

Dérivées partielles, intégration et développements (il)limités.

Un électron libre de se déplacer sur un segment de longueur L [on supposera que $0 \leq x \leq L$ où x est l'abscisse de l'électron] est décrit, en mécanique quantique, par la fonction suivante (que l'on appelle *fonction d'onde*) :

$$\Psi(x, L) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right), \quad (1)$$

où m est un entier naturel non nul ($m = 1, 2, 3, \dots$) appelé *nombre quantique* dont la valeur sera précisée plus loin. Ce nombre sera assimilé à une constante dans la suite. Une autre fonction importante (car directement mesurable) est la *densité électronique*,

$$\rho(x, L) = \Psi^2(x, L), \quad (2)$$

dont les propriétés mathématiques sont étudiées dans ce TD. On utilise dans la suite le système d'unités atomiques. Par exemple, une unité atomique de distance correspond au rayon de Bohr soit 0.529 \AA .

1 Fonctions exponentielle, sinus et cosinus

Soit la fonction exponentielle

$$\exp(x) = e^x = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (3)$$

où $0! = 1$ et $n! = n \times (n-1) \times \dots \times 2 \times 1$ pour $n \geq 1$.

a) Vérifier, en utilisant l'expression donnée dans l'Eq. (3), que $\frac{de^x}{dx} = e^x$.

$$\begin{aligned} \frac{de^x}{dx} &= \frac{d}{dx} \left[1 + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{x^n}{n!} \right] = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n!} \times n \times x^{n-1} = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{x^{n-1}}{(n-1)!} \\ &= \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{x^p}{p!} = e^x. \end{aligned} \quad (4)$$

b) On admet les formules d'Euler suivantes,

$$\cos x = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2} \quad \text{et} \quad \sin x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}, \quad (5)$$

où $i^2 = -1$. Vérifier, en utilisant la question 1. a) et la formule de dérivation d'une composition de fonctions,

$$\frac{df(g(x))}{dx} = \frac{dg(x)}{dx} \times \left. \frac{df(y)}{dy} \right|_{y=g(x)}, \quad (6)$$

que

$$\frac{d \cos x}{dx} = -\sin x \quad \text{et} \quad \frac{d \sin x}{dx} = \cos x. \quad (7)$$

En utilisant $f(y) = e^y$ et $g(x) = ix$ puis $g(x) = -ix$ on obtient

$$\frac{d \cos x}{dx} = \frac{d}{dx} \left[\frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2} \right] = \frac{1}{2} [ie^{ix} - ie^{-ix}] = \frac{i}{2} \times 2i \sin x = -\sin x, \quad (8)$$

et

$$\frac{d \sin x}{dx} = \frac{d}{dx} \left[\frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i} \right] = \frac{1}{2i} [ie^{ix} + ie^{-ix}] = \frac{1}{2} \times 2 \cos x = \cos x. \quad (9)$$

c) Montrer, à l'aide des formules d'Euler, que

$$\sin^2 x = \frac{1}{2}(1 - \cos(2x)). \quad (10)$$

$$\sin^2 x = \frac{(e^{ix} - e^{-ix})^2}{(2i)^2} = -\frac{1}{4}(e^{2ix} + e^{-2ix} - 2) = -\frac{1}{4}(2 \cos(2x) - 2) = \frac{1}{2}(1 - \cos(2x))$$

d) Démontrer, à l'aide des Eqs. (3) et (5), les développements illimités suivants :

$$\cos x = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-1)^k x^{2k}}{(2k)!} \quad \text{et} \quad \sin x = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-1)^k x^{2k+1}}{(2k+1)!}. \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \cos x &= \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(ix)^n + (-ix)^n}{n!} = \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(ix)^{2k} + (-ix)^{2k}}{(2k)!} + \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(ix)^{2k+1} + (-ix)^{2k+1}}{(2k+1)!} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{2(-1)^k x^{2k}}{(2k)!} + \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{i(-1)^k x^{2k+1} - i(-1)^k x^{2k+1}}{(2k+1)!} \\ &= \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-1)^k x^{2k}}{(2k)!} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned}
\sin x &= \frac{1}{2i} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(ix)^n - (-ix)^n}{n!} = \frac{1}{2i} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(ix)^{2k} - (-ix)^{2k}}{(2k)!} + \frac{1}{2i} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(ix)^{2k+1} - (-ix)^{2k+1}}{(2k+1)!} \\
&= \frac{1}{2i} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-1)^k x^{2k} - (-1)^k x^{2k}}{(2k)!} + \frac{1}{2i} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{2i(-1)^k x^{2k+1}}{(2k+1)!} \\
&= \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-1)^k x^{2k+1}}{(2k+1)!}
\end{aligned} \tag{13}$$

2 Application

Répondre aux questions suivantes en utilisant les formules démontrées précédemment.

a) Montrer que la fonction d'onde de l'Eq. (1) satisfait l'équation (dite de *Schrödinger*) suivante :

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Psi(x, L)}{\partial x^2} = +\frac{1}{2} \left(\frac{m\pi}{L} \right)^2 \times \Psi(x, L). \tag{14}$$

Comme $\Psi(x, L) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right)$, il vient

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \Psi(x, L)}{\partial x^2} &= \sqrt{\frac{2}{L}} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right) \right) \right] \\
&\stackrel{\text{Eqs. (6) et (7)}}{=} \sqrt{\frac{2}{L}} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{m\pi}{L} \times \cos\left(\frac{m\pi x}{L}\right) \right] \\
&= \sqrt{\frac{2}{L}} \frac{m\pi}{L} \frac{\partial}{\partial x} \left[\cos\left(\frac{m\pi x}{L}\right) \right] \\
&\stackrel{\text{Eqs. (6) et (7)}}{=} \left(\frac{m\pi}{L} \right)^2 \times \sqrt{\frac{2}{L}} \times (-1) \times \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right) \\
&= -\left(\frac{m\pi}{L} \right)^2 \times \Psi(x, L),
\end{aligned} \tag{15}$$

conduisant ainsi à l'Eq. (14).

b) Montrer que la densité électronique définie dans l'Eq. (2) s'écrit $\rho(x, L) = \frac{1}{L} \left(1 - \cos\left(\frac{2m\pi x}{L}\right) \right)$ puis en déduire que

$$\int_0^L dx \rho(x, L) = 1. \tag{16}$$

Quel sens physique peut-on donner à l'Eq. (16) ?

$$\rho(x, L) = \Psi^2(x, L) = \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{m\pi x}{L}\right) \stackrel{\text{Eq. (10)}}{=} \frac{1}{L} \left(1 - \cos\left(\frac{2m\pi x}{L}\right)\right). \quad (17)$$

Ainsi

$$\begin{aligned} \int_0^L dx \rho(x, L) &= \frac{1}{L} \int_0^L dx \left(1 - \cos\left(\frac{2m\pi x}{L}\right)\right) \\ &\stackrel{\text{Eq. (7)}}{=} \frac{1}{L} \left[x - \frac{L}{2m\pi} \sin\left(\frac{2m\pi x}{L}\right)\right]_0^L \\ &= \frac{1}{L} \left(L - \frac{L}{2m\pi} \sin(2m\pi)\right) \\ &= 1, \end{aligned} \quad (18)$$

puisque, m étant un entier, $\sin(2m\pi) = 0$. En intégrant la densité électronique sur le segment on s'attend à retrouver le nombre total d'électrons sur ce segment c'est-à-dire 1. C'est bien le cas.

- c) **On suppose dans la suite que $L = 1$.** Écrire les développements limités à l'ordre 2 et 7 de la densité électronique.

Développement à l'ordre 2 :

$$\cos x \approx 1 - \frac{1}{2}x^2 \quad (19)$$

Développement à l'ordre 7 (le terme d'ordre 7 est nul) :

$$\cos x \approx 1 - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{24}x^4 - \frac{1}{720}x^6. \quad (20)$$

On obtient ainsi les développements à l'ordre 2 et 7 suivants :

$$\rho(x, L = 1) \approx 2m^2\pi^2x^2 \quad (21)$$

et

$$\rho(x, L = 1) \approx 2m^2\pi^2x^2 - \frac{2}{3}m^4\pi^4x^4 + \frac{4}{45}m^6\pi^6x^6. \quad (22)$$

- d) Tracer, sur l'intervalle $0 \leq x \leq 1$ (qui correspond à la longueur du segment), la densité exacte ainsi que les développements obtenus à la question précédente. On considérera deux valeurs de m : tout d'abord $m = 1$, qui correspond à l'état fondamental (c'est-à-dire l'état de plus basse énergie de l'électron), puis, sur une autre figure, $m = 5$, qui décrit un état d'énergie plus élevée (le 4ème état excité en l'occurrence).

Commenter les courbes obtenues.

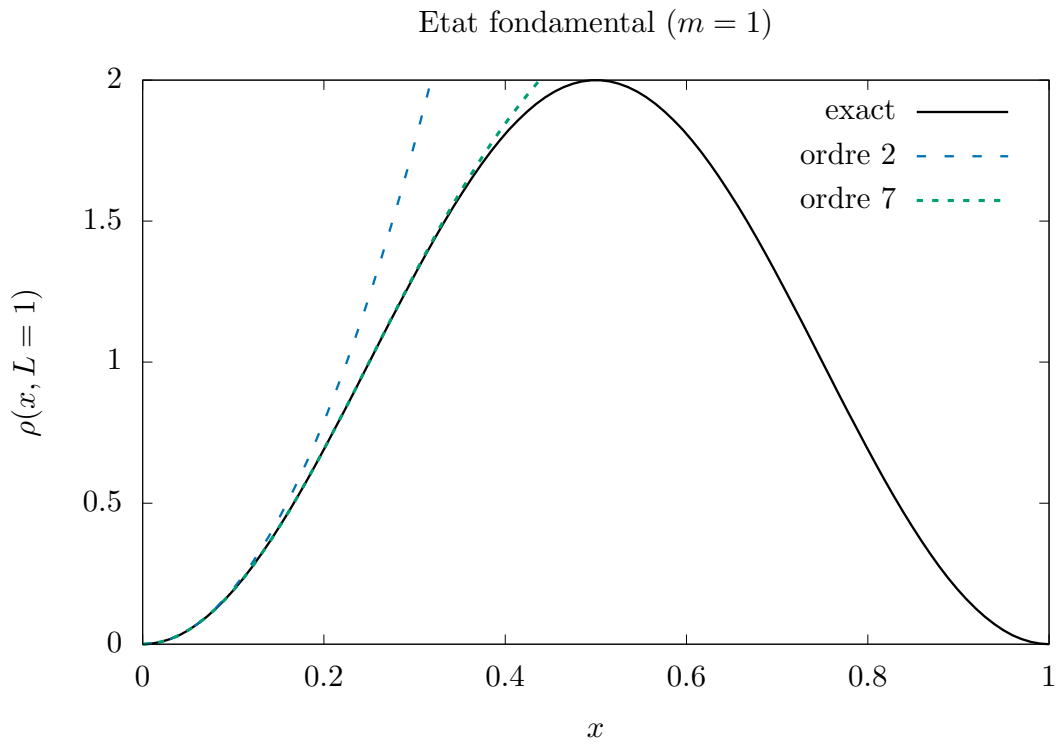


FIGURE 1 – Développements limités aux ordres 2 et 7 de la densité électronique pour $m = 1$.

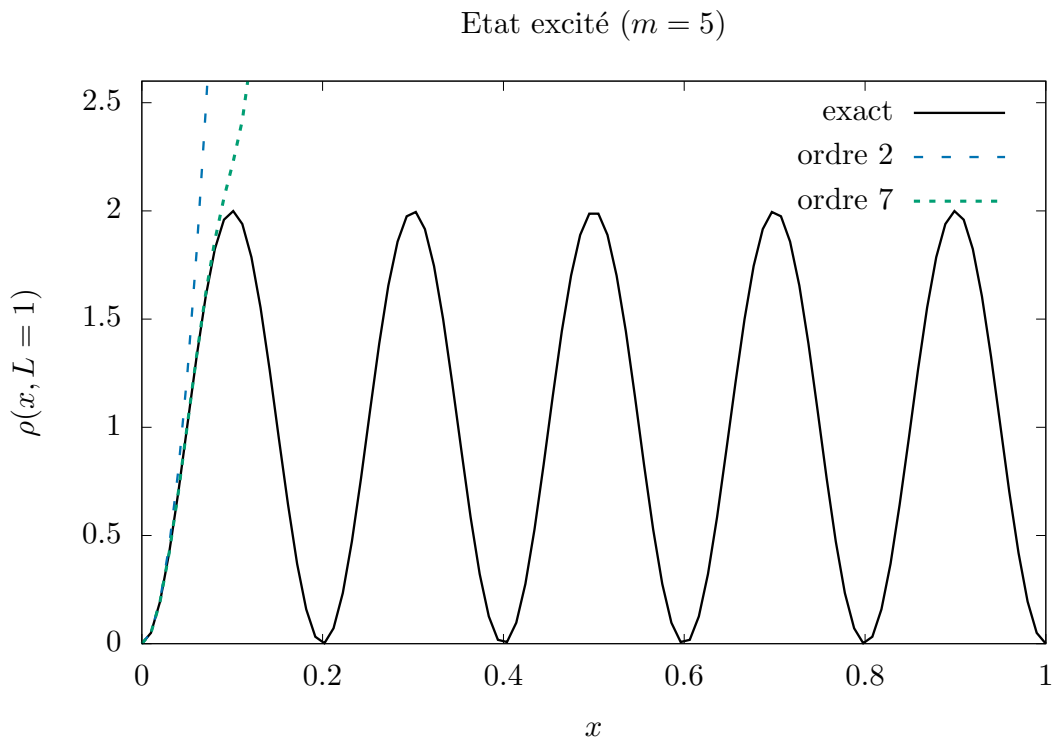


FIGURE 2 – Développements limités aux ordres 2 et 7 de la densité électronique pour $m = 5$.

Au voisinage de $x = 0$, les deux développements donnent une excellente approximation de la densité

exacte. Pour de plus grandes valeurs de x ($x \geq 0.2$ pour $m = 1$ et $x \geq 0.05$ pour $m = 5$), le développement à l'ordre deux n'est plus une bonne approximation. L'erreur augmente avec la valeur de x . On constate que le développement à l'ordre 7 permet de reproduire plus précisément la densité pour des valeurs plus grandes de x (jusqu'à $x = 0.4$ pour $m = 1$ et $x = 0.08$ pour $m = 5$). On réalise à la lumière de ces courbes que la périodicité de la densité ne peut être reproduite qu'en incluant des termes d'ordre beaucoup plus élevé.

3 Potentiel nucléaire et force attractive centrale

L'énergie potentielle d'interaction entre un noyau de numéro atomique Z positionné à l'origine du repère et un électron de vecteur position $\vec{r} = x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z$ s'écrit (en unités atomiques)

$$V(x, y, z) = -\frac{Z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. \quad (23)$$

a) Par définition, la force exercée par le noyau sur l'électron s'écrit

$$\vec{F} \stackrel{\text{notation}}{=} -\vec{\nabla}V(x, y, z) = -\frac{\partial V(x, y, z)}{\partial x}\vec{e}_x - \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial y}\vec{e}_y - \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial z}\vec{e}_z. \quad (24)$$

Montrer que cette force est centrale (c'est-à-dire colinéaire au vecteur position \vec{r}) et attractive.

En écrivant l'énergie potentielle sous la forme $V(x, y, z) = -Z(x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2}$ il vient

$$\begin{aligned} \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial x} &= -Z \times \left(-\frac{1}{2}\right) \times (2x) \times (x^2 + y^2 + z^2)^{-3/2} \\ &= \frac{Zx}{r^3} \end{aligned} \quad (25)$$

où $r = \|\vec{r}\| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$. De même, $\frac{\partial V(x, y, z)}{\partial y} = \frac{Zy}{r^3}$ et $\frac{\partial V(x, y, z)}{\partial z} = \frac{Zz}{r^3}$ de sorte que

$$\begin{aligned} \vec{F} &= -\frac{Z}{r^3}(x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z) \\ &= -\frac{Z\vec{r}}{r^3}. \end{aligned} \quad (26)$$

La force exercée par le noyau sur l'électron est donc centrale et attractive puisque \vec{r} pointe vers l'électron et donc \vec{F} pointe vers le noyau ($Z > 0$).

b) Soit $V_0 < 0$ une valeur fixée d'énergie potentielle d'interaction. On appelle "surface équipotentielle" l'ensemble des points de coordonnées (x, y, z) tels que $V(x, y, z) = V_0$. Qu'obtient-on en traçant cette surface ?

La surface à tracer est l'ensemble des points de coordonnées (x, y, z) tels que $V(x, y, z) = -\frac{Z}{r} = V_0$ soit

$r = -\frac{Z}{V_0}$. La surface équipotentielle est donc une sphère de rayon $-\frac{Z}{V_0}$ centrée sur le noyau.

c) On s'intéresse aux points de la surface équipotentielle dont la coordonnée z a une valeur fixe $z = z_0 \geq 0$. Que devient la surface équipotentielle avec cette contrainte supplémentaire ? On en donnera une représentation graphique en distinguant les trois cas suivants : $0 \leq z_0 < -\frac{Z}{V_0}$, $z_0 = -\frac{Z}{V_0}$, et $z_0 > -\frac{Z}{V_0}$.

Les points de la surface équipotentielle vérifient l'équation suivante : $\frac{Z^2}{V_0^2} = x^2 + y^2 + z^2$. La condition supplémentaire $z = z_0$ conduit à l'équation $x^2 + y^2 = \frac{Z^2}{V_0^2} - z_0^2$ qui correspond à

(1) un cercle de rayon $\sqrt{\frac{Z^2}{V_0^2} - z_0^2}$ si $0 \leq z_0 < -\frac{Z}{V_0}$,

(2) Le point $(0, 0, -Z/V_0)$ si $z_0 = -\frac{Z}{V_0}$,

(3) l'ensemble vide si $z_0 > -\frac{Z}{V_0}$.

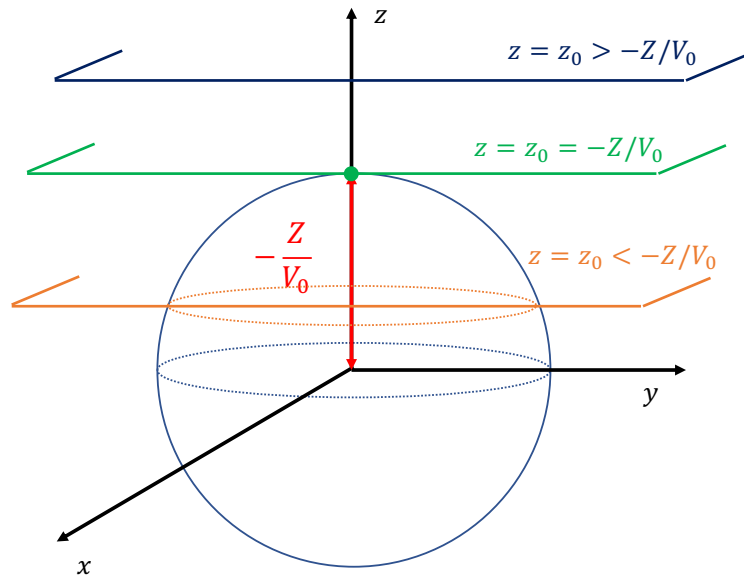


FIGURE 3 – Surface équipotentielle et son intersection avec le plan $z = z_0$.