts, on peut citer la dualité onde corpuscule, la superposition quantique, l'intrication quantique ou encore la non-localité. L'expression physique quantique désigne le corpus théorique plus étendu qui s'appuie sur la mécanique quantique pour décrire certains phénomènes, dont les interactions fondamentales.

L'équation de Schrödinger, conçue par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925, est une équation fondamentale en mécanique quantique. Elle décrit l'évolution dans le temps d'une particule massive non relativiste, et remplit ainsi le même rôle que la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique.

L'objectif de ce travail consiste à étudier théoriquement l'évolution de la fonction d'onde et l'énergie totale d'un système quantique. Dans notre cas nous avons choisi le modèle des électrons libres dans une boîte cubique.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres :

Les deux premiers chapitres présentent des rappels purement théoriques sur la mécanique quantique. Dans le troisième chapitre nous essayerons de modéliser l'influence du nombre

quantique principal n et la taille du système quantique sur la fonction d'onde et sur l'énergie totale du système.

Chapitre I

*Source de la mécanique
quantique*

I.1 Introduction

Ce premier chapitre rappelle les idées et les principes dont est issue la mécanique quantique. Ces principes ont été largement développés dans la littérature. Dans le présent chapitre nous présenterons une introduction générale sur le formalisme mathématique de la mécanique quantique.

I.2 Fonction d'onde

I.2.1. Description d'un système physique par un paquet d'ondes

En mécanique classique, la description d'un système matériel formé de particules, par exemple : électrons, protons, atomes, se fait en termes de coordonnées, de vitesses, etc. Dans une telle description, les particules sont considérées uniquement comme des masses ponctuelles obéissant aux principes de cette mécanique. Il en est de même en mécanique relativiste [1].

I.2.1.1. Onde associée

Certes, de nombreuses expériences montrent qu'une particule, tel un électron par exemple, est constituée d'une masse localisée dans un volume extrêmement restreint, ce qui autorise à la traiter, avec une bonne approximation, comme une masse. Cependant, d'autres études montrent qu'à chaque particule est associé, de manière intrinsèque, un phénomène ondulatoire. C'est la fameuse expérience de diffraction des électrons par un cristal qui, réalisée pour la première fois par Davisson et Germer en 1927, démontra l'existence d'une onde associée à l'électron. [2]

Cette onde, associée à toute particule, a été imaginée par Louis de Broglie bien avant les expériences qui, par la suite, ont confirmé son existence. En effet, généralisant les ondes associées aux photons, L. de Broglie écrit dans sa thèse, soutenue en 1924 :

On peut donc concevoir que par suite d'une grande loi de la Nature, à chaque morceau d'énergie de masse propre m_0 soit lié un phénomène périodique de fréquence ν_0 telle qu'on ait : $h\nu_0 = m_0c^2$. [2]

Il déduisit alors de cette hypothèse des conséquences expérimentales et, en particulier, la diffraction des électrons, ainsi qu'il le confirma à l'un des auteurs [3]:

[...] les expérimentateurs peu au courant de mes idées hésitent à se lancer dans des expériences difficiles dont le résultat leur paraît incertain. J'ai vu dans ma jeunesse Un exemple analogue lorsque un excellent expérimentateur avec lequel je travaillais Dans le

domaine des rayons X et auquel j'avais demandé de faire des expériences pour Mettre en évidence la diffraction des électrons dont je prévoyais l'existence n'a pas Cru devoir s'en occuper et a ainsi raté le prix Nobel. [3]

Celui-ci fut attribué, en 1937, à Davisson et Germer pour leurs résultats expérimentaux de diffraction des électrons.

On aimerait se poser de nombreuses questions sur ce phénomène ondulatoire associé aux particules quantiques. Quelle est la structure de l'onde représentant ce phénomène? Comment cette onde est-elle associée à la particule ? Quelle est son extension spatiale ? Dès le début de la mécanique quantique, ces questions furent débattues mais seule une minorité de physiciens travaillèrent réellement sur ces problèmes et peu de réponses probantes ont été apportées. [3]

I.2.1.2. Paquet d'ondes

Faute d'une description physique de l'onde associée à une particule, il semble vraisemblable que cette onde soit localisée au voisinage du corpuscule. Toute onde occupant un domaine fini de l'espace peut, en principe, être représentée par un *train d'ondes* encore appelée paquet d'ondes. [3]

Notons ω les pulsations du spectre $f(\omega)$ de ce train d'ondes ; \mathbf{k} , les vecteurs d'onde ; $\mathbf{r}=(x, y, z)$, la position dans l'espace de la particule de masse m . Un train d'ondes s'écrit sous la forme spatiotemporelle générale :

$$\psi(\mathbf{r}; t) = \int f(\omega) e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} d\omega \quad (\text{I.1})$$

I.2.1.3. Longueur d'onde de Louis de Broglie

Le « centre » d'un paquet d'ondes se déplace à une vitesse appelée la *vitesse de groupe*, et celle-ci est donnée par :

$$\mathbf{v}_g = \text{grad}_{\mathbf{k}} \omega \quad (\text{I.2})$$

où l'indice \mathbf{k} indique que les composantes du gradient sont obtenues en dérivant ω par rapport aux composantes k_x, k_y, k_z des vecteurs d'onde \mathbf{k} . À l'approximation classique où l'on considère l'extension du paquet d'ondes comme négligeable et confondue à celle du

corpuscule, la vitesse v_g doit être identifiée à la vitesse \mathbf{v} de la particule [3]. Soit \mathbf{p} l'impulsion de la particule et E son énergie; on a :

$$\mathbf{v} = \frac{P}{m} = \text{grad}_{\mathbf{p}} \frac{p^2}{2m} = \text{grad}_{\mathbf{p}} E \quad (\text{I.3})$$

La relation de Planck pour l'énergie de la particule : $E = h\nu = \hbar\omega$ nous donne, en posant $\mathbf{v} = v_g$, et compte tenu de (1.2) :

$$\text{grad}_{\mathbf{p}} \hbar\omega = \text{grad}_{\mathbf{K}} \omega \quad (\text{I.4})$$

En identifiant les composantes des gradients entre elles, on obtient, par exemple : $p_x = \hbar k_x + \text{cste}$, d'où $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} + \mathbf{a}$, où \mathbf{a} est un vecteur constant. On choisit \mathbf{a} égal à zéro en imposant à la relation entre \mathbf{p} et \mathbf{k} d'être invariante dans une rotation d'axes, d'où :

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad (\text{I.5})$$

Notons $k = \|\mathbf{K}\| = 2\pi\lambda$ et $p = \|\mathbf{p}\|$. La relation (I.5) nous donne :

$$\lambda = h/p \quad (\text{I.6})$$

Cette longueur d'onde, λ , donnée par (I.6) est appelée la longueur d'onde de De Broglie. C'est la longueur d'onde du phénomène ondulatoire associé à toute particule matérielle.

Lorsque l'impulsion se réduit à la quantité de mouvement, on a $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$. La relation entre la longueur d'onde λ et la vitesse \mathbf{v} des particules a été vérifiée expérimentalement. La relation (I.6) de de Broglie peut donc être prise comme un postulat déduit de l'expérience. [3]

1.2.2 Équation de Schrödinger pour une particule libre

Transformons l'expression (I.1) du train d'ondes $\psi(\mathbf{r}; t)$ en utilisant d'une part, la relation de L. de Broglie $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$; d'autre part, la relation de Planck : $E = h\nu = \hbar\omega$.

Substituons ω et \mathbf{k} qui figurent dans (I.1) à l'aide des relations précédentes ; on obtient :

$$\psi(r, t) = \int f(\omega) e^{-i(Et - p \cdot r)/\hbar} d\omega \quad (\text{I.7})$$

Calculons les dérivées de la fonction $\psi(r; t)$ en dérivant sous le signe d'intégration. La dérivée première par rapport à t est immédiate. D'autre part, le produit scalaire $\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}$ s'écrit : $\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} = p_x x + p_y y + p_z z$ et les dérivées secondes par rapport aux variables x, y, z se calculent aisément. Additionnons ces différentes dérivées ; on obtient :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = \int f(\omega) \left(E - \frac{p^2}{2m} \right) e^{-i(Et - p \cdot r)/\hbar} d\omega \quad (\text{I.8})$$

où Δ est l'opérateur laplacien. Nous avons supposé implicitement que la particule se déplace librement et par suite son énergie est telle que $E = p^2/2m$. Le second membre de l'égalité (I.8) est donc nul et l'on obtient :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(r, t) \quad (\text{I.9})$$

C'est l'équation de Schrödinger pour une particule libre dans un état quelconque d'énergie. [3]

I.2.3 Règles de correspondance

La comparaison de l'équation classique $E = p^2/2m$ avec celle de Schrödinger (I.9) montre qu'à chaque grandeur classique correspond un opérateur différentiel agissant sur la fonction ψ . [3]

Ainsi, l'énergie E est représentée par l'opérateur $i\hbar \partial/\partial t$. D'autre part, la quantité \mathbf{p}^2 est représentée par l'opérateur $-\hbar^2 \Delta$; ce dernier pouvant encore s'écrire $-\hbar^2 \mathbf{D} = (-i\hbar \nabla)^2$, on obtient la règle de correspondance :

$$\mathbf{p}^2 \rightarrow -\hbar^2 \Delta \quad ; \quad \mathbf{p} \rightarrow -i\hbar \nabla \quad (\text{I.10})$$

On a donc les correspondances suivantes pour l'énergie et les composantes p_x, p_y, p_z de \mathbf{p} :

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} ; p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} ; p_y \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} ; p_z \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (\text{I.11})$$

On peut donc former l'équation de Schrödinger (I.9) à partir de l'équation $E = p^2/2m$ dans laquelle on remplace chaque grandeur classique par son opérateur correspondant qu'on fait agir sur une fonction $\psi(\mathbf{r}, t)$. La généralisation des règles de correspondance va permettre de créer alors l'équation de Schrödinger d'un système quantique quelconque. [3]

I.2.3.1. Particule dans un potentiel scalaire

Pour former l'équation d'onde d'une particule dont l'énergie potentielle est $U(\mathbf{r})$, on étend la règle de correspondance. À l'énergie $U(\mathbf{r})$, on fait correspondre l'opérateur $U(\mathbf{r})$ identique à son expression classique [3]. L'énergie totale classique de la particule s'écrit :

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \quad (\text{I.12})$$

Les règles de correspondance donnent alors pour l'équation de Schrödinger décrivant l'évolution des états de la particule :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r}) \right) \psi(r,t) \quad (\text{I.13})$$

En mécanique classique, l'énergie $(p^2/2m) + U$ s'appelle l'hamiltonien du système.

En mécanique quantique, il lui correspond l'opérateur :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + U \quad (\text{I.14})$$

Ce dernier est appelé l'opérateur hamiltonien ou plus brièvement l'hamiltonien du système.

L'équation (I.13) s'écrit alors :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = H\psi(r,t) \quad (\text{I.15})$$

I.2.3.2. Règle générale de formation de l'équation de Schrödinger

Considérons un système dynamique formé de N particules. Notons x_i, y_i, z_i les coordonnées cartésiennes de la particule i . L'hamiltonien classique H du système est une fonction qui dépend de leurs $3N$ coordonnées x_1, \dots, z_N , de leurs impulsions respectives p_1, \dots, p_{3N} et du temps t . L'énergie totale E du système est :

$$E = H(x_1, \dots, z_N; p_1, \dots, p_{3N}; t) \quad (\text{I.16})$$

L'état dynamique du système quantique est alors représenté par une fonction $\psi(x_1, \dots, z_N, t)$ définie dans l'espace à $3N$ dimensions constitué par les coordonnées x_1, \dots, z_N et appelé *espace de configuration*. L'équation de Schrödinger du système s'obtient alors en effectuant dans l'équation (I.16) les substitutions des grandeurs classiques par leurs opérateurs correspondants puis en faisant agir ces opérateurs sur la fonction $\psi(x_1, \dots, z_N, t)$. On obtient ainsi l'équation de Schrödinger [3] :

$$H\psi(x_1, \dots, z_N, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x_1, \dots, z_N, t) \quad (\text{I.17})$$

I.2.4. Atome d'hydrogène

Pour illustrer ce processus, considérons un atome d'hydrogène formé d'un noyau de charge e_0 et de masse m_p et d'un électron de charge $-e_0$ et de masse m_e .

Notons \mathbf{r} le vecteur position de l'électron ; \mathbf{R} , celui du noyau ; \mathbf{p} et \mathbf{P} les impulsions respectives de l'électron et du noyau. L'hamiltonien classique du système est formé des termes d'énergie cinétique des deux particules et de leur énergie potentielle d'attraction coulombienne, soit une énergie totale :

$$E = \frac{p^2}{2m_p} + \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0|R-r|} \quad (\text{I.18})$$

Notons Δ_R le Laplacien relatif aux coordonnées du vecteur position \mathbf{R} et Δ_r le laplacien relatif aux coordonnées de \mathbf{r} . Les règles de correspondance nous donnent alors pour l'équation de Schrödinger du système :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(R,r,t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_p} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_r - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |R-r|} \right) \psi(R,r,t) \quad (\text{I. 19})$$

Remarque : L'application de la règle de correspondance ne peut se faire simplement que lorsque les coordonnées choisies sont des coordonnées cartésiennes. Ceci assure automatiquement l'invariance de forme de l'équation de Schrödinger lors d'une rotation du système de référence [3].

1.2.5 Propriétés de l'équation de Schrödinger

Les équations d'onde qu'on obtient par les règles de correspondance sont des équations linéaires et homogènes. Si ψ_1 et ψ_2 sont des solutions de ces équations, toute combinaison linéaire $\lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2$ de ces fonctions en est également solution. Ainsi ces solutions possèdent la propriété de superposition, caractéristique des ondes en général.

Les équations de Schrödinger dépendant du temps sont des équations différentielles du premier ordre par rapport au temps. En conséquence, la connaissance de ψ à un instant initial donné permet de déterminer toute son évolution ultérieure. Ceci montre que l'état dynamique du système est entièrement déterminé par la fonction ψ [3].

Enfin nous verrons que le théorème d'Ehrenfest permet de montrer que les équations de la mécanique classique découlent de l'équation de Schrödinger dans certaines conditions limites qui sont satisfaites notamment par la plupart des systèmes macroscopiques.

1.2.6. L'équation de Schrödinger comme postulat

Il est bien évident que la manière de former une équation de Schrödinger ne constitue pas une démonstration de celle-ci. Comme toute équation de la physique, elle doit être postulée et seuls les succès de ses prédictions, confrontées aux résultats expérimentaux, confirmeront sa validité.

La manière dont Schrödinger établit sa première équation_ est d'ailleurs totalement différente de la façon dont nous l'avons fait ici et relève pour une grande part de l'intuition. D'autres méthodes plus sophistiquées permettent également d'obtenir l'équation de Schrödinger mais elles reposent toutes sur un postulat inévitable [4].

1.2.6.1. Fonction d'onde

Remarquons, d'autre part, que nous sommes partis d'une fonction $\psi(\mathbf{r}, t)$, donnée par (I.1), qui est censée représenter une onde ayant une certaine réalité physique. Or l'équation de

Schrödinger (I.9) ayant des coefficients complexes, ses solutions $\psi(\mathbf{r}, t)$ sont des fonctions à valeurs complexes qui ne peuvent donc pas représenter directement une onde physique.

Nous allons voir que les solutions $\psi(\mathbf{r}, t)$ de l'équation de Schrödinger doivent être interprétées en termes probabilistes et non considérées comme une description d'ondes réelles. Il faut donc admettre l'équation de Schrödinger comme un postulat fondamental de la mécanique quantique dont les conséquences ont été sans cesse confirmées par l'expérience.

Les solutions de l'équation de Schrödinger d'un système physique sont appelées des fonctions d'onde. On pose également comme postulat que les fonctions d'onde vont constituer la description de tout système physique en mécanique quantique. [4]

I.3. Contenu physique des fonctions d'onde

I.3.1. Interprétation statistique des fonctions d'onde

Ce fut M. Born qui introduisit l'interprétation probabiliste des ondes au moyen de laquelle toute la mécanique ondulatoire fut réinterprétée en termes de probabilité.

Considérons le cas d'une particule dont la fonction d'onde, à un instant donné t , est notée $\psi(\mathbf{r})$. Ayant une certaine extension spatiale, cette fonction d'onde ne permet pas d'attribuer à la particule quantique une position précise. Lorsqu'on effectue une mesure de sa position, à l'instant t , on pourra seulement définir la probabilité de trouver la particule localisée dans une certaine région de l'espace. [5]

I.3.1.1. Densité d'énergie et fonction d'onde

Pour définir cette probabilité, comparons tout d'abord les modèles corpusculaire et ondulatoire de la lumière. Pour une onde lumineuse de pulsation \mathbf{v} , les champs électrique ou magnétique peuvent être représentés, selon la théorie classique des ondes et vibrations, sous la forme $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)$. Selon cette théorie, valable seulement dans une description macroscopique de la lumière, c'est la valeur moyenne, calculée sur une période du champ, de la densité d'énergie $\bar{\rho}$ de la vibration que l'on mesure. Sa valeur doit être proportionnelle au carré de l'amplitude $\psi(\mathbf{r})$ des oscillations, soit $\bar{\rho} \propto |\psi(\mathbf{r})|^2$. Par contre, dans une description microscopique de la lumière, c'est la densité ρ de photons, c'est-à-dire le nombre de photons par unité de volume, du faisceau lumineux qui est proportionnelle à sa densité d'énergie.

Puisque des phénomènes ondulatoires sont également liés à tous les corpuscules, nous postulons que la propriété que possèdent les photons demeure valable pour une onde associée aux particules matérielles et que la densité de corpuscules est proportionnelle au carré du module de la fonction d'onde, soit $\rho \propto |\psi(\mathbf{r})|^2$ [5].

I.3.1.2. Probabilité de présence

Or le nombre de particules présentes dans un volume élémentaire donné est également proportionnel à la probabilité de présence de ces particules dans ce volume, donc cette probabilité est proportionnelle à $|\psi(\mathbf{r})|^2$. Ce résultat s'étend également à la probabilité de présence d'une particule représentée par une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ [5].

Considérons le volume élémentaire d^3r de l'espace et notons $P(\mathbf{r}) d^3r$ la probabilité de trouver la particule dans cet élément de volume. La quantité $P(\mathbf{r})$ est appelée la densité de probabilité de présence. Définissons $P(\mathbf{r})$ par :

$$P(\mathbf{r}) = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.20})$$

Le module carré de l'onde représente une quantité qui, comme en physique classique, peut être considérée comme proportionnelle à son intensité. On obtiendra la probabilité $p(v)$ de trouver la particule dans un volume fini v par intégration de $P(\mathbf{r})$ dans ce volume, soit :

$$p(v) = \int_v P(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{I.21})$$

En particulier, si l'on effectue une intégration étendue à tout l'espace, on doit avoir :

$$\int P(\mathbf{r}) d^3r = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1 \quad (\text{I.22})$$

Les fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r})$ doivent donc être de carré sommable.

La définition (I.21) se généralise pour tout système comportant un nombre quelconque de particules. Considérons, par exemple, un système de deux particules de coordonnées \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 ; $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2$ est la densité de probabilité de ces particules et $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2$ est la probabilité de trouver la particule 1 dans l'élément de volume d^3r_1 et la particule 2 dans l'élément d^3r_2 . La condition de normalisation s'écrit :

$$\int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2 = 1 \quad (\text{I.23})$$

où l'intégrale ci-dessus est une intégrale sextuple étendue à tout l'espace de configuration [5].

I.3.1.3. Particules indépendantes

Envisageons un système formé de deux particules qui n'interagissent pas entre elles ou dont les interactions peuvent être négligées en première approximation. On peut alors affirmer que les probabilités des coordonnées d'une particule sont indépendantes des probabilités de l'autre. Par suite, la distribution des probabilités pour le système des deux particules doit être égale au produit des probabilités relatives à chaque particule, soit :

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = P_1(r_1)P_2(r_2) = |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 \quad (\text{I.24})$$

En conséquence, la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ du système de deux particules peut être mise sous la forme du produit des fonctions d'onde $\psi_1(\mathbf{r}_1)$ et $\psi_2(\mathbf{r}_2)$ de chaque particule, soit :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \quad (\text{I.25})$$

Si les particules n'interagissent pas au cours du temps, une telle relation reste également vraie pour les fonctions d'onde exprimées en fonction du temps. La factorisation (I.25) se généralise aux systèmes formés d'un nombre quelconque de particules indépendantes [5].

I.3.2 Propriétés des fonctions d'onde

L'interprétation statistique des fonctions d'onde nécessite certaines propriétés de ces fonctions ; en particulier, qu'elles soient de carré sommable [5].

I.3.2.1. Coefficient de normalisation

La relation (I.23) est la condition de normalisation ; pour qu'elle soit vérifiée il suffit de multiplier la fonction d'onde par un nombre convenable N appelé le coefficient de normalisation. Si $\psi(\mathbf{r})$ est une fonction de carré sommable non normalisée, on obtient N en écrivant la relation :

$$\int N^2 |\psi(r)|^2 d^3r = 1 \quad (\text{I.26})$$

I.3.2.2. Constante de phase

Les solutions ψ de l'équation de Schrödinger sont calculées à un coefficient de proportionnalité près. Or les densités de probabilité $\psi\psi^*$ ne sont pas affectées si l'on multiplie la fonction d'onde par $e^{i\alpha}$, où α est un nombre réel quelconque.

Les fonctions d'onde sont donc définies à une constante de « phase » près, de la forme $e^{i\alpha}$, de module égal à l'unité. C'est une multivocité intrinsèque qui ne peut être éliminée mais qui n'affecte nullement les résultats physiques [5].

I.3.2.3. Uniformité et continuité

L'interprétation statistique de $|\psi|^2$ nécessite l'uniformité de la fonction d'onde ψ car, en un point donné, la densité de probabilité de présence ne peut prendre qu'une seule valeur.

La condition de normalisation nécessite que $|\psi|^2$ ait en tout point une valeur finie et il en est donc de même pour la fonction d'onde. De plus, la forme de l'équation de Schrödinger montre que la valeur finie de l'énergie potentielle ainsi que celle de ψ donne une dérivée seconde finie, d'où la continuité de la dérivée première et de la fonction d'onde [5].

I.3.3 Fonction d'onde dans l'espace des impulsions

En général, on ne pourra pas attribuer une impulsion précise à une particule quantique lorsque l'onde associée sera une superposition d'ondes planes de vecteur d'onde $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ variable. Si l'on envisage de mesurer l'impulsion de la particule, on pourra seulement définir la probabilité de trouver l'impulsion dans un certain domaine de l'espace des impulsions.

Pour définir cette probabilité, introduisons la transformée de Fourier $\phi(\mathbf{p})$ de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ de la particule, soit :

$$\phi(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} d^3r \quad (\text{I.27})$$

La transformation de Fourier établit une correspondance biunivoque entre les fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r})$ et leurs transformées de Fourier grâce à la transformée inverse :

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \phi(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} d^3p \quad (\text{I.28})$$

Ainsi la donnée de $\mathbf{f}(\mathbf{p})$ aussi bien que celle de $\psi(\mathbf{r})$ peuvent servir à définir l'état dynamique de la particule. On appelle $\phi(\mathbf{p})$ la fonction d'onde dans l'espace des impulsions. On dira que les fonctions $\psi(\mathbf{r})$ et $\phi(\mathbf{p})$ constituent des réalisations équivalentes d'un même état dynamique de la particule [5].

La densité de probabilité $P(\mathbf{p})$, donnant la probabilité $P(\mathbf{p}) d^3p$ de trouver une valeur de l'impulsion dans l'élément de volume d^3p situé en \mathbf{p} , est définie par :

$$P(\mathbf{p}) = \phi(P)\phi^*(P) = |\phi(P)|^2 \quad (\text{I.29})$$

et la condition de normalisation de la fonction $\phi(\mathbf{p})$ est automatiquement vérifiée si la fonction $\psi(\mathbf{r})$ est déjà normalisée [5].

I.3.4 Valeur moyenne

La notion de probabilité de présence d'une particule en un point donné et à un instant t permet de définir la valeur moyenne prise à cet instant par une fonction quelconque $F(\mathbf{r})$ des coordonnées de la particule. Lorsque la fonction d'onde est connue, il en est de même de $P(\mathbf{r})$, et la valeur moyenne notée $\langle F(\mathbf{r}) \rangle$ des mesures de $F(\mathbf{r})$ réalisées sur un échantillon macroscopique formé d'un très grand nombre de particules identiques, indépendantes les unes des autres, est donnée par [5] :

$$\langle F(r) \rangle = \int P(r)F(r)d^3r \quad (\text{I.30})$$

Il faut naturellement que l'intégrale (I.30) converge pour que la valeur moyenne de $F(\mathbf{r})$ ait un sens. A titre d'exemple, la valeur moyenne de la coordonnée x de la particule, compte tenu de la définition (I.20) de $P(\mathbf{r})$, s'écrit :

$$\langle x \rangle = \int \psi^*(r)x\psi(r)d^3r \quad (\text{I.31})$$

La valeur moyenne $\langle F(\mathbf{p}) \rangle$ d'une fonction $F(\mathbf{p})$ de l'impulsion est définie par :

$$\langle F(P) \rangle = \int \phi^*(P)F(P)\phi(P)d^3p \quad (\text{I.32})$$

Ainsi la valeur moyenne de la composante p_x de l'impulsion est :

$$\langle p_x \rangle = \int \phi^*(P)p_x\phi(P)d^3p \quad (\text{I.33})$$

I.3.5 Inégalités de Heisenberg

L'extension spatiale du paquet d'ondes (I.1) qui sert à représenter l'onde associée à une particule engendre une certaine indétermination sur la position de la particule puisqu'on ne connaît pas la structure onde-particule. Ceci engendre l'interprétation statistique de la fonction d'onde. En conséquence, les notions mathématiques classiques relatives aux statistiques vont pouvoir être utilisées pour définir les incertitudes résultant de mesures statistiques [5].

Afin d'alléger l'écriture, considérons le cas d'une particule se déplaçant dans une seule direction x et dont la composante de l'impulsion \mathbf{p} se réduit à p_x . Notons Δx l'écart quadratique moyen de la distribution $|\psi(x)|^2$. Notons $\langle x \rangle$ la valeur moyenne donnée par (I.31). L'écart quadratique moyen s'écrit :

$$\Delta x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} \quad (\text{I.32})$$

De même, notons $\langle p_x \rangle$ la valeur moyenne de p_x donnée par (1.33) ; l'écart quadratique moyen Δp_x de la densité de probabilité $|\phi(p_x)|^2$ s'écrit :

$$\Delta p_x = \sqrt{\langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle} \quad (\text{I.33})$$

Les quantités Δx et Δp_x représentent respectivement les fluctuations statistiques des résultats des mesures autour des valeurs moyennes $\langle x \rangle$ et $\langle p_x \rangle$. On démontrera au chapitre 3 qu'on a la relation générale :

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{I.34})$$

Cette inégalité constitue une des *inégalités* de Heisenberg. Elle traduit le résultat mathématique que l'extension de l'onde $\psi(\mathbf{r})$ et celle de sa transformée de Fourier $\phi(\mathbf{p})$ sont nécessairement inverses l'une de l'autre. En d'autres termes, on ne pourra jamais, lors d'une mesure, attribuer simultanément une position et une impulsion rigoureusement précises à une particule quantique.

L'inégalité (I.34) se généralise au cas de l'espace à trois dimensions. Notons Δx , Δy , Δz les écarts quadratiques moyens relatifs aux coordonnées x , y , z et Δp_x , Δp_y , Δp_z , les quantités correspondantes relatives à l'impulsion. Les inégalités de Heisenberg sont les suivantes :

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}; \quad \Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}; \quad \Delta z \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{I.35})$$

Cette indétermination sur les mesures simultanées de position et d'impulsion est due au fait que le système physique subit nécessairement lors d'une mesure une perturbation incontrôlable et suffisamment importante pour que les inégalités (I.35) soient toujours vérifiées [5].

I.3.6 Particularités de la théorie quantique

La mécanique quantique occupe une position particulière parmi les théories physiques. En effet, elle peut être considérée comme une théorie plus générale que la mécanique classique puisqu'elle contient cette dernière comme cas limite. Cependant la formulation des principes fondamentaux de la mécanique quantique nécessite le recours à la mécanique classique. Or une théorie plus générale peut d'habitude être formulée de manière fermée, indépendamment d'une théorie moins générale. Ainsi, par exemple, la mécanique relativiste peut être construite sans faire appel à la mécanique newtonienne, qu'elle contient comme cas limite.

La théorie quantique ne donne pas une représentation déterministe des phénomènes microscopiques mais seulement une description statistique. Il en résulte une certaine indétermination selon les inégalités de Heisenberg. En particulier, on ne pourra pas suivre précisément les déplacements d'une particule et, dans cette théorie, la notion de trajectoire s'estompe.

Par contre, les succès de la théorie quantique sont remarquables dans ses prédictions, qui s'étendent du spectre des radiations atomiques et moléculaires, des largeurs des raies spectrales, des polarisations, etc., jusqu'aux chaleurs spécifiques des solides, à leurs conductivités thermique et électrique, leurs propriétés magnétiques, etc. Les états des nucléons formant les noyaux atomiques sont également décrits par la mécanique quantique. Par la suite, la théorie quantique des champs permet de remarquables prédictions relatives aux particules élémentaires [5].

I.4. Particule dans un état stationnaire

I.4.1. États stationnaires

Selon la théorie classique des ondes, une corde vibrante dont les extrémités sont fixes possède des modes propres de vibration. Dans un tel mode, l'amplitude des oscillations $|\psi|$ en un point donné de la corde reste indépendante du temps.

En mécanique quantique, il existe également des états dont « l'amplitude » est indépendante du temps, et, par conséquent, il en est de même pour la densité de probabilité de présence. Ainsi, pour un système à une particule, de fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$, on a alors :

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.36})$$

Dans un tel état, la particule doit avoir une valeur déterminée d'énergie, E , associée à une « fréquence propre » $\omega = E/\hbar$, au même titre que les fréquences propres d'une corde vibrante. De tels états sont appelés des états stationnaires. Ainsi qu'on le verra par la suite, les états stationnaires jouent un rôle capital en mécanique quantique [5].

La fonction satisfaisant (I.36) est nécessairement de la forme : $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{i\alpha(t)}$ où $\psi(\mathbf{r}, t)$ désigne la fonction d'onde décrivant un état stationnaire d'énergie E .

En reportant $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{i\alpha(t)}$ dans l'équation de Schrödinger, il vient :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\hbar\alpha\psi(\mathbf{r}, t) = H\psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{I.37})$$

Puisque la valeur de l'énergie est bien déterminée et que l'Hamiltonien classique est égal à l'énergie E , on doit, par analogie, avoir en mécanique quantique : $H\psi(\mathbf{r}, t) = E\psi(\mathbf{r}, t)$, d'où $\alpha = -E/\hbar$. Les fonctions d'onde des états stationnaires en fonction du temps sont donc de la forme :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right) \quad (\text{I.38})$$

Les fonctions ne dépendant que des coordonnées seront notées généralement ψ . Ces fonctions, ainsi que les valeurs E de l'énergie, sont déterminées par l'équation :

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{I.39})$$

C'est l'équation de Schrödinger des états stationnaires. Les valeurs de E peuvent former un ensemble discret — auquel cas elles sont généralement notées E_n — ou continu, appelé spectre de l'énergie. L'état stationnaire correspondant à la plus petite valeur de E du spectre est appelé l'état fondamental du système.

I.4.1.1. État lié

Dans un état stationnaire dont l'énergie appartient à un spectre de valeurs discrètes, les déplacements de la particule sont limités, c'est-à-dire tels que le système ne s'éloigne pas à l'infini. En effet, les fonctions d'onde $\psi_n(\mathbf{r})$ doivent vérifier la condition de normalisation :

$$\int |\psi_n(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1 \quad (\text{I.40})$$

où l'intégrale est étendue à tout l'espace. En conséquence, $|\psi_n|^2$ décroît suffisamment vite et devient nécessairement nul à l'infini ; les déplacements du système sont donc confinés dans un domaine limité. On dit que le système se trouve dans un état lié [5].

Étudions l'exemple des états stationnaires des molécules d'un gaz se trouvant dans un état lié.

I.5. La formule de de Broglie

Si on compare les propriétés des photons aux propriétés des particules mécaniques ordinaires (non relativistes), on obtient le tableau I suivant :

	Photon	Particule mécanique
Energie	$E = h\nu$	$E = \frac{1}{2}mv^2 + E_p$
Quantité de mouvement	$p = \frac{h\nu}{c}$	$p = mv$

Tableau I-1 : La formule de de Broglie

En 1924, Louis de Broglie a supposé que, de même qu'on avait associé à rayonnement électromagnétique monochromatique une particule (le photon) ayant une énergie $h\nu$ et une

quantité de mouvement de module $p = \frac{h}{\lambda}$, on pouvait, réciproquement, associer à une particule matérielle (électron, proton, atome,...) une onde (« onde de de Broglie », ou « onde de matière ») dont la longueur d'onde se calcule par :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (\text{I.41})$$

Et la fréquence (fréquence interne à la particule, qu'il ne faut pas confondre avec les fréquences des rayonnements qui peuvent être émis par ces particules) par :

$$\nu = \frac{E}{h} \quad (\text{I.42})$$

m et v sont la masse et la vitesse de la particule et E l'énergie totale de la particule. La première relation est plus spécifiquement appelée formule de de Broglie [6].

Il est facile de déduire des deux formules (I.41) et (I.42) la relation entre λ et ν pour les ondes de de Broglie :

$$\lambda\nu = \frac{E}{mv} \quad (\text{I.43})$$

Où la constante de planck est éliminée. Cette relation, valable pour toute particules matérielle, remplace la relation $\lambda\nu = c$ qui, elle, n'est valable que pour un rayonnement électromagnétique dans le vide. Remarquons que, écrite sous la forme :

$$\lambda\nu = \frac{E}{p} \quad (\text{I.44})$$

Cette relation est valable aussi bien pour la matière que pour la lumière (dans le vide), puisqu'il suffit d'écrire $E = pc$ (valable pour les photons) pour retrouver $\lambda\nu = c$.

Si la particule est libre, E s'identifie à l'énergie cinétique E_c . Si la particule est soumise à des champs, elle est « liée », avec une énergie potentielle E_p , en général fonction de la position. Dans ce dernier cas, on a :

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{E_c + E_p}{h} \quad (\text{I.45})$$

Pour les particules relativistes, c'est-à-dire dont la vitesse est voisine de celle de la lumière dans le vide (c), l'énergie totale de la particule est $E = mc^2$, où :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (\text{I.46})$$

m_0 étant la masse au repos de la particule.

La formule de de Broglie relie ainsi une grandeur mécanique ($p = mv$) à une grandeur ondulatoire (λ). Vectoriellement, si \vec{k} est le vecteur d'onde (de longueur : $k = \frac{2\pi}{\lambda}$) dans la direction de propagation, la formule de de Broglie peut s'écrire :

$$\vec{p} = \frac{h}{2\pi} \vec{k} \quad (\text{I.47})$$

Dans le cas non relativiste, si E est l'énergie cinétique d'une particule libre, son énergie potentielle E_p est nulle et son énergie cinétique constitue toute l'énergie :

$$E = E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (\text{I.48})$$

D'où :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (\text{I.49})$$

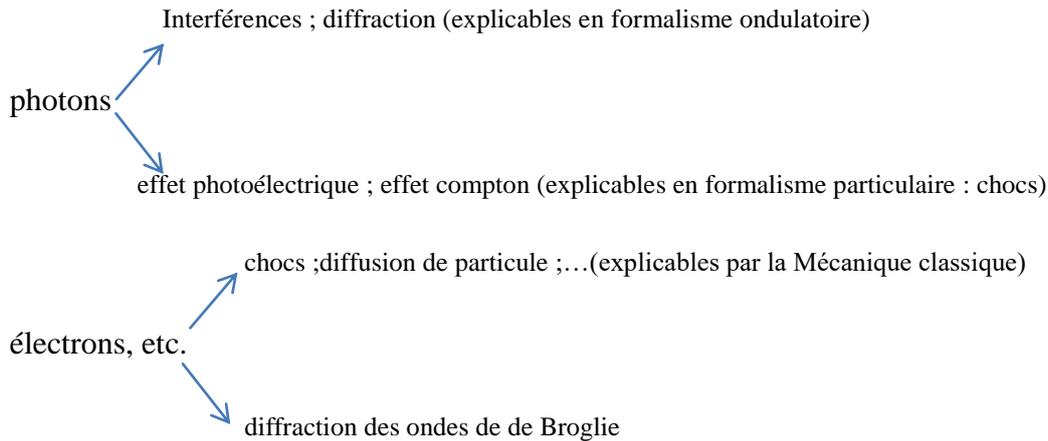
Et si $E_p \neq 0$ (particule dans un champ), $E - E_p = E_c$, et :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E - E_p)}} \quad (\text{I.50})$$

Quand E_p n'est pas constant, λ varie d'un point à un autre et dépend de la position [6].

I.5.1. Dualité onde-particule

Ainsi est établi un certain parallélisme entre les comportements des rayonnements électromagnétiques et des particules matérielles [6] : suivant les expériences, on observe un effet ondulatoire ou un effet particulaire (dualité onde-particule) :



Si les particules, en particulier les électrons, se comportaient parfois comme des ondes, il devait être possible de les faire interférer et diffraction. En effet, la diffraction d'électron, observée pour la première fois (en 1927) par Davisson et Germer aux Etats-Unis et simultanément par G.P Thomson et Reid en Angleterre , à été une confirmation éclatante de la Justesse de l'hypothèse de de Broglie. La diffraction d'électron est aujourd'hui couramment réalisée dans les microscopes électroniques, où un faisceau d'électron remplace l'éclairage lumineux des microscopes optique [6].

Les « ondes de matières » ou « ondes de Broglie » ne sont ni des ondes électromagnétiques ni des ondes acoustiques. On va voir qu'on interprété comme des ondes de probabilité de présence.

I.6. Loi du rayonnement de Plank

La loi de Planck définit la distribution de luminance énergétique spectrale du rayonnement thermique du corps noir à l'équilibre thermique en fonction de sa température thermodynamique. La loi est nommée d'après le physicien allemand Max Planck, qui l'a formulée en 1900. C'est un résultat précurseur de la physique moderne et de la théorie quantique.

La luminance énergétique spectrale d'une surface est le flux énergétique émis par la surface par unité d'aire de la surface projetée, par unité d'angle solide, par unité spectrale (fréquence, longueur d'onde, période, nombre d'onde et leurs équivalents angulaires).

Planck a montré que la luminance énergétique spectrale d'un corps noir par unité de fréquence, en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1}$ dans le Système international d'unités, s'exprime :

$$L_{\Omega, \nu}^{\circ}(\nu, T) = \frac{2h\nu^2}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/(kT)} - 1} \quad (\text{I.51})$$

où :

- ν est la fréquence du rayonnement du corps noir, en s^{-1} ;
- $\lambda = \lambda_0/n$, avec λ_0 la longueur d'onde du rayonnement du corps noir dans le vide et n l'indice de réfraction du milieu, est la longueur d'onde du rayonnement du corps noir dans le milieu, en m ;
- $h = 6,626\,070\,15 \times 10^{-34}$ J s est la constante de Planck ;
- $c = c_0/n$, avec $c_0 = 299\,792\,458$ m s^{-1} la vitesse de la lumière dans le vide et n l'indice de réfraction du milieu, est la vitesse de propagation du rayonnement du corps noir dans le milieu ;
- $k = 1,380\,649 \times 10^{-23}$ J K^{-1} est la constante de Boltzmann ;
- T est la température de la surface du corps noir, en K.

La loi peut être exprimée avec d'autres grandeurs, telles que l'exitance énergétique spectrale ou la densité volumique d'énergie spectrale qui sont proportionnelles à la luminance énergétique spectrale, en vertu de l'orthotropie de l'émission du corps noir (loi de Lambert).

Dans la limite des basses fréquences (c'est-à-dire des grandes longueurs d'onde), la loi de Planck tend vers la loi de Rayleigh–Jeans, tandis que dans la limite des hautes fréquences (c'est-à-dire des petites longueurs d'onde), elle tend vers la loi de Wien.

Planck a initialement développé sa loi uniquement avec des constantes empiriques, et a montré par la suite, que c'est la seule distribution d'énergie stable pour le rayonnement thermique à l'équilibre thermodynamique. Cette distribution d'énergie appartient à la famille des distributions à l'équilibre thermique, telles que la distribution de Bose–Einstein, la distribution de Fermi–Dirac et la distribution de Maxwell–Boltzmann. D'un point de vue strictement théorique, il ne faut la considérer que comme une application de la distribution de

Bose-Einstein. Elle mérite tout-de-même sa place au classement, du fait à la fois de son antériorité, du génie de la démarche et de son apport historique (et pas uniquement pour la physique statistique) et de sa large diffusion (car très utile en thermique, et cela même pour l'étude d'un système à l'échelle macroscopique).

La longueur d'onde maximisant l'émission dépend de la température mais son produit avec la température est constant (loi du déplacement de Wien) :

$$\lambda_{max}(T)T \approx 2.898 \times 10^{-3} m.K \quad (I.52)$$

et

$$L_{\Omega,\nu}^{\circ}(\lambda_{max}(T), T) \approx 4.067 \times 10^{-6} T^5 \quad (I.53)$$

L'exitance énergétique d'un corps noir, en $W \cdot m^{-2}$, s'obtient par intégration de l'existence énergétique spectrale, fournie par la loi de Planck, sur l'ensemble du spectre (loi de Stefan–Boltzmann) :

$$M^{\circ}(T) = \sigma T^4 \quad (I.54)$$

où $\sigma = 5,670\,374 \times 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$ est la constante de Stefan–Boltzmann.

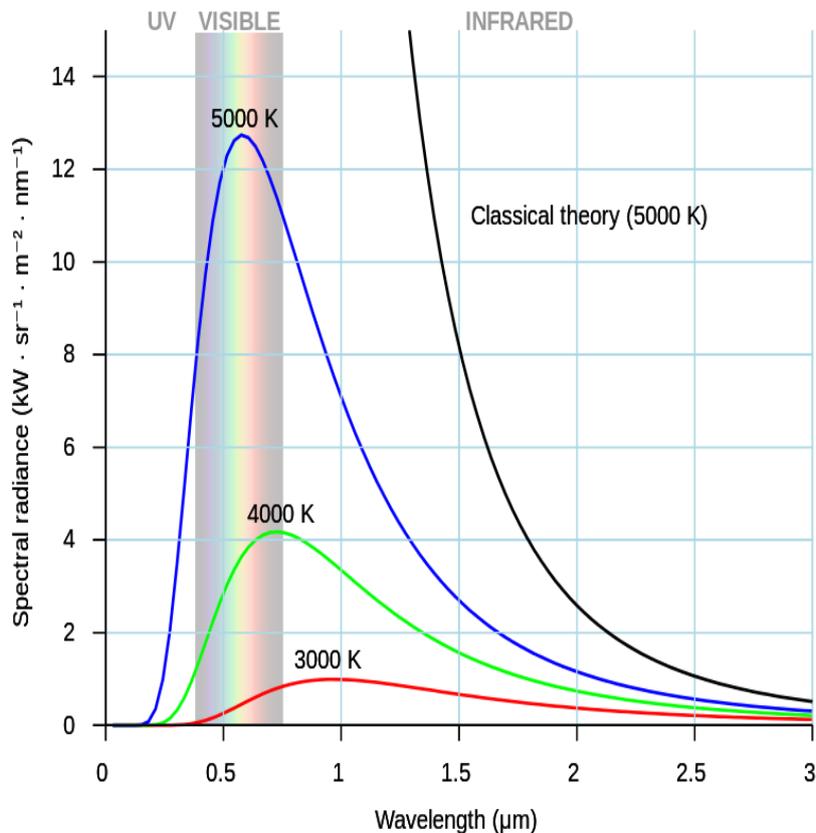


Figure I-1 : Loi de Planck (courbes colorées), décrivant précisément l'émission énergétique du corps noir aux différentes températures thermodynamiques. Le modèle classique antérieur (loi de Rayleigh–Jeans), invalide aux petites longueurs d'onde, butait sur la catastrophe ultraviolette (courbe noire).

I.7. Effet photoélectrique

I.7.1. Faits expérimentaux

Au début du siècle, il était expérimentalement connu que lorsque de la lumière (visible ou ultraviolette) tombe sur une surface métallique, des électrons sont éjectés par cette surface. Ce phénomène peut être prévisible par la théorie classique : la lumière étant une onde électromagnétique, le champ électrique qui lui est associé peut induire une force qui s'exerce sur les électrons de la surface métallique et éjecter certains d'entre eux.

Une expérience typique fut celle de Millikan (1916) : on dispose dans une cellule transparente à la lumière ultraviolette et où règne un vide poussé, deux plaques. L'une est appelée cathode (C), et est constituée, en général, par un métal alcalin, l'autre est métallique,

et est appelée anode (A). Ces deux plaques sont reliées aux bornes d'un générateur, de sorte à établir une tension U_{AC} entre elles

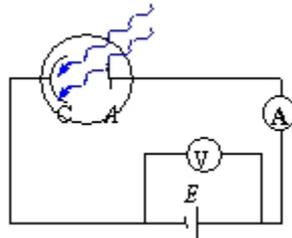


Figure I-2 : Cellule photoélectrique

Lorsqu'on éclaire la cathode par une radiation monochromatique, un courant d'intensité I peut traverser le circuit (fig. I.1).

On constate que :

* Ce courant ne s'observe que si les radiations ont une fréquence supérieure à une certaine valeur ν_0 appelée "seuil de fréquence de la cathode" (tableau I-2).

Métal	Pt	Ag	Cu	Zn	Ba	Na	K	Cs
$\nu_0 \times 10^{14} \text{Hz}$	15.8	11.1	10.3	8.1	6.0	5.8	5.6	4.6
$\lambda_0 (\mu m)$	0.19	0.27	0.29	0.37	0.50	0.52	0.54	0.65

Tableau I-2 : Seuil photoélectrique pour différents métaux

* Lorsque la tension U_{AC} augmente, l'intensité I du courant augmente et tend vers une limite appelée "intensité de saturation". Cette limite augmente avec la puissance du faisceau lumineux incident (fig. I.2).

* Lorsque la tension U_{AC} est nulle, un courant I_0 traverse encore le circuit.

* Le courant s'annule pour une tension $U_{AC} = -U_a$, U_a est appelée "potentiel d'arrêt" (fig. I.2).

Le potentiel d'arrêt U_a dépend de la fréquence : il est nul pour $\nu < \nu_0$ et croît linéairement avec ν pour $\nu > \nu_0$ (fig. I.3).

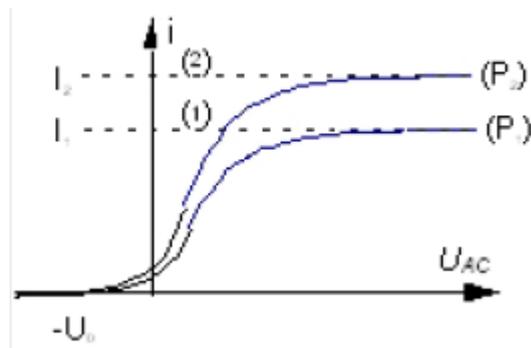


Figure I-3 : Caractéristique d’une cellule photoélectrique pour une fréquence donnée et pour deux puissances différentes du faisceau incident ($P_2 > P_1$).

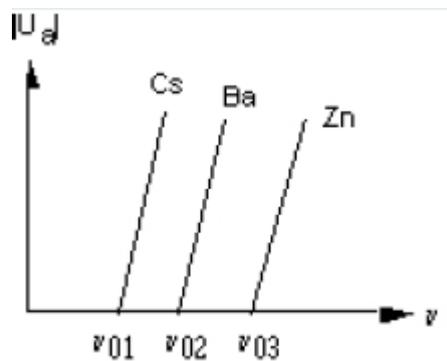


Figure I-4: Variation du potentiel d’arrêt en fonction de la fréquence.

L’intensité de saturation et le potentiel d’arrêt peuvent s’interpréter aisément. En effet, lorsque U_{AC} est positive, les électrons semis par la cathode sont accélérés par le champ électrique existant entre A et C et se dirigent vers l’anode, donnant ainsi naissance à un courant dans le circuit extérieur.

Lorsque U_{AC} est négative, les électrons sont freinés par le champ électrique et selon leur vitesse d’émission, certains d’entre eux peuvent atteindre l’anode, alors que d’autres retournent vers la cathode.

On peut calculer la valeur du potentiel d’arrêt en appliquant le théorème de l’énergie cinétique à un électron de masse m se déplaçant de C vers A avec la vitesse V :

$$\frac{1}{2} mV_A^2 - \frac{1}{2} mV^2 = -eU_{CA} = eU_{CA} \tag{I.51}$$

Si le courant I est nul, aucun électron n'atteint l'anode et $V_A = 0$, soit :

$$\frac{1}{2} mV^2 = -eU_{aC} = eU_a \quad (\text{I.52})$$

L'énergie cinétique des électrons est donc comme U_a . Elle est nulle pour $v < v_0$ et croît linéairement lorsque $v > v_0$.

$$U_a = \frac{1}{2} \frac{m}{e} V^2 \quad (\text{I.53})$$

I.7.2. Interprétation quantique

La dépendance simple de l'énergie cinétique des électrons en fonction de la fréquence et son indépendance de la puissance du faisceau incident n trouvent pas d'explication dans le cadre de la théorie classique.

L'explication de ces phénomènes fut donnée par Einstein en 1905. Il nota que la loi de Planck pouvait être comprise et précisée en considérant que le champ électromagnétique consiste en de véritables corpuscules d'énergie lumineuse $h\nu$ (les quanta de lumière ou photons) : dans ce cas, le quantum d'énergie peut être transmis en totalité à un électron. Cet électron acquiert l'énergie $E = h\nu$ au moment où il est encore dans le métal : si on suppose qu'il est nécessaire d'effectuer un certain travail W pour l'extraire du métal, cet électron sera donc émis avec l'énergie cinétique :

$$E_c = E - W, \quad \text{soit :} \quad E_c = h\nu - W \quad (\text{I.54})$$

W est une constante caractéristique du métal, indépendante de ν et appelée "travail d'extraction".

Comme l'énergie cinétique E_c est positive ou nulle, on a nécessairement :

$$h\nu - W \geq 0$$

soit
$$\nu \geq \frac{W}{h} = \nu_s \quad (\text{I.55})$$

Le courant ne s'observe donc que pour des fréquences supérieures à la fréquence seuil ν_s .

On remarque aussi que l'énergie cinétique des électrons varie linéairement avec la fréquence et est indépendante de l'intensité de la lumière, ce qui est conforme à l'expérience.

Cette loi rend donc directement compte des aspects "non classiques" de l'effet photoélectrique. Elle fournit de plus, une valeur expérimentale de h à partir de la variation du potentiel d'arrêt avec la fréquence (fig. I.4). On a en effet :

$$\frac{1}{2}mV^2 = eU_a = h\nu - W \Rightarrow U_a = \left(\frac{h}{e}\right)\nu - \frac{W}{e} \quad (\text{I.56})$$

On obtient une valeur de h qui coïncide exactement avec la constante de Planck.

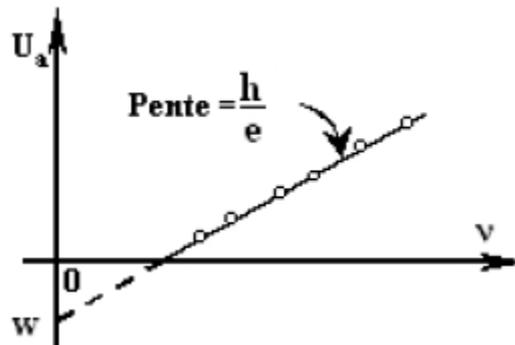


Figure I-5 : Variation du potentiel d'arrêt U_a en fonction de la fréquence ν

Bien que cet effet soit phénoménologiquement distinct du rayonnement du corps noir, il s'interprète avec les mêmes concepts, ce qui montre qu'il s'agit bien de la naissance d'une théorie d'un grand potentiel de généralisation.

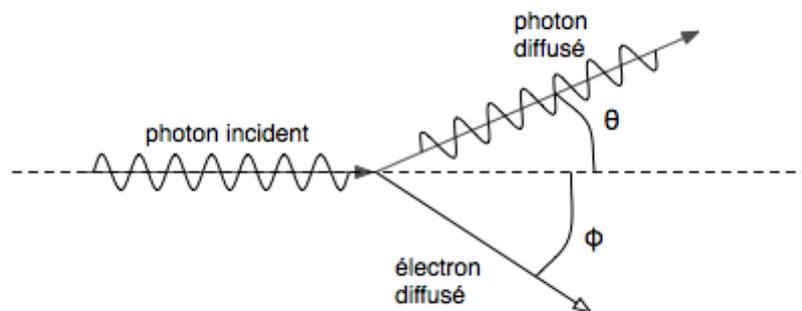
I.8. Effet Compton

En physique, la diffusion Compton (aussi appelée effet Compton) est une diffusion élastique reposant sur la conservation de l'énergie cinétique globale du système étudié. Ce phénomène est observé lorsqu'un photon incident entre en collision avec un électron libre (ou,

de manière plus correcte, à un électron faiblement lié) d'un atome. Au cours de ce processus, l'électron est éjecté de l'atome, qui est donc ionisé tandis qu'un photon est diffusé.

Arthur Compton a, en 1923, observé l'allongement de la longueur d'onde du photon dans cette diffusion, effet auquel on a attribué son nom : l'effet Compton.

L'expérience de Compton devint l'ultime observation qui convainquit la plupart des physiciens que la lumière peut se comporter comme un faisceau de particules dont l'énergie est proportionnelle à la fréquence (ou inversement à la longueur d'onde). Cet effet est important en physique car il a démontré que la lumière ne peut pas être uniquement décrite comme une onde.



Diffusion Compton: Collision d'un photon avec un électron au repos

Figure I-6 : la collision d'un photon sur un électron au repos. L'angle de diffusion du photon est θ , et celui de l'électron ϕ .

$$\Delta\lambda = \frac{4\pi\hbar}{m_e c} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (\text{I.57})$$

Cette expression est identique à celle qui s'obtient par un calcul utilisant la mécanique quantique et les diagrammes de Feynman.

Le facteur $\hbar/m_e c$ porte le nom de longueur d'onde de Compton de l'électron.

Chapitre II

*Les différents forme de
potentielle*

II.1. Introduction

La “mécanique quantique” a été inventée (entre 1925 et 1930) pour les besoins de la cause c'est-à-dire pour comprendre et expliquer les phénomènes observés à l'échelle atomique. La stabilité des atomes et le caractère discret des spectres atomiques sont des phénomènes radicalement en contradiction avec les lois de la physique de Newton et de Maxwell. Le cadre conceptuel de la physique quantique est, à plus d'un titre, révolutionnaire et joue aujourd'hui encore un rôle essentiel dans notre compréhension de la structure de la matière.

Les méthodes de la mécanique quantique, qui font appel à la distribution des électrons répartis en orbitales autour de la molécule, impliquent des temps de calcul souvent élevés qui limitent leur usage à des petites molécules ou nécessitent le recours à de nombreuses approximations. Elles sont particulièrement adaptées au calcul des charges et des potentiels électrostatiques [7], à l'approche des mécanismes réactionnels ou à la polarisabilité. L'objectif de la mécanique quantique est principalement de déterminer l'énergie et la distribution électronique [8].

Le rôle de la théorie quantique est de décrire le comportement et donner les lois d'évolution des constituants microscopiques de la matière. Plus précisément, les phénomènes quantiques.

II.2. Boîte quantique à une dimension

Pour simplifier l'analyse, nous supposons que la particule, de masse m , ne peut se déplacer que le long de l'axe Ox , et nous nous plaçons à un instant t donné. Entre les points d'abscisse 0 et L , elle n'est soumise à aucune force, mais rencontre en ces deux points des «murs» infranchissables (figure II.1). Nous verrons dans le paragraphe 13.2.4 comment réaliser en pratique de tels dispositifs.

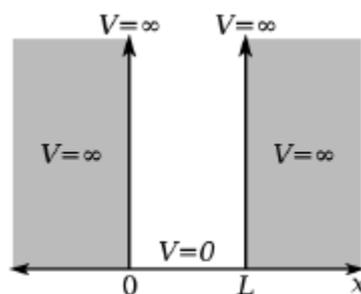


Figure II-1 : Puits de potentiel infini. Le potentiel est nul à l'intérieur du puits (entre $x = 0$ et $x = L$) et infini en dehors.

Classiquement, la particule est libre entre $x = 0$ et $x = L$, donc sa vitesse v est constante. La particule inverse le signe de sa vitesse lorsqu'elle rencontre l'un des deux murs, sur lesquels elle «rebondit» élastiquement. Son énergie est uniquement cinétique $E = mv^2/2$. E peut donc prendre n'importe quelle valeur positive, et sa plus petite valeur possible est 0 (particule au repos en un point quelconque entre 0 et L).

Décrivons maintenant la particule par sa fonction d'onde quantique. La probabilité de trouver la particule en dehors de l'intervalle $[0, L]$ est nulle, quelle que soit son énergie cinétique, d'où :

$$\psi(x < 0) = \psi(x > L) = 0 \quad (\text{II.1})$$

Nous postulons que la fonction d'onde $\psi(x)$ est continue, on a donc :

$$\psi(x = 0) = \psi(x = L) = 0 \quad (\text{II.2})$$

Nous cherchons ici une fonction d'onde décrivant une particule de vitesse, donc de longueur d'onde de de Broglie, donnée. La condition précédente impose une annulation de cette onde en deux points : on est dans une situation analogue à celle de la corde vibrante retenue en ses deux extrémités (condition dite d'onde stationnaire).

Poursuivant l'analogie, on considère une solution sinusoïdale du type $\sin(2\pi x / \lambda_{dB})$ ou $\cos(2\pi x / \lambda_{dB})$, où la longueur d'onde de de Broglie λ_{dB} apparaît naturellement.

Comme elle doit s'annuler en $x = 0$, c'est nécessairement un sinus, et comme elle doit s'annuler en $x = L$, on doit avoir : $\sin(2\pi L / \lambda_{dB}) = 0$, donc :

$$n \frac{\lambda_{dB}}{2} = L \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{II.3})$$

C'est-à-dire qu'il ne peut y avoir qu'un nombre entier de demi-longueurs d'onde entre 0 et L. Grâce à (1 3.2) on en déduit l'expression de la vitesse v , puis de l'énergie $E = mv^2/2$ de la particule :

$$v = n \frac{h}{2mL} \quad ; \quad E = E_n = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \quad (\text{II.4})$$

À la différence du système classique équivalent, l'énergie du système quantique est donc quantifiée. On appelle « niveaux d'énergie » ces différentes valeurs. À chacun d'entre eux est associée une fonction d'onde de forme bien déterminée, donc un vecteur d'état $|\psi_n\rangle$ bien caractérisé. On appelle « état fondamental » l'état quantique de plus basse énergie, et « états excités » les autres. L'état fondamental est celui dans lequel se trouve généralement le système en l'absence d'excitation exténué.

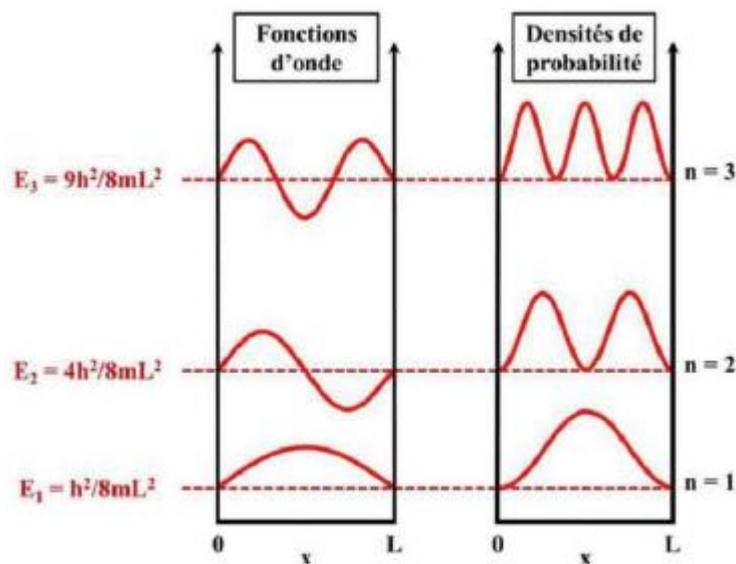


Figure II-2 : Premiers niveaux d'énergie, fonctions d'onde associées, et densités de Probabilité pour un puits de potentiel carré infini de largeur L .

Pour un électron et pour de petites valeurs de n , les énergies E_n sont extrêmement faibles dès lors que L est supérieur au μm . Elles sont par contre de l'ordre de l'électronvolt si L est de l'ordre du nanomètre. Dans les «boîtes quantiques» de taille de l'ordre du nanomètre, l'électron a donc une énergie comparable à celle d'un atome, d'où le nom d' «atome artificiel» donné à ces boîtes quantiques. Leurs niveaux d'énergie sont ajustables en variant la dimension de la boîte lors de la fabrication.

Remarquons pour finir que la plus basse énergie possible de la particule est $E_1 = h^2/8mL^2$, quantité strictement positive, donc supérieure à l'état de plus basse énergie $E = 0$ de la particule classique. Nous aurons plus loin une explication qualitative de cette propriété.

La quantification de l'énergie est une des propriétés fondamentales des objets quantiques : on retrouve une dépendance de l'énergie en fonction d'un ou plusieurs nombres entiers dans tous les systèmes quantiques dans lesquelles la particule se trouve confinée, d'une

manière ou d'une autre, dans une région finie de l'espace, comme les atomes ou les molécules. En particulier, l'atome d'hydrogène a des niveaux d'énergie donnés par la relation

$E_n = -13.6/n^2$ eV où n est entier, expression que l'on peut retrouver en imposant à l'onde de matière (électronique) de comporter un nombre entier de longueurs d'onde de de Broglie sur une orbite circulaire de l'électron autour du noyau.

II.3.Marche de potentiel

Soit une particule "incidente" d'énergie E venant des x négatifs et se dirigeant vers les x positifs. Cette particule rencontre en $x = 0$ une marche de potentiel V_0 (fig II.3) définie par :

$$V(x) = 0 \quad \text{pour} \quad x < 0$$

$$V(x) = V_0 \quad \text{pour} \quad x > 0$$

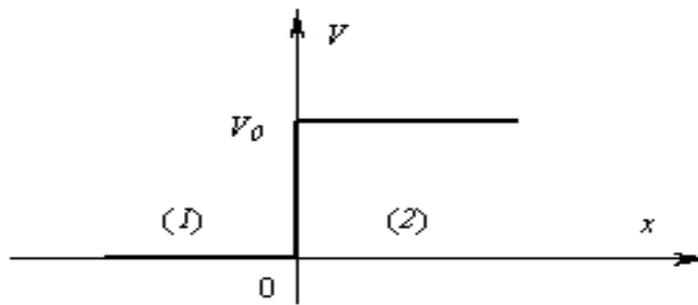


Figure II-3 : Marche de potentiel

Nous devons considérer deux cas, suivant que E est supérieure ou inférieure à la hauteur de la marche V_0 [9].

II.3.1.Cas ou $E > V_0$

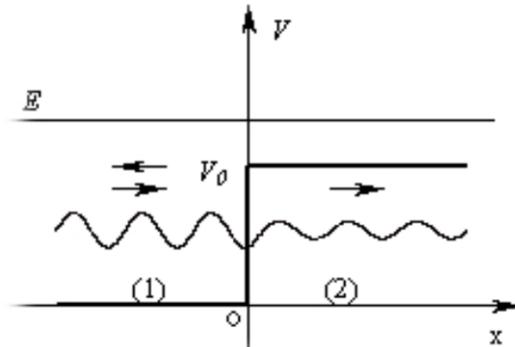


Figure II-4 : marche de potentiel $E > V_0$

II.3.1.1.Etude quantique

L'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \varphi = 0 \tag{II.5}$$

On a alors dans les deux régions (1) et (2) :

Région (1) : $\varphi_1 + k_2 \varphi = 0$ (II.6) soit

$$\varphi_1(x) = A_1 e^{(ikx)} + A_1 e^{-ikx} \tag{II.7} \text{ avec } K^2 = \frac{2m}{\hbar^2}$$

Région(2) :

$$\varphi_2(x) = A_2 e^{(ikx)} + A_2 e^{-ikx} \tag{II.8} \text{ avec } K^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V)$$

$A_1 e^{(ikx)}$ représente l'onde incidente et $A_1 e^{-ikx}$ l'onde réfléchi par le saut de potentiel.

$A_2 e^{(ikx)}$ représente l'onde transmise et $A_2 e^{-ikx}$ est une onde réfléchi qui reviendrait de l'infini, ce qui est impossible, donc $A_2 = 0$.

Les solutions dans les deux régions sont en définitive :

$$\varphi_1(x) = A_1 e^{(ikx)} + A_1' e^{-ikx} \tag{II.10}$$

$$\varphi_2(x) = A_2 e^{(ikx)} \tag{II.11}$$

Les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée :

$(\varphi_1(0) = \varphi_2(0))$ et $(\varphi_1'(0) = \varphi_2'(0))$ donnent :

$$\frac{A'1}{A1} = \frac{k1-k2}{k1+k2} \quad (\text{I.12}) \quad \text{et} \quad \frac{A2}{A1} = \frac{2K1}{K1+K2} \quad (\text{II.13})$$

On définit alors les coefficients de réflexion R et de transmission T de la particule par :

$$\mathbf{R} = \left| \frac{A'1}{A1} \right|^2 \quad (\text{II.14}) \quad \text{et} \quad \mathbf{T} = \left| \frac{A2}{A1} \right|^2 \quad (\text{II.15})$$

On vérifie bien que l'on a $\mathbf{R} + \mathbf{T} = 1$. Cette relation signifie qu'on a conservation du flux incident de particules : chaque particule incidente ne peut être que réfléchié ou transmise.

II.3.1.2. Cas ou $0 \leq E \leq V_0$

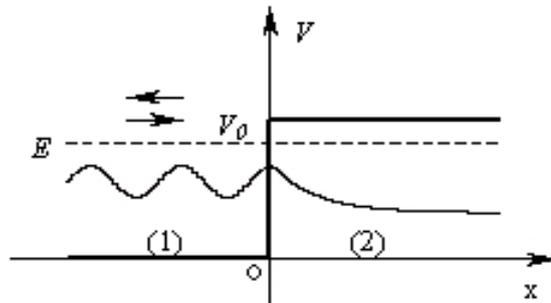


Figure II-5 : marche de potentiel $E \leq V_0$

II.3.1.3. Etude quantique :

Les fonctions d'onde de la particule dans les deux régions sont données par :

$$\varphi_1(x) = A_1 e^{(ikx)} + A_1' e^{-ikx} \quad (\text{II.16})$$

$$\varphi_2(x) = B_1 e^{(\rho x)} + B_2 e^{-\rho x} \quad (\text{II.17})$$

Ou :

$$K^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E \quad (\text{II.18}) \quad \text{et} \quad \rho^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \quad (\text{II.19})$$

Pour que $\varphi_2(x)$ reste bornée lorsque x tend vers l'infini il faut que $B_2 = 0$, ce qui conduit a :

$$\varphi_1(x) = A_1 e^{(ikx)} + A_1' e^{-ikx} \quad (\text{II.20})$$

$$\varphi_2(x) = B_2 e^{(-\rho x)} \quad (\text{II.21})$$

Les mêmes conditions de quantification que précédemment donnent :

$$\frac{A_1'}{A_1} = \frac{k_1 - i\rho_2}{k_1 + i\rho_2} \quad (\text{II.22}) \quad \text{et} \quad \frac{B_2}{A_1} = \frac{2K_1}{K_1 + i\rho_2} \quad (\text{II.23})$$

Le coefficient de réflexion R vaut alors :

$$R = \left| \frac{A_1'}{A_1} \right|^2 = 1 \quad (\text{II.24})$$

On doit donc avoir $T = 0$, cependant $\left| \frac{B_2'}{A_1} \right|^2$ est différent de zéro, ce qui implique que la vitesse de groupe du paquet d'ondes est nulle dans la région (2) [9].

II.4. Barrière de potentiel

En mécanique quantique, la barrière de potentiel rectangulaire (ou parfois carrée) est un problème unidimensionnel standard qui met en évidence les phénomènes de tunnel mécanique des vagues également appelé "quantum tunneling" et de réflexion par mécanique des ondes. Le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger unidimensionnelle indépendante du temps pour une particule rencontrant une barrière d'énergie potentielle rectangulaire. On suppose généralement, comme ici, qu'une particule libre frappe la barrière par la gauche.

Bien que classiquement une particule se comportant comme une masse ponctuelle soit reflétée, une particule se comportant réellement comme une onde de matière a une probabilité non nulle de pénétrer dans la barrière et de continuer son déplacement comme une onde de l'autre côté. [10]

Elle est représentée par un potentiel qui est discontinu aux deux points d'abscisse $x = 0$ et $x = a$ (fig. 4) et est décrite par :

$$V(x) = 0 \quad \text{pour } x < 0$$

$$V(x) = V_0 \quad \text{pour } 0 \leq x \leq a$$

$$V(x) = 0 \quad \text{pour } x > a$$

a est appelée l'épaisseur de la barrière

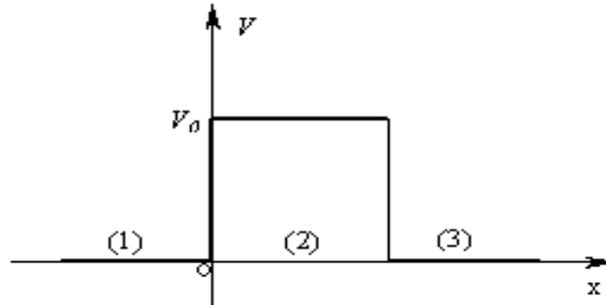


Figure II-6 : Barriere carrée de potentiel

II.4.1. Cas ou $E < V_0$: Effet Tunnel

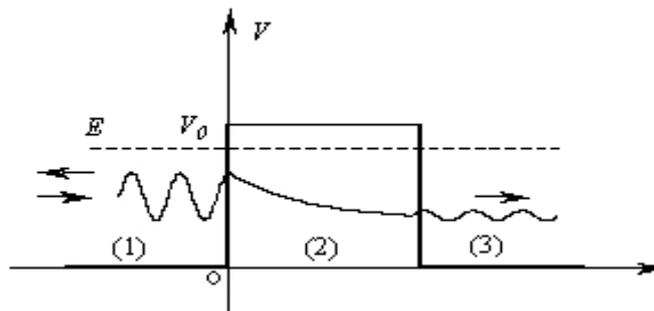


Figure II-7 : Barriere carrée de potentiel ($E < V_0$)

La barrière de potentiel est infranchissable pour la particule classique qui est toujours réfléchiée dans la région (1). En écrivant l'équation de Schrödinger dans les trois régions (1), (2) et (3) on montre facilement que les fonctions d'onde de la particule dans ces régions s'écrivent :

$$\varphi_1(x) = A_1 e^{(ikx)} + A_1' e^{-ikx} \tag{II.25}$$

$$\varphi_2(x) = A_2 e^{(\rho x)} + A_2' e^{-\rho x} \tag{II.26}$$

$$\varphi_3(x) = A_3' e^{-ikx} \tag{II.27}$$

Les conditions de continuité en $x = 0$ et $x = a$ donnent, après un calcul laborieux mais non difficile à mener, les expressions suivantes des coefficients de réflexion et de transmission R et T :

$$R = \left| \frac{A_1'}{A_1} \right|^2 \tag{II.28}$$

et

$$T = \left| \frac{A_3'}{A_1} \right|^2 \tag{II.29}$$

II.4.2. Cas ou $E > V_0$: Transfert résonnant

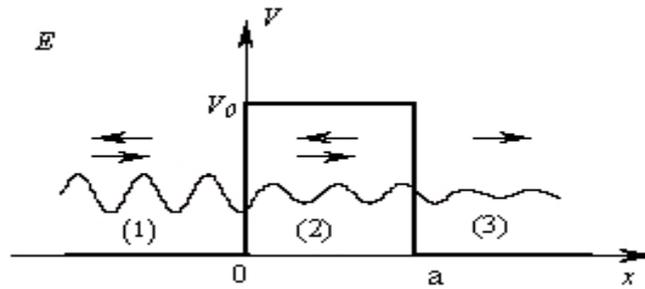


Figure II-8: Barrière carrée de potentiel ($E > V_0$)

Dans ce cas, on a toujours en mécanique classique une transmission de la particule avec un ralentissement dans la région centrale. Qu'antiquement on obtient les fonctions d'onde suivantes :

$$\varphi_1(x) = A_1 e^{(ikx)} + A_1' e^{-ikx} \quad (\text{II.30})$$

$$\varphi_2(x) = B_2 e^{(ikx)} + B_2' e^{-ikx} \quad (\text{II.31})$$

$$\varphi_3(x) = A_3 e^{(ikx)} + A_3' e^{-ikx} \quad (\text{II.32})$$

A_3 sera bien sur nul car la réflexion à l'infini est impossible [10].

II.5. Puits de potentiel

II.5.1. Puits de potentiel fini

La particule est en mouvement dans un potentiel $V(x)$ tel que $V(x)$ est nul sur le segment $[a, -a]$ et $V(x) = V_0$ en dehors de ce segment.

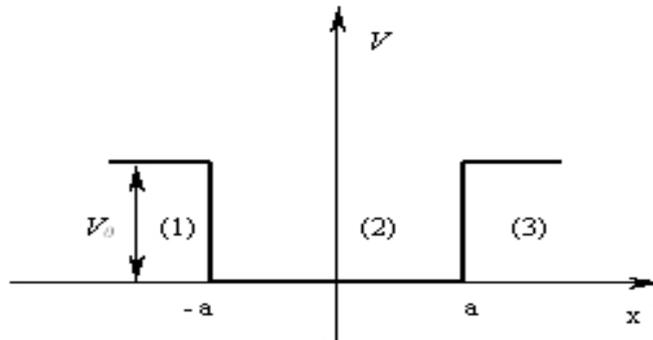


Figure II-9: Puits carre de potentiel

C'est à ce confinement qu'on va s'intéresser en mécanique quantique en écrivant l'équation de Schrödinger dans les trois régions (1), (2) et (3) où agit le potentiel :

A l'extérieur du puits :

$|x| > a$ L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \rho^2\psi = 0 \tag{II.33}$$

avec

$$\rho^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V)$$

et ses solutions sont :

$$\psi_1(x) = B_1 e^{(\rho x)} + B_1' e^{-\rho x} \tag{II.34}$$

$$\psi_2(x) = B_2 e^{(\rho x)} + B_2' e^{-\rho x} \tag{II.35}$$

II.5.1.1.A l'intérieur du puits : $|x| < a$

L'équation de Schrödinger est :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + K^2\psi = 0 \tag{II.36}$$

avec

$$K^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$$

La solution générale de cette équation est donc de la forme :

$$\psi_2(x) = A_1 e^{(ikx)} + A_1' e^{-ikx} \tag{II.37}$$

II.5.1.2. Puits de Potentiel infini

Si l'énergie potentielle V_0 caractérisant la profondeur du puits devient infiniment grande devant l'énergie E de la particule, on obtient un puits de potentiel infini. Classiquement la particule ne peut qu'osciller entre les deux parois du puits. Quantiquement la fonction d'onde de la particule doit être nulle à l'extérieur du puits ($\psi_1 = \psi_3 = 0$) et continue en $x = \pm a$ [10].

Les fonctions d'onde de la particule sont donc :

$$\Phi^P(x) = A \cos kx \quad (\text{II.38})$$

$$\text{et} \quad \Phi^I(x) = B \sin kx \quad (\text{II.39})$$

II.6. Molécules d'un gaz dans une enceinte fermée

Un gaz est constitué de molécules qui sont animées en permanence d'une vitesse de déplacement relativement élevée, de l'ordre de 500 ms^{-1} à la température ambiante. Pour un gaz parfait, on considère que les molécules n'interagissent pas avec leurs voisines et on peut donc déterminer séparément l'énergie cinétique de chaque molécule.

Considérons une molécule placée dans une enceinte parallélépipédique de côtés a , b , c (figure II-10). Supposons que son énergie soit uniquement cinétique et qu'elle ne soit soumise à aucun champ à l'intérieur de l'enceinte. Lorsque la molécule s'approche d'une paroi de l'enceinte, les interactions des atomes constituant cette paroi repoussent la molécule qui « Rebondit » sur la paroi. Il existe donc un potentiel $V(x, y, z)$ qui augmente très brusquement au voisinage de la paroi [5].

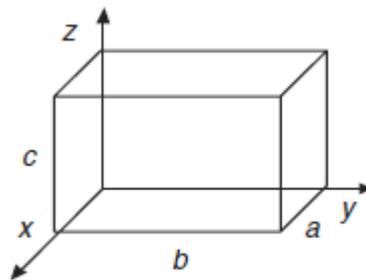


Figure II-10

On peut schématiser ce potentiel sur chacun des axes ; considérons, par exemple, l'axe des x où le potentiel devient brusquement très grand en $x = 0$ et $x = a$ alors qu'il est nul dans l'intervalle $[0, a]$ (Figure II-11). On dit que la molécule est confinée entre deux murs de potentiel ; ce potentiel ayant une valeur très élevée, on peut considérer que les murs de potentiel sont infiniment élevés [5].

Cherchons les états quantiques stationnaires de la molécule dans l'intervalle $[0, a]$. Son équation de Schrödinger indépendante du temps est :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (\text{II.40})$$

Où m est la masse de la molécule ; l'énergie potentielle, étant supposée nulle dans $[0, a]$, ne figure donc pas dans l'équation. Puisque la molécule est confinée à l'intérieur du récipient, sa fonction d'onde est nulle à l'extérieur. Ainsi la détermination de $\psi(x, y, z)$ et E se ramène à la résolution de l'équation d'onde (II.40) dans un domaine intérieur à l'enceinte, avec les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} \psi(0, y, z) = \psi(a, y, z) = 0 \quad ; \quad \psi(x, 0, z) = \psi(x, b, z) = 0 \quad (\text{II.41}) \\ \psi(x, y, 0) = \psi(x, y, c) = 0 \end{aligned}$$

II.6.1. Méthode de séparation des variables

L'Hamiltonien H qui figure dans l'équation (II.40) se décompose sous la forme de trois termes indépendants : $H = H_x + H_y + H_z$; on peut donc chercher des solutions sous la forme :

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (\text{II.42})$$

Portant cette dernière expression dans l'équation de Schrödinger (II.40), on obtient :

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E \quad (\text{II.43})$$

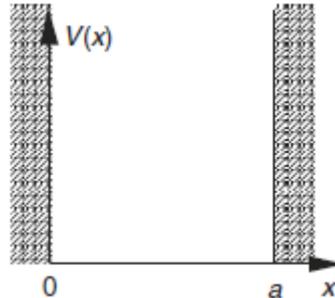


Figure II-11

Chaque terme figurant dans le membre gauche de (II.43) ne dépend que d'une seule variable indépendante. Pour que leur somme soit une constante, chaque terme doit lui-même être égal à une constante, d'où :

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E_x \quad ; \quad \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E_y \quad ; \quad \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E_z \quad (\text{II.45})$$

avec : $E = E_x + E_y + E_z$. L'équation aux dérivées partielles (II.40) est ainsi scindée en trois équations différentielles à une seule variable. C'est la méthode de séparation des variables [5].

II.6.2. Équation à une variable

Les trois équations (II.45) sont analogues et ont pour solution des sinus ou des cosinus. Les conditions aux limites (II.41) imposent les solutions :

$$X_n(x) = N \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (\text{II.46})$$

Où n est la suite des nombres entiers relatifs et N un coefficient de normalisation qu'on détermine en écrivant :

$$\int_0^a |X_n(x)|^2 dx = |N|^2 \frac{a}{2} = 1 \quad (\text{II.47})$$

Puisque la fonction d'onde est définie à une constante de phase près, on peut choisir la valeur positive de N , d'où :

$$X_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (\text{II.48})$$

Les nombres n et $-n$ correspondent à un même état quantique, selon la remarque précédente. De plus, la valeur $n = 0$ est à exclure car elle conduit à la solution triviale $X_0 = 0$. Reportant $X_n(x)$ dans l'équation différentielle, on obtient les valeurs de l'énergie :

$$E_{x,n} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 \quad (\text{II.49})$$

On obtient une suite discrète de valeurs de l'énergie, caractérisées chacune par un nombre quantique n , avec $n = 1, 2, 3, \dots$. À chaque valeur de $E_{x,n}$ correspond une seule fonction propre [5].

II.6.3. Fonctions d'onde et niveaux d'énergie d'une molécule

Les fonctions d'onde de la forme (II.42) sont obtenues en multipliant entre elles les solutions (II.48) avec celles analogues en y et z , soient :

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = \left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2} \sin \frac{n_1 \pi x}{a} \sin \frac{n_2 \pi y}{b} \sin \frac{n_3 \pi z}{c} \quad (\text{II.50})$$

Avec $n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots$. Ces trois nombres quantiques caractérisent un état d'énergie cinétique de la molécule. Les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) \quad (\text{II.51})$$

Pour a, b, c tels que les rapports $a : b : c$ soient des nombres irrationnels, à chaque niveau d'énergie correspond une seule fonction d'onde. Par contre, si l'on considère, par exemple, une enceinte cubique, telle que $a = b = c$, à certains niveaux correspondent alors plusieurs fonctions d'onde. Ainsi, les trois fonctions d'onde $\psi_{112}, \psi_{121}, \psi_{211}$ ont le même niveau d'énergie. On dit que le niveau d'énergie est dégénéré [5].

Chapitre III

*Modélisation d'un système
quantique*

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous essayerons de voir l'influence du nombre quantique principal n , et la dimension de notre système quantique sur l'énergie totale du système E puis sur la fonction d'onde $\Psi(x)$.

Partie A : Evolution de l'énergie totale du système E

III.2. Influence du nombre quantique n , sur l'énergie totale du système

Pour mieux voir l'influence de certains paramètres (le nombre quantique principal n , et la dimension du système L) sur l'énergie totale du système nous avons choisi le modèle des électrons libres dans une boîte cubique. Dans cette étude nous avons utilisé le Fortran 77 comme langage de programmation. Comme nous avons vu précédemment dans le deuxième chapitre, l'énergie totale du système est en fonction des nombres quantiques principaux qui sont n_1 , n_2 et n_3 .

Cette dernière est donnée par :

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (\text{III.1})$$

Pour une seule direction x , on a :

$$E_{x,n} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 \quad (\text{III.2})$$

avec:

n_1, n_2 et n_3 sont les nombres quantiques principaux.

m est la masse de la particule.

La figure ci-dessous (Figure III-2) représente la variation de l'énergie totale de notre système quantique en fonction de nombre quantique principale n à partir de cette courbe on observe que l'énergie du système est augmenté suite à l'augmentation du nombre quantique n .

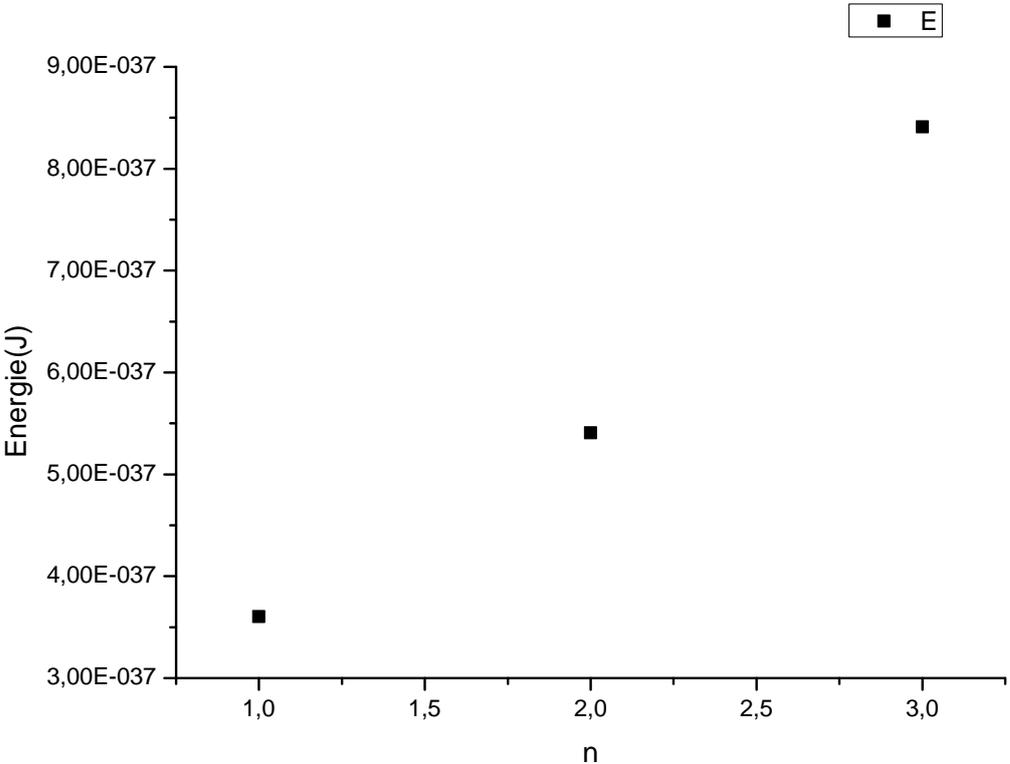


Figure III-1 : Influence du nombre quantique n, sur l'énergie totale du système

III.3. Influence de la taille du système, a sur l'énergie totale du système

La figure ci-dessous (Fig. III-3) représente la variation de l'énergie totale du système en fonction de la dimension de ce dernier. Cette variation a été étudiée pour différentes valeurs du nombre quantique principal n . A partir de ces courbes on observe que l'énergie est diminuée au fur et à mesure que la dimension du système est augmentée.

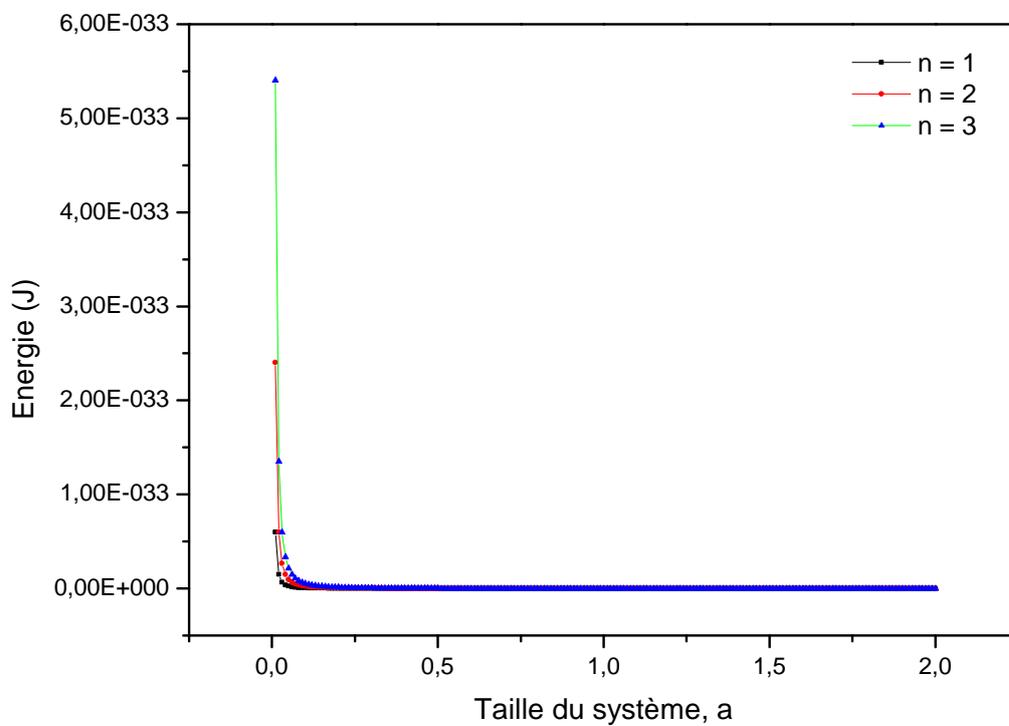


Figure III-2 : Influence de la taille du système, a sur l'énergie totale du système

Partie B : Evolution de la fonction d'onde $\Psi(x)$

La fonction d'onde $\Psi(x)$ qui explique le comportement de la particule suivant l'axe des x , est en fonction du nombre quantique n , et en fonction de la taille du système quantique a , cette dernière est donnée par :

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} \quad (\text{III.3})$$

III.4. Influence du nombre quantique n , sur la fonction d'onde $\Psi(x)$

La figure ci-dessous (Fig. III-4) représente l'évolution de la fonction d'onde $\Psi(x)$ en fonction du nombre quantique principal n , les deux états d'énergie fondamentale et excitée sont respectivement représentées par les deux nombres quantique $n_1 = 1$ et $n_2 = 2$.

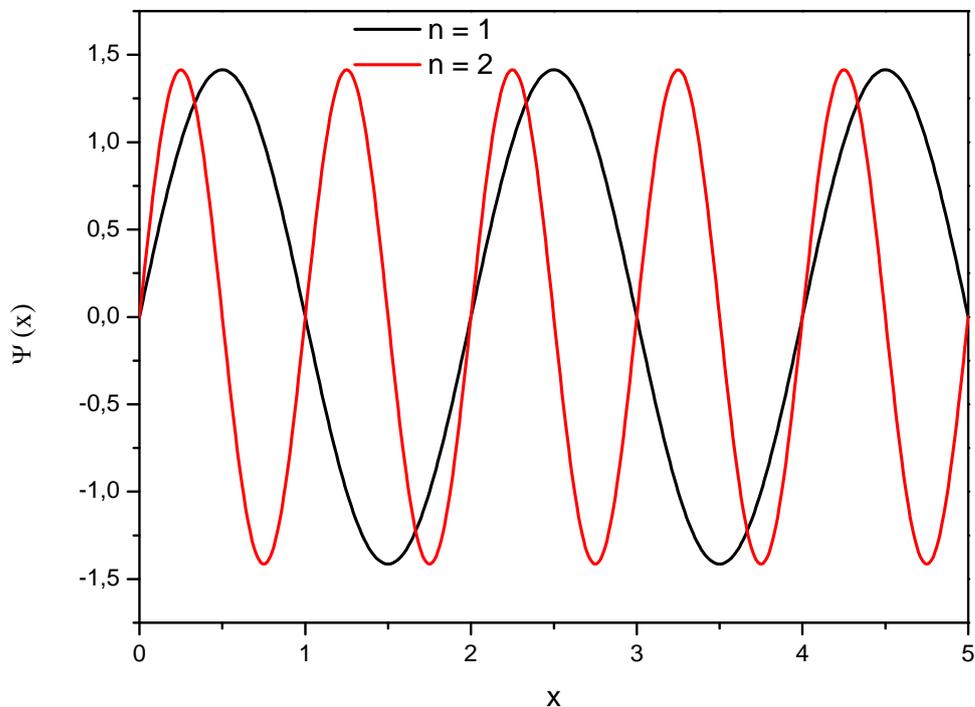


Figure III-3 : Influence de la taille du système a , sur la fonction d'onde $\Psi(x)$; pour $a=1$

III.5. Influence de la taille du système a , sur la fonction d'onde $\Psi(x)$; pour $n=1$

La figure ci-dessous (Fig. III-5) représente la variation de la fonction d'onde $\Psi(x)$ en fonction de la taille de notre système quantique a ; pour cette raison nous avons choisi trois valeurs de cette taille ($a_1=1$, $a_2=2$ et $a_3=3$).

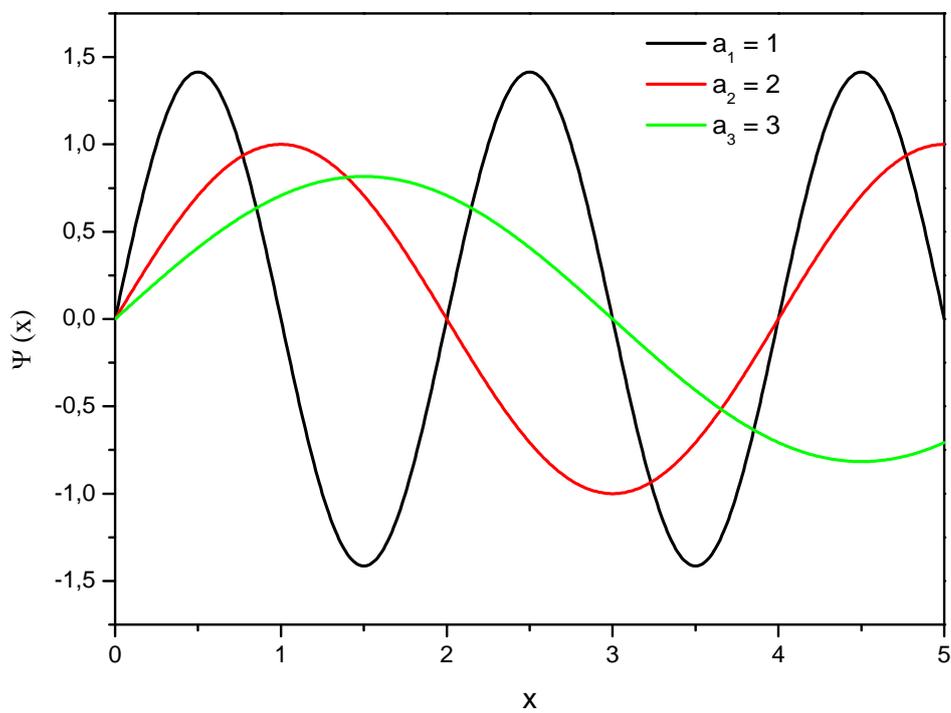


Figure III-4 : Influence de la taille du système a , sur la fonction d'onde $\Psi(x)$; pour $n=1$

III.6. Influence de la taille du système a , sur la fonction d'onde $\Psi(x)$; pour $n=2$

La figure ci-dessous (Fig. III-6) représente la variation de la fonction d'onde $\Psi(x)$ en fonction de la taille de notre système quantique a ; pour cette raison nous avons choisi trois valeurs de cette taille ($a_1=1$, $a_2=2$ et $a_3=3$).

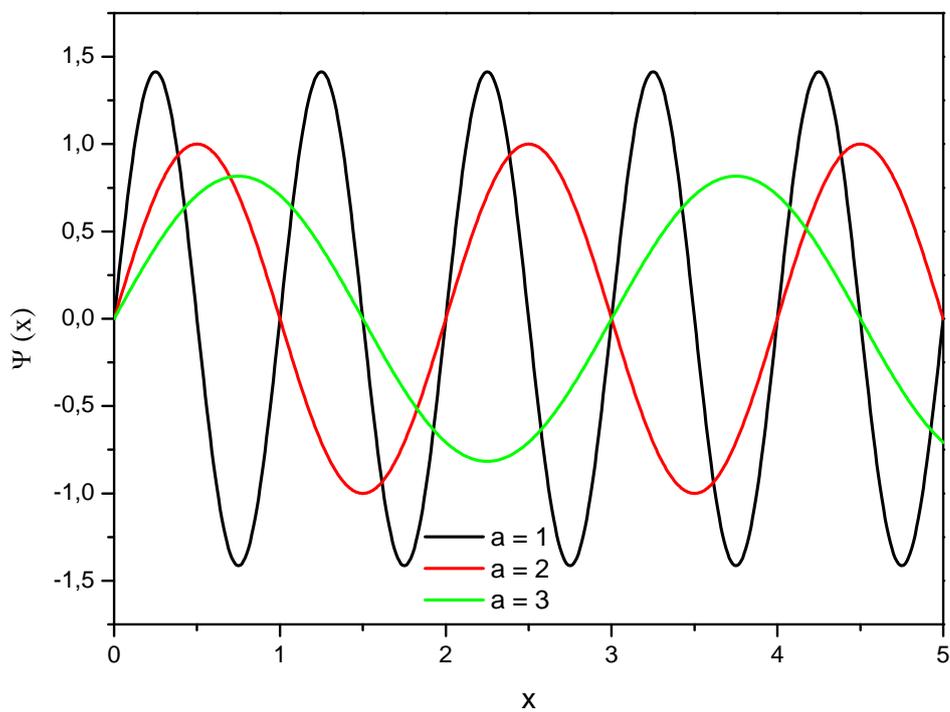


Figure III-5 : Influence de la taille du système a , sur la fonction d'onde $\Psi(x)$; pour $n=2$

Conclusion

générale

Conclusions générales

Le sujet de ce mémoire s'articule sur l'approche théorique de l'évolution de la fonction d'onde et l'énergie totale d'un système quantique.

Dans ce travail nous avons compris bien comment résoudre l'équation de Schrödinger pour une seule direction en utilisant la méthode de séparation des variables.

L'influence du nombre quantique n , et de la dimension du système quantique a , a été étudié ici et testé à l'aide d'un langage de programmation qui est le FORTRAN 77.

Cette modélisation nous a permis de tirer les points suivants :

- L'énergie du système est augmentée suite à l'augmentation du nombre quantique n .
- L'énergie est diminuée au fur et à mesure que la dimension du système est augmentée.
- L'amplitude de la fonction d'onde ne change pas avec l'augmentation du nombre quantique n , mais la période va diminuer suite à l'augmentation de ce paramètre.
- La période de la fonction d'onde augmente et l'amplitude diminue avec l'augmentation de la taille du système quantique.

Référence bibliographique

Référence

- [1] J. HLADIK et M. CHRYSOS. Introduction à la mécanique quantique. Cours et exercices corrigés. Dunod (2000).
- [2] L. DE BROGLIE. Recherches sur la théorie des quanta. Thèse soutenue à Paris, en Sorbonne, le 25 novembre 1924.
- [3] L. DE BROGLIE. Correspondance avec J. HLADIK du 28 avril 1972.
- [4] E. SCHRÖDINGER. Annalen der Physik (4), vol. 79 (1926).
- [5] M. BORN. Zeitschr. Phys., 37, 863 (1926).
- [6] jean-louis rivail ,éléments de chimie quantiques a l'usage des chimistes ,EDP sciences /CNRS Édition ,1999.
- [7] D. Liotta, Advances in Molecular Modeling, 1, JAI Press, Greenwich, (1988).
- [8] H. Dugas, Principes de base en modélisation moléculaire, Aspects théoriques et pratiques,
- [9]. M. BORN. Zeitschr. Phys., 37, 863 (1926).
- [10]. Griffiths, David J. (2004). Introduction to Quantum Méchais (2nd ed.). Prentice Hall.

Résumé :

Le présent travail a été réalisé au sein du Département de Chimie, Faculté des Sciences de la Matière à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret. La mécanique quantique est la branche de la physique qui étudie et décrit les phénomènes fondamentaux à l'œuvre dans les systèmes physiques, plus particulièrement à l'échelle atomique et subatomique. L'objectif de ce travail consiste à étudier théoriquement l'évolution de la fonction d'onde et l'énergie totale d'un système quantique. Dans notre cas nous avons choisi le modèle des électrons libres dans une boîte cubique.

Mots clés : Fonction d'onde ; Equation de Schrödinger ; système quantique ; particules subatomiques

خلاصة القول :

تم تنفيذ العمل الحالي في قسم الكيمياء ، كلية علوم المواد بجامعة ابن خلدون في تيارت. ميكانيك الكم هي فرع من الفيزياء التي تدرس وتصف الظواهر الأساسية في العمل في النظم الفيزيائية ، وخاصة في النطاقين الذري ودون الذري. الهدف من هذا العمل هو دراسة نظريًا لتطور وظيفة الموجة والطاقة الكلية لنظام الكم. في حالتنا ، اخترنا نموذج الإلكترونات الحرة في صندوق مكعب.

الكلمات المفتاحية: وظيفة الموجة ؛ معادلة شرودنجر نظام الكم؛ الجسيمات دون الذرية

Abstract:

The present work was carried out within the Department of Chemistry, Faculty of Matter Sciences at Ibn Khaldoun University of Tiaret. Quantum mechanics is the branch of physics that studies and describes the fundamental phenomena at work in physical systems, especially at the atomic and subatomic scales. The objective of this work is to study theoretically the evolution of the wave function and the total energy of a quantum system. In our case we have chosen the model of free electrons in a cubic box.

Key words: Wave function; Schrödinger equation; quantum system; subatomic particles