

Par Gilbert Gastebois

$$h = 6,626\ 070\ 15 \times 10^{-34} \text{ J.s} \quad \hbar = h/(2\pi)$$

$$m_e = 9,109\ 383\ 702\ 672\ 53 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$q_e = 1,602\ 176\ 634 \times 10^{-19} \text{ C}$$

I. Principes de la mécanique quantique

Un système se trouve dans un état qui est caractérisé par une amplitude de probabilité qui est un nombre imaginaire $A = A_0 e^{-i\alpha}$. La probabilité d'être dans cet état est alors $P = AA^*$

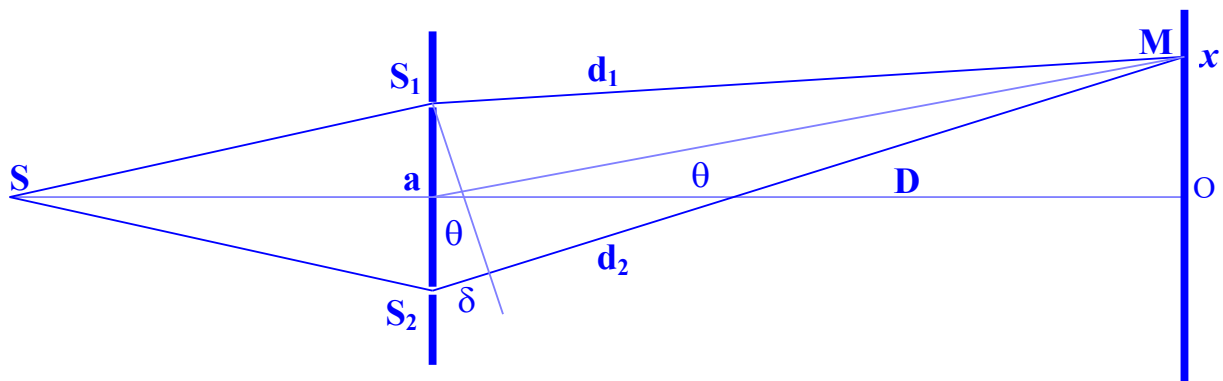
Si le système peut se trouver dans plusieurs états différents, l'amplitude de probabilité est la somme des amplitudes pour être dans les différents états, ce qui donne un effet d'interférence.

Si un système peut évoluer d'un état 1 vers un état 2 en passant par différents chemins, l'amplitude de l'état 2 sera la somme des amplitudes des différents chemins et on aura alors à nouveau un effet d'interférence. Ex : Interférences d'électrons pouvant passer par deux fentes.

Si le chemin se fait en plusieurs étapes successives, l'amplitude du chemin est le produit des amplitudes de chaque étape.

II. Interférences d'électrons à deux fentes

1. Schéma



2. Principe

Chaque électron peut atteindre M en passant soit par S_1 soit par S_2 . Chaque chemin correspond à une amplitude de probabilité. L'amplitude totale est la somme des amplitudes de chaque chemin. La probabilité d'arrivée en M est le carré de l'amplitude totale.

L'électron va de S à S_1 (ou S_2) : amplitude $\langle S, S_1 \rangle$, puis de S_1 à M : amplitude $\langle S_1, M \rangle$.

L'amplitude sur le parcours est le produit des amplitudes :

$$\langle S, S_1, M \rangle = \langle S, S_1 \rangle \langle S_1, M \rangle$$

$$\langle S, S_1 \rangle = A_{01} e^{-i k S S_1} \quad \text{et} \quad \langle S_1, M \rangle = A_{12} e^{-i k S_1 M} \quad \text{donc}$$

$$\langle S, S_1, M \rangle = A_{01} A_{12} (e^{-i k S S_1} e^{-i k S_1 M}) = A_0 e^{-i k (S S_1 + S_1 M)}$$

$$\text{de même } \langle S, S_2, M \rangle = A_{02} A_{22} (e^{-i k S S_2} e^{-i k S_2 M}) \simeq A_0 e^{-i k (S S_2 + S_2 M)}$$

Amplitude totale

$$A_p = \langle S, S_1, M \rangle + \langle S, S_2, M \rangle = A_0 (e^{-i k (SS_1 + S_1 M)} + e^{-i k (SS_2 + S_2 M)}) = A_0 (e^{-i k d_1} + e^{-i k d_2})$$

Le nombre d'onde $k = 2\pi p/h$ (formule de De Broglie) $p = m_e v$ (Quantité de mouvement)

h est la constante de Planck

$$k = 2\pi p/h = 2\pi m_e v/h$$

$$\text{Sachant que } e^{ib} + e^{ic} = e^{i(b/2+c/2+b/2-c/2)} + e^{i(b/2+c/2-(b/2-c/2))} = e^{i(b/2+c/2)} e^{i(b/2-c/2)} + e^{i(b/2+c/2)} e^{-i(b/2-c/2)}$$

$$e^{ib} + e^{ic} = e^{i(b/2+c/2)} (e^{i(b/2-c/2)} + e^{-i(b/2-c/2)}) = 2 e^{i(b/2+c/2)} \cos(b/2 - c/2)$$

$$\text{alors } A_p = 2 A_0 \cos(k(d_2 - d_1)/2) \exp(-i k(d_2+d_1)/2)$$

$$d_2 - d_1 = \delta = a \sin \theta = a x/D \quad (\theta \text{ petit donc } \sin \theta = \tan \theta)$$

$$A_p = 2 A_0 \cos(k\delta/2) \exp(-i k(d_2+d_1)/2)$$

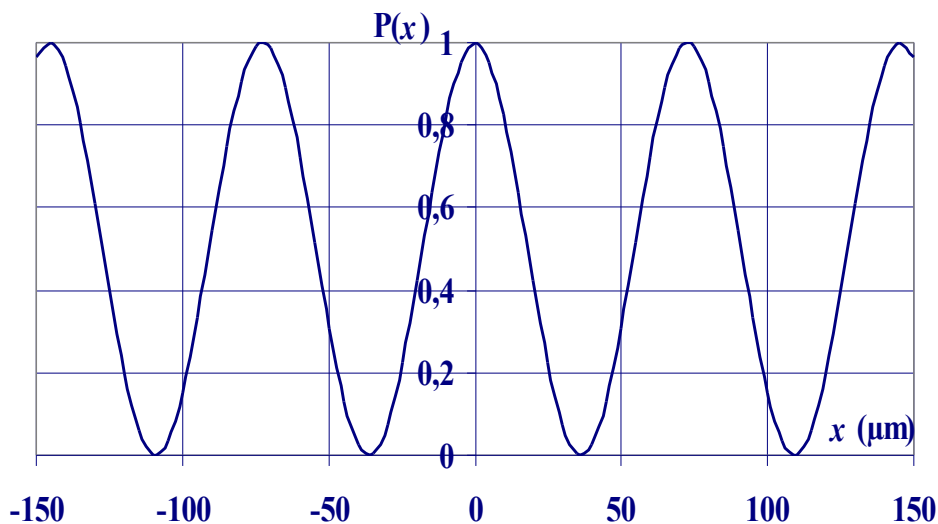
$$A_p = 2 A_0 \cos(k a x/(2D)) \exp(-i k(d_2+d_1)/2) = A \exp(-i k(d_2+d_1)/2)$$

$$A = 2 A_0 \cos(k a x/(2D)) \quad k = 2\pi m_e v/h$$

Probabilité d'arrivée en M :

$$P(x) = A_p A_p^* = A^2 = 4 A_0^2 \cos^2(k a x/(2D)) = 4 A_0^2 \cos^2(\pi m_e v a x/(Dh))$$

(Il y a des interférences)



$$m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$v = 1 \cdot 10^7 \text{ m/s}$$

$$a = 0,1 \text{ } \mu\text{m}$$

$$D = 10 \text{ cm}$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

3. Interfrange

L'interfrange i est la distance entre deux maximums (ou deux minimums)

$$I = I_{\max} \text{ si } \cos^2(\pi m_e v a x/(Dh)) = 1 \text{ donc si } \pi m_e v a x/(Dh) = n \pi$$

$$m_e v a x/(Dh) = n \Rightarrow x = n h D/(m_e v a) \text{ donc la distance entre deux maximums est}$$

$$i = h D/(m_e v a)$$

Ex : $D = 10 \text{ cm}$, $a = 0,1 \text{ } \mu\text{m}$ et $v = 1 \cdot 10^7 \text{ m/s}$ (tension accélératrice de 300 V)

On obtient $i = 73 \text{ } \mu\text{m}$

4. Cas où les électrons sont détectés à leur passage par une fente

Si un électron est détecté au passage en S_1 , l'événement le faisant passer de S à M est unique et l'amplitude $\langle S, S_1, M \rangle$ vaut $\langle S, S_1 \rangle \langle S_1, M \rangle$

$$\langle S, S_1, M \rangle = A_0 (e^{-ikSS_1} e^{-ikS_1M}) = A_0 e^{-ik(SS_1 + S_1M)}$$

$$P_1 = \langle S, S_1, M \rangle \langle S, S_1, M \rangle^* = A_0^2$$

Si un électron est détecté au passage en S_2 , l'événement le faisant passer de S à M est unique et l'amplitude $\langle S, S_2, M \rangle$ vaut $\langle S, S_2 \rangle \langle S_2, M \rangle$

$$\langle S, S_2, M \rangle = A_0 (e^{-ikSS_2} e^{-ikS_2M}) = A_0 e^{-ik(SS_2 + S_2M)}$$

$$P_2 = \langle S, S_2, M \rangle \langle S, S_2, M \rangle^* = A_0^2$$

Probabilité d'arrivée en M : $P(x) = P_1 + P_2 = 2 A_0^2$ (Il n'y a plus d'interférences)

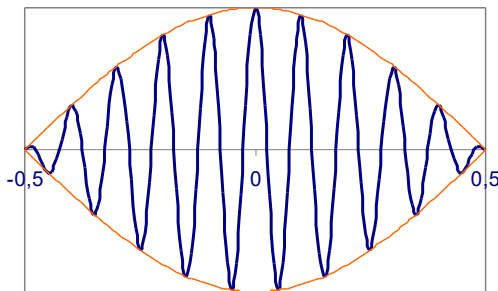
Si la probabilité de détection est q , on aura

$$P(x) = 2q A_0^2 + 4(1-q) A_0^2 \cos^2(\pi m_e v a x / (Dh))$$

III . Le principe d'incertitude

Un électron est associé à une amplitude de probabilité qui se comporte comme une onde. Si un électron se trouve localisé dans un espace Δx , l'onde doit être constituée de la somme d'ondes de k_x variant continûment dans un intervalle $\Delta k_x = 2\pi/\Delta x$

Ces ondes interfèrent pour donner zéro partout sauf dans l'intervalle $\Delta x = 2\pi/\Delta k_x$



Interférences d'ondes dont les valeurs de k varient continûment dans un intervalle

$$\Delta k_x = 2\pi$$

$$\text{On obtient } \Delta x = 1$$

$$\text{On a bien : } \Delta x \Delta k_x = 2\pi$$

$$k_x = 2\pi p_x/h \quad \text{donc } \Delta k_x = 2\pi \Delta p_x/h$$

$$\Delta x \Delta k_x = 2\pi \Delta x \Delta p_x/h = 2\pi \quad \text{donc } \Delta x \Delta p_x = h$$

Principe d'incertitude : On ne peut pas connaître en même temps, la position et la vitesse d'un électron avec une précision infinie :

$$\Delta x \Delta p_x \geq h$$

Remarque : On voit parfois $\Delta x \Delta p_x > h$ ($\hbar = h/(2\pi)$) voire parfois $\Delta x \Delta p_x > \hbar/2$. Tout cela est une question de goût... Le principe d'incertitude est de toutes façons quelque chose d'approximatif, alors h ou \hbar ou même $\hbar/2$, ce n'est pas essentiel. C'est l'idée que $\Delta x \Delta p_x$ ne peut pas être nul qui est important.

IV . Bosons et Fermions

1. Définition

On prend 2 particules identiques A et B pouvant se trouver dans deux états 1 et 2 identiques.

On a deux possibilités (A en 1 et B en 2 ou A en 2 et B en 1). Ces deux possibilités donnent le même état puisque rien ne les différencie. Les deux amplitudes de probabilités correspondantes ne peuvent différer que par une phase. $A_2 = A_1 e^{i\varphi}$.

A_2 correspond à l'échange des deux particules. Si on échange à nouveau les deux particules, on retombe sur le premier cas donc

$A_2 = A_1$ ou $A_2 = -A_1$ ($A_2^2 = A_1^2$ dans les deux cas) ce qui correspond à $\varphi = 0$ ou π

L'amplitude totale correspondant à cet état sera la somme des amplitudes correspondant aux deux possibilités indiscernables donc $A = A_1 + A_2$.

Si $\varphi = \pi$, $A = 0$ donc on ne peut pas avoir les deux particules A et B identiques dans le même état.

Ces particules sont des fermions. On ne peut pas en trouver deux dans le même état (même spin, même énergie et même position)

Si $\varphi = 0$, $A = 2A_1$ et $P = 4A_1^2$ ce qui est le double de la probabilité de trouver deux particules différentes dans le même état.

Ces particules sont des bosons. Elles ont tendance à se rassembler dans le même état.

2. Les fermions

Les fermions sont les particules de spin demi-entier, ce sont les particules de "matière", les leptons (électron, muon et tau) et les hadrons (particules constituées de trois des six quarks). Les fermions ne pouvant se placer dans le même état, on a un principe d'exclusion (Principe de Pauli).

Par exemple, dans un atome, les électrons ne peuvent être plus de deux (de spin inverse)

dans le même niveau d'énergie, un troisième serait dans le même état que l'un des deux autres et c'est exclus. C'est la raison pour laquelle tous les électrons d'un atome ne se rassemblent pas au plus près du noyau dans le niveau d'énergie le plus bas, mais se répartissent dans différents niveaux 1s, 2s, 2p, etc.

3. Les bosons

Les bosons sont les particules de spin entier, ce sont les particules d'interaction, les photons, les gravitons, les mésons, les gluons et les particules formées d'un nombre pair de fermions comme les mésons (deux quarks) ou les atomes ayant un nombre pair de protons et de neutrons comme le noyau d'Hélium 4 (L'Hélium 3 est un fermion).

Par exemple, la superfluidité de l'Hélium 4 est une conséquence de la tendance qu'ont les atomes à se regrouper tous dans le même état d'énergie minimale à basse température. Ils adoptent alors un comportement collectif qui explique la disparition du frottement car il devient très difficile de modifier l'énergie d'un atome par interaction avec la surface du récipient.

La supraconductivité des métaux s'explique par l'association à basse température des électrons par paires. Ces paires se comportent alors comme des bosons qui se regroupent dans le même état d'énergie minimale. Ils adoptent alors un comportement collectif qui explique la disparition de la résistance du métal car il devient très difficile de modifier l'énergie d'un électron par interaction avec les atomes du métal.

Remarque : L'Hélium 3 qui est un fermion, n'a pas de comportement superfluide sauf à ultra-basse température où les atomes se groupent par paires qui se comportent alors comme des bosons. C'est un phénomène voisin de celui qui explique la supraconductivité des métaux.

Si on a 2 bosons à placer dans le même état, l'amplitude sera

$$A = \langle A_1, B_2 \rangle + \langle B_2, A_1 \rangle = 2a \quad (a \text{ amplitude commune aux deux possibilités})$$

$$\text{et } P = A^2 = 4a^2$$

Si on a n bosons à placer dans le même état, il y a n! (factorielle n) façons de le faire (par exemple avec 3 bosons, il y a 6 (3!) manières de placer les 3 bosons). l'amplitude A sera donc la somme des différentes amplitudes. $A = n!a$ et $P(\text{bosons}) = n!^2 a^2$.

Si les particules étaient différentes on aurait $P = n! a^2$ (On a n! façons de placer les particules)

$P(\text{bosons}) = n! P(\text{différentes})$. La probabilité pour des bosons de se placer dans le même état est très très supérieure à celle de particules différentes.

Si n bosons sont déjà dans le même état, la probabilité d'en placer un autre sera

$$P(n+1 \text{ bosons}) = (n+1)! P(\text{différentes}) = (n+1) n! P(\text{différentes})$$

$$P(n+1 \text{ bosons}) = (n+1)! P(\text{différentes}) = (n+1) P(n \text{ bosons})$$

La probabilité d'ajouter un boson dans un état où il y a déjà n bosons identiques est n+1 fois plus grande que s'il n'y avait pas de boson déjà présent.

Les bosons ont donc une très forte tendance à se regrouper dans le même état et cet effet s'amplifie au fur et à mesure que davantage de bosons sont présents.

Cette propriété explique l'émission du corps noir ou le Laser

V. La matrice Hamiltonienne

1. Évolution des amplitudes avec le temps

Soit $C_k(t)$ l'amplitude de probabilité d'un état k. L'évolution de cette amplitude est donnée par :

$$i\hbar \frac{dC_k(t)}{dt} = \sum_j H_{kj} C_j(t) \quad \hbar = h/2\pi, \quad i \text{ est la racine de } -1 \text{ et les } H_{kj} \text{ sont les éléments de la matrice hamiltonienne.}$$

2. Système à deux états

On peut prendre l'exemple de la molécule d'ammoniac NH_3 qui est constituée d'un atome d'azote placé au dessus ou au dessous du plan des trois atomes d'hydrogène.

L'atome d'azote a une amplitude A pour basculer entre ces deux positions au dessus et au dessous.

Les deux états ont la même énergie E_0 .

$$\text{La matrice } H \text{ est alors : } \begin{matrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{matrix}$$

On a alors :

$$i\hbar \frac{dC_1}{dt} = E_0 C_1 - A C_2$$

$$i\hbar \frac{dC_2}{dt} = -A C_1 + E_0 C_2$$

On cherche une solution d'énergie définie pour laquelle on a $C_i = a_i e^{-i\omega t}$

$$E = \hbar \omega \quad \text{donc } C_i = a_i e^{-i E/\hbar t}$$

$$\text{On a alors } E a_1 = E_0 a_1 - A a_2$$

$$E a_2 = -A a_1 + E_0 a_2$$

$$0 = (E_0 - E) a_1 - A a_2$$

$$0 = -A a_1 + (E_0 - E) a_2$$

On a une solution si $(E_0 - E)^2 - A^2 = 0$ donc $E_0 - E = A$ ou $E_0 - E = -A$

$$E = E_0 - A \quad \text{ou} \quad E = E_0 + A$$

La molécule possède deux états d'énergie propres séparées de $2A = 10^{-4}$ eV.

Une onde de fréquence $\nu = 2A/h$ permet d'obtenir une transition entre les deux états de l'ammoniac, ce qui a permis d'obtenir un Maser à ammoniac à la base d'une horloge très précise de fréquence 24 GHz.

$$\text{Si } E = E_0 - A, \text{ on a } 0 = A a_1 - A a_2 \quad \text{donc } a_1 = a_2$$

$$\text{Si } E = E_0 + A, \text{ on a } 0 = -A a_1 - A a_2 \quad \text{donc } a_1 = -a_2$$

$$C_1 = a e^{i(E_0-A)/\hbar t} + b e^{i(E_0+A)/\hbar t}$$

$$C_2 = a e^{i(E_0-A)/\hbar t} - b e^{i(E_0+A)/\hbar t}$$

$$A t = 0, C_1 = 1 \text{ et } C_2 = 0 \quad \text{donc } a + b = 1 \text{ et } a - b = 0 \quad a = 1/2 \text{ et } b = 1/2$$

$$C_1 = 1/2 e^{i(E_0+A)/\hbar t} + 1/2 e^{i(E_0-A)/\hbar t} = 1/2 e^{iE_0/\hbar t} (e^{iA/\hbar t} + e^{-iA/\hbar t}) = e^{iE_0/\hbar t} \cos(A/\hbar t)$$

$$C_2 = 1/2 e^{i(E_0+A)/\hbar t} - 1/2 e^{i(E_0-A)/\hbar t} = 1/2 e^{iE_0/\hbar t} (e^{iA/\hbar t} - e^{-iA/\hbar t}) = i e^{iE_0/\hbar t} \sin(A/\hbar t)$$

$$P_1 = C_1 C_1^* = \cos^2(A/\hbar t)$$

$$P_2 = C_2 C_2^* = \sin^2(A/\hbar t)$$

Les probabilités de présence de l'atome d'azote au dessus et en dessous évoluent en sens inverse passant de 1 à 0, puis de 0 à 1 avec une période égale à $h/2A$. L'atome d'azote étant toujours soit au dessus soit en dessous et jamais entre les deux.

Classiquement, on dirait que l'atome d'azote oscille entre les deux positions extrêmes avec une fréquence $\nu = 2A/h = 24$ GHz.

3. États propres

Les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ précédents d'énergie E_0 , correspondant à l'azote au dessus et en dessous ne sont pas des états propres de la molécule dans le sens où si on met la molécule dans l'un de ces états, elle n'y reste pas, elle alterne entre les deux états. De plus, on a montré qu'il existe deux états d'énergie $E_0 + A$ et $E_0 - A$. Manifestement ce ne sont pas les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ qui ont la même énergie E_0 .

Prenons un état $|I\rangle$ constitué de la superposition de $|1\rangle$ et $|2\rangle$: $|I\rangle = (1/2)^{-1/2} (|1\rangle + |2\rangle)$.

En mécanique quantique, c'est son grand principe - c'est très abstrait, mais c'est ainsi – on peut "fabriquer" des états par superposition d'autres états. Le $(1/2)^{-1/2}$ est nécessaire pour avoir des probabilités ≤ 1 .

On a

$$i\hbar dC_1/dt = E_0 C_1 - A C_2$$

$$i\hbar dC_2/dt = -A C_1 + E_0 C_2$$

Si on additionne les deux équations, on obtient :

$$i\hbar d(C_1 + C_2)/dt = (E_0 - A) (C_1 + C_2)$$

$$\text{On pose } C_I = (1/2)^{-1/2} (C_1 + C_2)$$

$$i\hbar dC_I/dt = (E_0 - A) C_I \quad \text{dont la solution est } C_I = e^{-i(E_0 - A)/\hbar t}$$

La probabilité $P = C_I C_I^* = 1$ donc elle ne varie pas au cours du temps. Si la molécule est dans l'état $I >$ d'énergie $E_0 - A$, elle y reste. $I >$ est un état propre de la molécule, un état stable dans lequel la molécule peut rester.

Prenons un état $II >$ constitué de la superposition de $1 >$ et $2 >$: $II > = (1/2)^{-1/2} (1 > - 2 >)$

Si on soustrait les deux équations, on obtient :

$$i\hbar d(C_I - C_2)/dt = (E_0 + A) (C_I - C_2)$$

On pose $C_{II} = (1/2)^{-1/2} (C_I - C_2)$

$$i\hbar dC_{II}/dt = (E_0 - A) C_{II} \quad \text{dont la solution est } C_{II} = e^{-i(E_0 + A)/\hbar t}$$

La probabilité $P = C_{II} C_{II}^* = 1$ donc elle ne varie pas au cours du temps. Si la molécule est dans l'état $II >$ d'énergie $E_0 + A$, elle y reste. $II >$ est donc un autre état propre de la molécule.

La molécule a donc deux états particuliers $I >$ et $II >$ qui sont des états stables (états propres) d'énergie $E_0 - A$ et $E_0 + A$. Malheureusement, on ne peut guère les décrire physiquement comme on peut le faire pour les états $1 >$ et $2 >$. C'est l'une des difficultés de la mécanique quantique que de ne pouvoir visualiser facilement ses résultats. Il faut en accepter l'abstraction...

La molécule ne peut transiter de $I >$ à $II >$ ou de $II >$ à $I >$ que si on l'excite de l'extérieur (En lui faisant absorber ou émettre un photon par exemple comme dans le Maser à ammoniac).

Les états $1 >$ et $2 >$ ne sont pas des états propres, mais on peut les définir comme la superposition des états propres $I >$ et $II >$:

$$1 > = (1/2)^{-1/2} (I > + II >) \quad \text{et} \quad 2 > = (1/2)^{-1/2} (I > - II >)$$

Les états $1 >$ et $2 >$ sont des "mélanges" à 50% de $I >$ et $II >$.

De même les états $I >$ et $II >$ sont des "mélanges" à 50% de $1 >$ et $2 >$.

VI . L'équation de Schrödinger

1. Expression

$$i\hbar d\psi(r,t)/dt = -\hbar^2/(2m) \Delta^2\psi(r,t) + V \psi(r,t) \quad \text{Équation de Schrödinger} \quad (i = (-1)^{1/2})$$

$\psi(r,t)$ est la "fonction d'onde" (amplitude de densité de probabilité de présence) d'une particule ayant une énergie potentielle V .

$$\Delta^2\psi \text{ est le Laplacien de } \psi : (\Delta^2\psi = d^2\psi/dx^2 + d^2\psi/dy^2 + d^2\psi/dz^2) \quad (\hbar = h/(2\pi))$$

Si la particule a l'énergie définie E , on a $\psi(r,t) = \psi(r) e^{-iE/\hbar t}$ d'où :

$$i\hbar d\psi(r,t)/dt = E \psi(r) e^{-iE/\hbar t} = E \psi(r,t)$$

$$\text{on a alors, } -\hbar^2/(2m) \Delta^2\psi(r,t) + (V - E) \psi(r,t) = 0 \text{ et}$$

$$-\hbar^2/(2m) \Delta^2\psi(r) e^{-iE/\hbar t} + (V - E) \psi(r) e^{-iE/\hbar t} = 0$$

$$\Delta^2\psi(r) = -2m/\hbar^2(E - V) \psi(r)$$

2. Application à l'atome d'Hydrogène

2.1 Équation en coordonnées sphériques

Pour un électron placé à la distance r du noyau, $V = -e^2/r$ ($e^2 = q_e^2/4\pi\epsilon_0 = 10^{-7} \text{ c}^2 q_e^2$ (q_e est la charge de l'électron))

Le système étant à symétrie centrale, on utilise les coordonnées sphériques, r, θ, φ .

En coordonnées sphériques, le Laplacien vaut :

$$\Delta^2 \psi = 1/r \frac{d^2(r\psi)}{dr^2} + 1/r^2 (1/\sin\theta \frac{d(\sin\theta \frac{d\psi}{d\theta})}{d\theta} + 1/\sin^2\theta \frac{d^2\psi}{d\varphi^2})$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$1/r \frac{d^2(r\psi)}{dr^2} + 1/r^2 (1/\sin\theta \frac{d(\sin\theta \frac{d\psi}{d\theta})}{d\theta} + 1/\sin^2\theta \frac{d^2\psi}{d\varphi^2}) = -2m_e/\hbar^2 (e^2/r + E) \psi$$

N'importe qui, normalement constitué, ne peut être qu'horriifié devant une pareille équation. Il ne semble pas raisonnable d'espérer en trouver une solution algébrique ! Pourtant ce n'importe qui a tort...

2.2 Solution à symétrie sphérique

Pour commencer, on peut chercher une solution à symétrie sphérique qui ne dépende ni de θ , ni de φ . On a $d\psi/d\theta = 0$ et $d^2\psi/d\varphi^2 = 0$. On a alors : $1/r \frac{d^2(r\psi)}{dr^2} = -2m_e/\hbar^2 (e^2/r + E) \psi$

Pour simplifier l'écriture, on pose $\rho = m_e e^2/\hbar^2 r$ et $\epsilon = 2\hbar^2/m_e e^4 E$, on obtient

$$d^2(\rho\psi)/d\rho^2 = -(\epsilon/\rho + \epsilon) \rho\psi$$

On pose $\rho\psi = e^{-\alpha\rho} f(\rho)$, on obtient $d^2f/d\rho^2 - 2\alpha df/d\rho + (2/\rho + \epsilon + \alpha^2) f = 0$.

On pose $\alpha^2 = -\epsilon$ pour simplifier.

on obtient $d^2f/d\rho^2 - 2\alpha df/d\rho + 2/\rho f = 0$. Cette équation peut se résoudre avec un polynôme

$$f(\rho) = \sum a_k \rho^k \quad (k \text{ entier allant de } 1 \text{ à } \infty)$$

On obtient : $\sum k(k-1) a_k \rho^{k-2} - \sum 2\alpha k a_k \rho^{k-1} + \sum 2 a_k \rho^{k-1} = 0$. Dans $\sum k(k-1) a_k \rho^{k-2}$, le premier terme ($k=1$) est nul, donc on peut le remplacer par $\sum (k+1)k a_{k+1} \rho^{k-1}$

On obtient : $\sum ((k+1)k a_{k+1} - 2\alpha k a_k + 2 a_k) \rho^{k-1} = 0$.

La solution est que chaque terme de la somme infinie soit nul.

Donc il faut que $(k+1)k a_{k+1} - 2\alpha k a_k + 2 a_k = (k+1)k a_{k+1} - 2(\alpha k - 1) a_k = 0$ pour tout k .

On a ainsi $a_{k+1} = 2(\alpha k - 1)/((k+1)k) a_k$

On cherche une solution où l'électron est localisé autour du noyau, or pour les grandes valeurs de ρ , en général, ψ tend vers l'infini ce qui représente une très grande probabilité de se trouver très loin du noyau. Ceci est vrai en général sauf si $\alpha k - 1 = 0$ ou $\alpha = 1/n$

(n entier > 0) qui annule a_{n+1} et ainsi tous les coefficients supérieurs. ψ ne tend plus vers l'infini pour les grandes valeurs de ρ , mais vers 0.

$$a_{k+1} = 2(k/n - 1)/((k+1)k) a_k \quad (n \geq k > 0) \quad n \text{ entier}$$

L'électron est localisé autour du noyau si $\alpha^2 = -\epsilon = 1/n^2$ et donc

$$E = - (m_e q_e^4 / (8\epsilon_0^2 \hbar^2)) / n^2 = -E_R/n^2 \quad E_R = m_e q_e^4 / (8\epsilon_0^2 \hbar^2) = 2.10^{-14} \pi^2 m_e c^4 q_e^4 / \hbar^2 = 13,6 \text{ eV}$$

E_R est appelé le Rydberg

L'énergie de l'électron ne peut avoir que certaines valeurs (niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène).

La solution est donc : $\rho\psi_n(\rho) = (a_1 \rho + \sum (a_{k+1} \rho^{k+1})) e^{-\rho/n} \quad (0 < k \leq n)$

$$\psi_n(\rho) = (a_1 + \sum (2(k/n - 1)/((k+1)k) a_k \rho^k)) e^{-\rho/n} \quad (0 < k \leq n)$$

$$\psi_1(\rho) = a_1 e^{-\rho} \quad \psi_2(\rho) = a_1 (1 - \rho/2) e^{-\rho/2} \quad \psi_3(\rho) = a_1 (1 - 2\rho/3 + 2\rho^2/27) e^{-\rho/3}$$

2.3 Probabilité de présence de l'électron

ψ^2 représente la densité de probabilité de présence de l'électron.

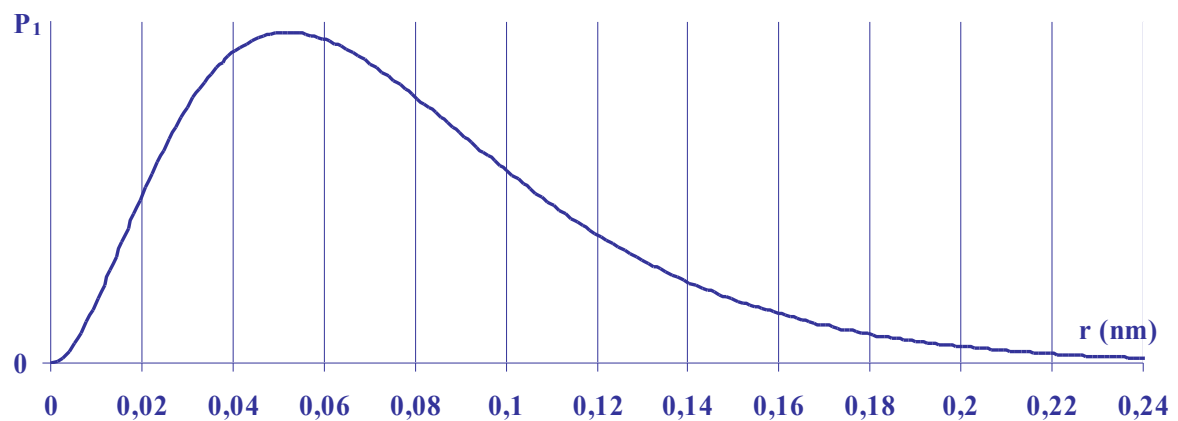
La probabilité de trouver l'électron quelque part entre 0 et ∞ est égale à 1 donc

$$1 = \int_0^{\infty} 4\pi\rho^2 \psi_n^2 d\rho = \int_0^{\infty} P_n d\rho \quad \text{avec} \quad P_n = 4\pi\rho^2 \psi_n^2$$

A l'état fondamental, l'électron de l'atome d'hydrogène se trouve sur le niveau $n = 1$ d'énergie $E_1 = -13,6 \text{ eV}$ avec $\psi_1 = a_1 e^{-\rho}$

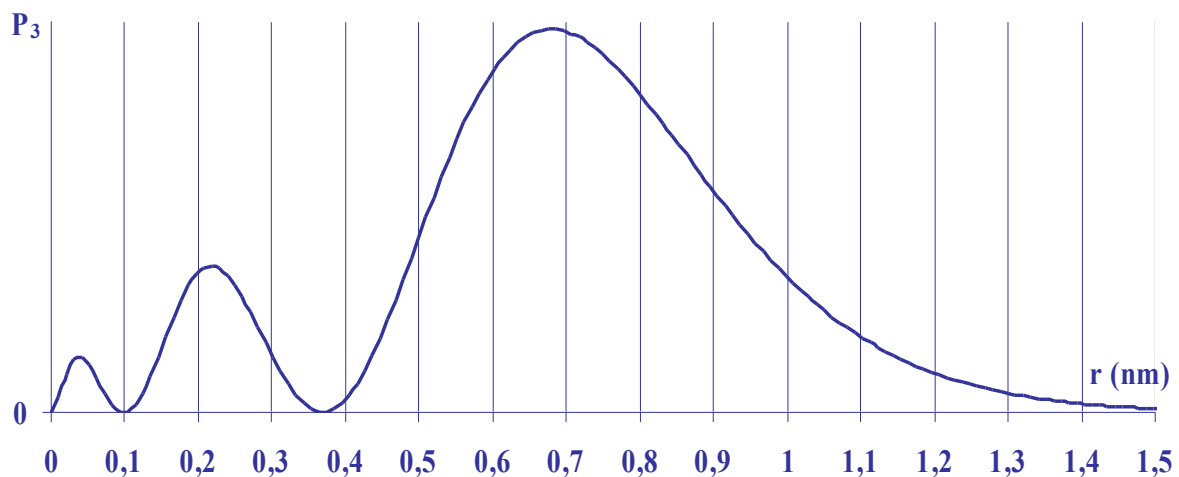
$$1 = \int_0^{\infty} 4\pi a_1^2 \rho^2 e^{-2\rho} d\rho = \pi a_1^2 \quad \text{donc} \quad a_1^2 = 1/\pi \quad \text{et} \quad P_1 = 4\rho^2 e^{-2\rho}$$

$dP_1/d\rho = 8\rho e^{-2\rho} - 8\rho^2 e^{-2\rho} = 8\rho(1 - \rho) e^{-2\rho}$ P_1 est maximum quand $dP_1/d\rho = 0$ donc quand $\rho = 1$ (On a aussi $\rho = 0$ qui correspond à un minimum nul de P_1) donc l'électron placé sur le niveau fondamental se trouve le plus souvent à une distance proche de $r_1 = \epsilon_0 \hbar^2 / (\pi m_e q_e^2) = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ce qui correspond au rayon moyen de l'atome d'hydrogène. Ce qu'on appelle le nuage électronique ou l'orbitale représente le champ de probabilité de présence de l'électron autour du noyau. Pour l'état fondamental de l'hydrogène, c'est une couronne sphérique centrée sur le noyau avec une densité maximale à la distance de 0,0529 nm du noyau.



Pour les autres niveaux, on obtient n couronnes sphériques concentriques dont l'importance croît avec la distance au noyau.

Exemple pour $n = 3$ (Niveau 3s) :



2.4 Solution générale.

On pose $\psi_n(r, \theta, \varphi) = Y(\theta, \varphi) F(r)$. L'équation de Schrödinger devient :

$$Y/r \frac{d^2(rF)}{dr^2} + F/r^2 \sin \theta \frac{d(\sin \theta \frac{dY}{d\theta})}{d\theta} + F/(r^2 \sin^2 \theta) \frac{d^2 Y}{d\varphi^2} = -2m_e/\hbar^2 (E + e^2/r) YF$$

donc $(1/\sin \theta \frac{d(\sin \theta \frac{dY}{d\theta})}{d\theta} + 1/\sin^2 \theta \frac{d^2 Y}{d\varphi^2})/Y =$
 $-(r^2/F)(1/r \frac{d^2(rF)}{dr^2} + 2m_e/\hbar^2 (E + e^2/r)F)$

Le premier membre ne dépend pas de r donc le deuxième membre n'en dépend pas non plus et comme ce deuxième membre ne dépend pas de θ et φ , il ne dépend ni de r, ni de θ , ni de φ ... Il est donc constant et on a

$$r^2/F (1/r \frac{d^2(rF)}{dr^2} + 2m_e/\hbar^2 (E + e^2/r) F) = K \quad \text{On pose } K = \ell(\ell + 1).$$

$$1/\sin \theta \frac{d(\sin \theta \frac{dY}{d\theta})}{d\theta} + 1/\sin^2 \theta \frac{d^2 Y}{d\varphi^2} = -KY$$

$$\text{et } 1/r \frac{d^2(rF)}{dr^2} + 2m_e/\hbar^2 (E + e^2/r) F = K F/r^2 \quad \text{ou}$$

$$1/r \frac{d^2(rF)}{dr^2} = -2m_e/\hbar^2 (E + e^2/r - \ell(\ell + 1) \hbar^2/(2m_e r^2)) F$$

On retrouve une équation similaire au cas à symétrie sphérique, on peut donc utiliser le même système.

On fait le même changement de variable : $\rho = m_e e^2/\hbar^2 r$ et $\varepsilon = 2\hbar^2/m_e e^4 E$,

$$d^2(\rho F)/d\rho^2 = -(\varepsilon + 2/\rho - \ell(\ell + 1)/\rho^2)\rho F$$

$$\text{On pose } \rho F = e^{-\alpha \rho} f(\rho), \text{ on obtient } d^2 f/d\rho^2 - 2\alpha df/d\rho + (2/\rho + \varepsilon + \alpha^2 - \ell(\ell + 1)/\rho^2) f = 0.$$

On pose $\alpha^2 = -\varepsilon$ pour simplifier.

on obtient $d^2 f/d\rho^2 - 2\alpha df/d\rho + 2/\rho f - \ell(\ell + 1)/\rho^2 f = 0$. Cette équation peut se résoudre avec

un polynôme $f(\rho) = \sum a_k \rho^k$ (k entier allant de 1 à ∞)

$$\text{On obtient : } \sum k(k-1) a_k \rho^{k-2} - \sum 2\alpha k a_k \rho^{k-1} + \sum 2 a_k \rho^{k-1} - \sum \ell(\ell + 1) a_k \rho^{k-2} = 0$$

Dans $\sum k(k-1) a_k \rho^{k-2}$, le premier terme (k = 1) est nul, donc on peut le remplacer par $\sum (k+1)k a_{k+1} \rho^{k-1}$

$$\text{On obtient : } \sum (k+1)k a_{k+1} \rho^{k-1} - \sum 2\alpha k a_k \rho^{k-1} + \sum 2 a_k \rho^{k-1} - \sum \ell(\ell + 1) a_k \rho^{k-2} = 0$$

Le dernier terme peut s'écrire $\ell(\ell + 1) \sum a_k \rho^{k-2} = \ell(\ell + 1)(a_1/\rho + \sum a_{k+1} \rho^{k-1})$

$$\text{On obtient : } \sum ((k+1)k a_{k+1} \rho^{k-1} - 2(\alpha k - 1) a_k \rho^{k-1}) - \sum \ell(\ell + 1) a_{k+1} \rho^{k-1} - \ell(\ell + 1) a_1/\rho = 0.$$

$$\sum (((k+1)k - \ell(\ell + 1)) a_{k+1} - 2(\alpha k - 1) a_k) \rho^{k-1} - \ell(\ell + 1) a_1/\rho = 0.$$

Le dernier terme étant seul en $1/\rho$ doit être nul donc $a_1 = 0$. D'autre part on a

$$a_{k+1} = 2(\alpha k - 1)/((k+1)k - \ell(\ell + 1)) a_k$$

$a_1 = 0$ donc tous les a_k sont nuls sauf celui qui donne 0/0 quand $k = \ell$ (Il faut donc que ℓ soit entier $\ell \geq 0$) qui aura une valeur non nulle. Ce terme est $a_{\ell+1}$ (C'est la raison pour laquelle on a posé $K = \ell(\ell + 1)$)

Il faut à nouveau que les a_k finissent par s'annuler pour avoir des états liés près du noyau donc il faut à nouveau $\alpha = 1/n$. (n entier > 0) de manière que a_{n+1} et tous les a_k supérieurs soient nuls.

$$a_{k+1} = 2(k/n - 1)/((k+1)k - \ell(\ell + 1)) a_k \quad (n \geq k > \ell \geq 0)$$

$$\text{La solution est donc } \rho F_n(\rho) = \sum (a_k \rho^k) e^{-\rho/n} \quad (0 \leq \ell < k \leq n)$$

$$\Psi_n(\rho, \theta, \varphi) = (a_{\ell+1} \rho^\ell + \sum (2(k/n - 1)/((k+1)k - \ell(\ell + 1)) a_k \rho^k) e^{-\rho/n} Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) \quad (0 \leq \ell < k \leq n)$$

On a donc à nouveau $\varepsilon = -\alpha^2 = -1/n^2$ et $n > \ell \geq 0$ (ℓ et n entiers)

$$E = -(m_e q_e^4 / (8\varepsilon_0^2 \hbar^2)) / n^2 = -(2.10^{-14} \pi^2 m_e c^4 q_e^4 / \hbar^2) / n^2 = -E_R / n^2$$

$Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$ donne la dépendance angulaire des différents états de $\ell > 1$. (Les états $\ell = 0$ sont à symétrie sphérique). On trouve que pour chaque valeur de ℓ , il existe $2\ell + 1$ états pointant dans différentes directions.

Le niveau n possède n sous-niveaux ($\ell = 0 \dots n-1$) subdivisés eux-mêmes en $2\ell + 1$ sous-sous-niveaux m contenant chacun 2 e- de spin inverse. - $\ell \leq m \leq \ell$

La partie angulaire est , ($P_{\ell}^m(\cos\theta)$ étant les Polynômes associés de Legendre) :

$$Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) = ((2\ell + 1)(\ell - |m|)! / (4\pi(\ell + |m|)!))^{1/2} P_{\ell}^{|m|}(\cos\theta) e^{i m \varphi}$$

On obtient des fonctions réelles par 2 combinaisons linéaires orthogonales de $Y_{\ell,m}$ et $Y_{\ell,-m}$
 $Y_{\ell}^m(\theta,\varphi) = -i (Y_{\ell,m} - Y_{\ell,-m}) / 2^{1/2}$ pour $m < 0$ et $Y_{\ell}^m(\theta,\varphi) = (Y_{\ell,m} + Y_{\ell,-m}) / 2^{1/2}$ pour $m > 0$

$$Y_{\ell}^m(\theta,\varphi) = ((2\ell + 1)(\ell - |m|)! / (2\pi(\ell + |m|)!))^{1/2} P_{\ell}^{|m|}(\cos\theta) \sin(|m| \varphi) \quad \text{si } m < 0$$

$$Y_{\ell}^m(\theta,\varphi) = ((2\ell + 1) / (4\pi))^{1/2} P_{\ell}^0(\cos\theta) \quad \text{si } m = 0$$

$$Y_{\ell}^m(\theta,\varphi) = ((2\ell + 1)(\ell - m)! / (2\pi(\ell + m)!))^{1/2} P_{\ell}^m(\cos\theta) \cos(m \varphi) \quad \text{si } m > 0$$

$\ell = 0$ (état s); $\ell = 1$ (état p); $\ell = 2$ (état d); $\ell = 3$ (état f); $\ell = 4$ (état g); $\ell = 5$ (état h) etc..

$n = 1, \ell = 0$ (état 1s (2 e⁻)) $E_1 = -13,6 \text{ eV}$

$n = 2, \ell = 0$ ou 1 (3 sous-sous-niveaux) (états 2s(2 e⁻), 2 p(6 e⁻)) $E_2 = -3,4 \text{ eV}$

$n = 3, \ell = 0, 1$ (3 sous-sous-niveaux) ou 2 (5 sous-sous-niveaux) (états 3s (2 e⁻),

3 p (6 e⁻), 3d (10 e⁻)) $E_3 = -1,51 \text{ eV}$

$n, \ell = 0$ à $n - 1$ ($2n - 1$ sous-sous-niveaux ($4n - 2$ e⁻)) $E_n = -13,6/n^2 \text{ eV}$

2.5 Les autres atomes

Pour les autres atomes possédant plusieurs électrons, on ne peut pas résoudre exactement l'équation de Schrödinger. On ne peut faire que des résolutions numériques approchées. On trouve que tous les atomes possèdent une structure en niveaux, sous-niveaux et sous-sous-niveaux identiques à celle de l'atome d'hydrogène, à la différence près qu'ils n'ont pas la même énergie. L'énergie augmente avec la valeur de ℓ .

$$E_{3d} > E_{3p} > E_{3s} \text{ et même } E_{3d} > E_{4s}$$

Les électrons remplissent les sous-niveaux par énergie croissante. Le niveau fondamental étant le sous-niveau le plus élevé qui contient au moins un électron. Ex pour Na (11e⁻), on a 1s (2e⁻), 2s (2e⁻), 2p (6e⁻), 3s (1e⁻). Le niveau fondamental est donc 3s. La célèbre raie jaune du sodium à 589 nm correspond au passage entre 3p et 3s qui sont séparés par une énergie de 2,11 eV. Voir Spectres

3. Application à l'oscillateur harmonique

3.1 Quantification de l'énergie de l'oscillateur

Ici, on étudie l'oscillation d'un électron dans un atome qui a les caractéristiques d'un oscillateur harmonique pour tout ce qui est de ses interactions avec la lumière. C'est Planck qui le premier pour interpréter le rayonnement du corps noir, émit l'hypothèse que les atomes n'échangeaient de l'énergie que par quantités discrètes égales à $\hbar\omega$.

La pulsation d'une masse m accrochée à un ressort de raideur k est $\omega = (k/m)^{1/2}$

Son énergie potentielle est $V = \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$

L'équation de Schrödinger pour l'oscillateur est donc :

$$E \psi = -\hbar^2 / (2m_e) d^2\psi / dx^2 + \frac{1}{2} m_e \omega^2 x^2 \psi \quad (\hbar = h / (2\pi))$$

$$\hbar^2 / (2m_e) d^2\psi / dx^2 + (E - \frac{1}{2} m_e \omega^2 x^2) \psi = 0$$

$$d^2\psi / dx^2 + (2m_e E / \hbar^2 - m_e^2 \omega^2 / \hbar^2 x^2) \psi = 0$$

Quelle peut bien être la solution de cette équation ? On peut classiquement tester une

exponentielle, mais il est clair que la probabilité de présence $\psi(x)^2$ ne doit pas dépendre du signe de x car l'oscillateur est symétrique. On teste donc $\psi = y(x) \exp(-\alpha^2 x^2)$

Pour simplifier l'écriture, on pose $u = 2^{1/2} \alpha x$

$$d\psi/dx = d\psi/du \cdot du/dx = 2^{1/2} \alpha d\psi/du$$

$$d^2\psi/dx^2 = d(d\psi/dx)/dx = d(2^{1/2} \alpha d\psi/du)/du \cdot du/dx = 2 \alpha^2 d^2\psi/du^2$$

$$2 \alpha^2 d^2\psi/du^2 + (2m_e E/\hbar^2 - m_e^2 \omega^2/\hbar^2 x^2) \psi = 0$$

$$d^2\psi/du^2 + (m_e E/(\hbar^2 \alpha^2) - m_e^2 \omega^2/(\hbar^2 4 \alpha^4) u^2) \psi = 0$$

$$d^2\psi/du^2 = \exp(-u^2/2) (d^2y/du^2 - 2u dy/du - y + u^2 y) \quad \text{On obtient :}$$

$$\exp(-u^2/2) (d^2y/du^2 - 2u dy/du - y + u^2 y + (m_e E/(\hbar^2 \alpha^2) - m_e^2 \omega^2/(\hbar^2 4 \alpha^4) u^2) y) = 0 \quad \text{donc}$$

$$d^2y/du^2 - 2u dy/du - y + (m_e E/(\hbar^2 \alpha^2) + u^2 - m_e^2 \omega^2/(\hbar^2 4 \alpha^4) u^2) y = 0$$

$$d^2y/du^2 - 2u dy/du + (m_e E/(\hbar^2 \alpha^2) - 1) y + (1 - m_e^2 \omega^2/(\hbar^2 4 \alpha^4)) u^2 y = 0$$

Cette équation aurait une solution polynomiale s'il n'y avait pas le terme en $u^2 y$, il suffit donc de l'éliminer par un choix judicieux de α : $4 \alpha^4 \hbar^2 = m_e^2 \omega^2$ donc $\alpha^2 = m_e \omega / (2 \hbar)$

$$\text{On a alors } d^2y/du^2 - 2u dy/du + (m_e E/(\hbar^2 \alpha^2) - 1) y = 0$$

$$\text{Pour simplifier l'écriture, on pose } m_e E/(\hbar^2 \alpha^2) - 1 = c$$

$$d^2y/du^2 - 2u dy/du + c y = 0$$

La solution est $y = \sum a_k u^k \quad (0 \leq k \leq n)$

$$n(n-1)a_n u^{n-2} - 2n a_n u^n + c a_n u^n + (n-1)(n-2)a_{n-1} u^{n-3} - 2(n-1)a_{n-1} u^{n-1} + c a_{n-1} u^{n-1} +$$

$$(n-2)(n-3)a_{n-2} u^{n-4} - 2(n-2)a_{n-2} u^{n-2} + c a_{n-2} u^{n-2} + \dots = 0$$

$$(-2n + c) a_n = 0$$

$$(-2(n-1) + c) a_{n-1} = 0$$

$$n(n-1) a_n - 2(n-2) a_{n-2} + c a_{n-2} = 0$$

Les deux premières équations sont incompatibles sauf si $a_{n-1} = 0$

$$\text{La première équation fixe } c = 2n \quad \text{or } c = m_e E/(\hbar^2 \alpha^2) - 1 = 2 E/(\hbar \omega) - 1 \quad \text{donc}$$

$$2 E/(\hbar \omega) = 2n + 1$$

$$E = (n + 1/2) \hbar \omega \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

L'énergie de l'oscillateur est donc quantifiée et les niveaux sont séparés de $\hbar \omega$ comme l'avait proposé Planck pour sa théorie du corps noir. Elle ne peut jamais être nulle, elle vaut au moins $\hbar \omega/2$. Ce fait est lié au principe d'incertitude. Si l'oscillateur était immobile en $x = 0$, on connaîtrait parfaitement sa position et sa vitesse $v = 0$, or on sait que c'est impossible, il faut donc que la masse se déplace un peu autour de $x = 0$.

$$\hbar \omega/2 = 1/2 m_e \omega^2 x_m^2 \quad \text{donc} \quad \hbar = m_e \omega x_m^2 = m_e v_m x_m = p_m x_m$$

on a donc bien $\Delta p \Delta x$ voisin de \hbar

3.2 Probabilité de présence de la masse de l'oscillateur

$$\text{On a : } d^2y/du^2 - 2u dy/du + (m_e E/(\hbar^2 \alpha^2) - 1) y = 0 \quad \text{mais}$$

$$m_e E/(\hbar^2 \alpha^2) - 1 = 2 E/(\hbar \omega) - 1 = 2n \quad \text{donc}$$

$$d^2y/du^2 - 2u dy/du + 2n y = 0$$

Cette équation a été étudiée par Lagrange, sa solution est le polynôme d'Hermite de degré n .

Ces polynômes sont :

$$H_n(u) = \sum a_k u^k \quad (0 \leq k \leq n)$$

$$H_0(u) = 1 \quad H_1(u) = 2u \quad H_2(u) = 4u^2 - 2 \quad H_3(u) = 8u^3 - 12u \quad H_4(u) = 16u^4 - 48u^2 + 12$$

$$H_5(u) = 32u^5 - 160u^3 - 120u \quad H_6(u) = 64u^6 - 480u^4 + 720u^2 - 120$$

$$H_{n+1}(u) = 2u H_n(u) - 2n H_{n-1}(u)$$

On vérifie en reportant $H_n(u)$ dans l'équation différentielle, on obtient :

$$n(n-1) a_n u^{n-2} - 2 n a_n u^n + 2 n a_n u^n + \dots + k(k-1) a_k u^{k-2} - 2 k a_k u^k + 2 n a_k u^k + (k-1)(k-2) a_{k-1} u^{k-3} - 2 (k-1) a_{k-1} u^{k-1} + 2 n a_{k-1} u^{k-1} + (k-2)(k-3) a_{k-2} u^{k-4} - 2(k-2) a_{k-2} u^{k-2} + 2 n a_{k-2} u^{k-2} + \dots = 0$$

- 2 n a_n + 2 n a_n = 0 Tout va bien pour le moment...

- (k-1) a_{k-1} + n a_{k-1} = 0 donc a_{k-1} = 0 pour toute valeur de k puisque k <= n

$$k(k-1) a_k - 2(k-2) a_{k-2} + 2 n a_{k-2} = 0$$

$$a_k = - (2(n - k) + 4)/(k(k - 1)) a_{k-2} \quad (0 \leq k \leq n)$$

a_{n-p} = 0 si p impair

Ces propriétés donnent les paramètres du polynôme d'Hermite de degré n (à un facteur c_n constant quelconque près).

On a donc une solution paire pour n pair et une solution impaire pour n impair. La solution est donc symétrique par rapport à zéro, ce qui est satisfaisant pour un phénomène qui possède la même symétrie.

La solution de l'équation de Schrödinger est donc :

$$\Psi_n(u) = c_n H_n(u) \exp(-u^2/2) = c_n (\sum a_k u^k) \exp(-u^2/2) \quad (0 \leq k \leq n)$$

$$\Psi_n(x) = (2\alpha^2)^{1/4} c_n H_n(2^{1/2}\alpha x) \exp(-\alpha^2 x^2)$$

$$\Psi_n(x) = (m_e\omega/\hbar)^{1/4} c_n (\sum (m_e\omega/\hbar)^{k/2} a_k x^k) \exp(-m_e\omega x^2/(2\hbar))$$

(0 <= k <= n)

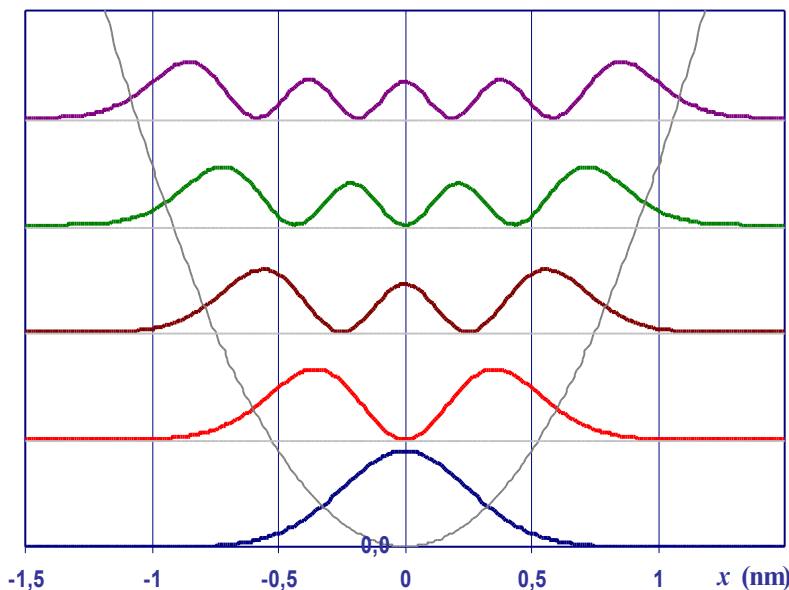
La densité de probabilité de présence en x est donnée par $\Psi(x)^2$

La valeur de c_n est telle que la probabilité de trouver la masse quelque part entre - ∞ et + ∞ soit égale à 1 donc :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n(u)^2 du = 1 \quad \text{On obtient } c_n = (2^n n! \pi^{1/2})^{-1/2} \quad \text{donc :}$$

$$\Psi_n(x) = (m_e\omega/(\pi\hbar))^{1/4} / (2^n n!)^{1/2} (\sum (m_e\omega/\hbar)^{k/2} a_k x^k) \exp(-m_e\omega x^2/(2\hbar))$$

$$\Psi_n^2 = f(x)$$



$$\alpha = 2 \text{ nm}^{-1}$$

$$x_m \text{ classique} = (n + 1/2)^{1/2} / \alpha$$

$$n = 4 \quad x_m \text{ classique} = 1,06 \text{ nm}$$

$$n = 3 \quad x_m \text{ classique} = 0,94 \text{ nm}$$

$$n = 2 \quad x_m \text{ classique} = 0,79 \text{ nm}$$

$$n = 1 \quad x_m \text{ classique} = 0,61 \text{ nm}$$

$$n = 0 \quad x_m \text{ classique} = 0,35 \text{ nm}$$

Le maximum de probabilité de présence a tendance à augmenter quand $|x|$ augmente, cela correspond au cas classique où la masse passe plus de temps loin de l'équilibre là où la vitesse est la plus faible. En revanche, l'existence de fluctuations de cette probabilité avec des positions où la probabilité est même nulle, n'a aucun équivalent dans la théorie classique de l'oscillateur.

On note aussi que la particule dépasse la valeur maximale classique de x . C'est un exemple de pénétration d'une barrière de potentiel, pénétration tout à fait impossible dans la théorie classique.

Si $E \gg \hbar\omega$, n est très grand et les fluctuations deviennent très peu perceptibles, on retrouve alors la théorie classique. Pour une masse au bout d'un ressort, n est de l'ordre de 10^{31} ... et les minima de probabilité sont espacés de 10^{-32} m !!

3.3 Cas de l'oscillateur harmonique à trois dimensions

$$E \psi = - \hbar^2/(2m_e) (\delta^2\psi/\delta x^2 + \delta^2\psi/\delta y^2 + \delta^2\psi/\delta z^2) + \frac{1}{2} m_e \omega^2(x^2 + y^2 + z^2) \psi$$

On pose $E = E_x + E_y + E_z$

$$\text{On obtient } \hbar^2/(2m_e) (\delta^2\psi/\delta x^2 + \delta^2\psi/\delta y^2 + \delta^2\psi/\delta z^2) + (E_x + E_y + E_z - \frac{1}{2} m_e \omega^2 x^2 - \frac{1}{2} m_e \omega^2 y^2 - \frac{1}{2} m_e \omega^2 z^2) \psi = 0$$

Les déplacements dans les trois dimensions étant indépendants, on peut séparer l'équation en trois équations :

$$\hbar^2/(2m_e) \delta^2\psi/\delta x^2 + (E_x - \frac{1}{2} m_e \omega^2 x^2) \psi = 0$$

$$\hbar^2/(2m_e) \delta^2\psi/\delta y^2 + (E_y - \frac{1}{2} m_e \omega^2 y^2) \psi = 0$$

$$\hbar^2/(2m_e) \delta^2\psi/\delta z^2 + (E_z - \frac{1}{2} m_e \omega^2 z^2) \psi = 0$$

Chaque équation donne la même solution que celle du paragraphe précédent. On a ainsi :

$$E_x = (n_1 + 1/2) \hbar\omega \quad E_y = (n_2 + 1/2) \hbar\omega \quad E_z = (n_3 + 1/2) \hbar\omega \quad \text{On a ainsi :}$$

$$E = E_x + E_y + E_z = (n + 3/2) \hbar\omega \quad \text{en posant } n = n_1 + n_2 + n_3$$

$$\mathbf{E} = (\mathbf{n} + 3/2) \hbar\omega \quad \mathbf{n} = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Naturellement, à deux dimensions, on aurait : $E = (n + 1) \hbar\omega$

VII . Historique

1. La relation de De Broglie

En relativité, les ensembles (E, \mathbf{pc}) et $(\omega, \hbar\mathbf{k})$ sont des quadrivecteurs. A partir du moment où on a la relation $E = \hbar\omega$, il faut que $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ pour conserver la cohérence avec la relativité. Ces relations sont vérifiées pour les photons. De Broglie les a généralisées à toutes les particules et a ainsi associé à chaque particule, une onde de fréquence $\mathbf{v} = E/\hbar$ et de longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k = \hbar/p$ (**Relation de De Broglie**)

En réalité, pour une particule localisée, on ne peut pas avoir une seule onde, qui donne une probabilité égale de se trouver en n'importe quel point. Il faut l'interférence d'un ensemble d'ondes dont les k varient continûment, ce qui donne un ensemble localisé qui se déplace avec une vitesse de groupe $v_g = d\omega/dk$

En mécanique non relativiste, on a pour une particule libre : $E = \frac{1}{2} mv^2$ et $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$

d'où $E = \frac{1}{2} p^2/m$

la vitesse de groupe $v_g = d\omega/dk = dE/dp = p/m = v$. L'onde a une vitesse de groupe égale à la vitesse de la particule. C'est raisonnable !

En mécanique relativiste, on a pour une particule libre : $E = mc^2$ et $E^2 = p^2c^2 + m_0c^4$

$$(p = mv = m_0 v / (1 - v^2/c^2)^{1/2})$$

la vitesse de groupe $v_g = d\omega/dk = dE/dp$

$2E dE/dp = 2pc^2$ donc $dE/dp = pc^2/E = pc^2/mc^2 = p/m = v$. L'onde a une vitesse de groupe égale à la vitesse de la particule. C'est encore raisonnable !

2. La théorie de Bohr de l'atome d'hydrogène

Bohr utilise la théorie classique du mouvement circulaire d'un électron autour d'un proton et utilise la relation de De Broglie. Il considère un e^- sur sa trajectoire associée à l'onde de De Broglie. L'onde interfère avec elle-même donc elle ne peut exister que si elle se retrouve en phase avec elle-même après avoir fait un tour. Il faut donc que le temps de parcours sur un tour soit un nombre entier de périodes : $2\pi r/v = n T$

$$\text{donc } 2\pi r = n v T = n \lambda = n h/p = n h/(m_e v) \text{ donc } m_e v = n h/(2\pi r) \text{ et } m_e v^2 = n^2 h^2/(4\pi^2 m_e r^2)$$

La deuxième loi de Newton donne $m_e a = F = e^2/r^2$. Pour un mouvement circulaire :

$$a = v^2/r \quad (e^2 = q_e^2/(4\pi\epsilon_0))$$

$$m_e v^2/r = e^2/r^2 \text{ donc } m_e v^2 = e^2/r. \text{ On a donc } e^2/r = n^2 h^2/(4\pi^2 m_e r^2) \text{ et}$$

$$r = n^2 h^2/(4\pi^2 m_e e^2) = n^2 \epsilon_0 h^2/(\pi m_e q_e^2)$$

$$r = n^2 \epsilon_0 h^2/(\pi m_e q_e^2) \quad \text{Au niveau fondamental } n=1 \text{ et } r_1 = \epsilon_0 h^2/(\pi m_e q_e^2) = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\text{L'énergie de l'électron } E = \frac{1}{2} m_e v^2 - e^2/r = \frac{1}{2} e^2/r - e^2/r = -\frac{1}{2} e^2/r = -q_e^2/(8\pi\epsilon_0 r)$$

$$E = -q_e^2 \pi m_e q_e^2 / (8\pi\epsilon_0^2 h^2 n^2) = -m_e q_e^4 / (8\epsilon_0^2 h^2 n^2) = -E_R / n^2$$

$$E = -m_e q_e^4 / (8\epsilon_0^2 h^2 n^2) = -E_R / n^2 = -13,6 / n^2 \text{ (en eV)}$$

3. L'atome d'hydrogène et la relation d'incertitude de Heisenberg

Ce calcul est approximatif, il suppose des hypothèses un peu arbitraires sur Δx et Δp ... L'électron est enfermé dans un espace de $\Delta x = 2\pi r$ et sa quantité de mouvement peut varier de $\Delta p = m_e v$.

$$\text{Il faut } \Delta p \Delta x = h \text{ donc } 2\pi r m_e v = h \text{ et donc } m_e v = h/2\pi r$$

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - e^2/r = h^2/(8\pi^2 m_e r^2) - e^2/r$$

$$E \text{ doit être minimal donc } dE/dr = -2h^2/(8\pi^2 m_e r^3) + e^2/r^2 = 0 \text{ donc } -h^2/(4\pi^2 m_e r) + e^2 = 0$$

$$\text{et } r = h^2/(4\pi^2 m_e e^2) = \epsilon_0 h^2/(\pi m_e q_e^2)$$

$$r = \epsilon_0 h^2/(\pi m_e q_e^2)$$

$$E_1 = \frac{1}{2} m_e v^2 - e^2/r = -\frac{1}{2} e^2/r = -2\pi^2 m_e e^4/h^2 = -2\pi^2 m_e q_e^4/(16\pi^2 \epsilon_0^2 h^2) = -m_e q_e^4/(8\epsilon_0^2 h^2)$$

$$E_1 = -m_e q_e^4/(8\epsilon_0^2 h^2)$$

Polynômes associés de Legendre $P_\ell^m(x)$ $(P_\ell^{-m}(x) = (-1)^m P_\ell^{|m|}(x))$

ℓ	m				
	0	1	2	3	4
0	1				
1	x	$-(1-x^2)^{1/2}$			
2	$\frac{1}{2}(3x^2-1)$	$-3x(1-x^2)^{1/2}$	$3(1-x^2)$		
3	$\frac{1}{2}(5x^3-3x)$	$-3/2(5x^2-1)(1-x^2)^{1/2}$	$15x(1-x^2)$	$-15(1-x^2)^{3/2}$	
4	$1/8(35x^4-30x^2+3)$	$-5/2(7x^3-3x)(1-x^2)^{1/2}$	$15/2(7x^2-1)(1-x^2)$	$-105x(1-x^2)^{3/2}$	$105(1-x^2)^2$