

TD 1 : Analyse dimensionnelle

L'analyse dimensionnelle est une technique consistant à trouver des relations de proportionnalité entre des grandeurs décrivant un phénomène donné à partir des dimensions de chacun des paramètres. Un de ces théorèmes fondamentaux est le théorème de Vaschy-Buckingham :

Théorème de Vaschy-Buckingham (ou théorème Pi) : S'il existe une relation entre n grandeurs physiques faisant apparaître k unités différentes, alors on peut trouver $n - k$ nombres sans dimension indépendants (x_i) formés de ces grandeurs vérifiant une loi $f(x_1, \dots, x_{n-k}) = 0$.

Si cette méthode ne donne pas de résultats quantitatifs, sa force de prédiction ne doit pas être sous-estimée. Elle est particulièrement utile en mécanique quantique, là où le nombre de grandeurs physiques fondamentales est limité.

1 Une nouvelle constante fondamentale

- On étudie l'atome d'hydrogène en mécanique classique. Montrer qu'on ne peut pas construire d'énergie, de temps ou de longueur caractéristiques à partir des constantes du problème.

Correction

Il s'agit d'un problème de mécanique, d'interaction électrostatique entre un proton et un électron. Les masses m_p et m_e du proton et de l'électron (de dimension M) semblent des paramètres pertinents. Vu le rapport des masses $m_p/m_e \sim 2000$, on peut supposer le proton immobile, donc considérer que $m_p \rightarrow \infty$ et éliminer m_p de la liste des constantes.

Deux autres grandeurs sont indispensables : le paramètre ϵ_0 qui mesure la force du champ électrique, et e la charge électrique qui mesure le couplage entre l'électron et le champ électrique du proton. Ces deux grandeurs apparaissent toujours ensemble, on peut donc n'utiliser qu'un seul paramètre $q^2 = e^2/4\pi\epsilon_0$, de dimension $E.L = M.L^3.T^{-2}$.

Rajouter G la constante de gravitation ne paraît pas pertinent, vu la large domination de la force électrique sur la force gravitationnelle. De même, a priori il n'y a pas de raison d'utiliser c la vitesse de la lumière vu les basses vitesses du problème.

Avec les grandeurs m_e et q^2 , il est impossible de former une longueur, un temps ou une énergie caractéristique.

- En ajoutant \hbar à ces grandeurs, identifier une distance a_0 et une énergie E_0 caractéristiques. Les estimer, et proposer une interprétation pour ces quantités.

Correction

En ajoutant \hbar , on obtient 3 grandeurs, pour 3 unités élémentaires. Il n'est pas possible de former de nombres sans dimension d'après le théorème Pi. En rajoutant en revanche une longueur caractéristique ou une énergie caractéristique, on peut former un nombre sans dimension, et donc trouver l'expression (à un facteur numérique près) de ces grandeurs caractéristiques :

Grandeur	m_e	q^2	\hbar	E_0	a_0
Dimension	M	$M.L^3.T^{-2}$	$M.L^2.T^{-1}$	$M.L^2.T^{-2}$	L
Valeur approx. (SI)	$9 \cdot 10^{-31}$	$2 \cdot 10^{-28}$	$1 \cdot 10^{-34}$		

Pour la longueur caractéristique a_0 :

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e q^2} = \frac{1 \cdot 10^{-68}}{2 \cdot 10^{-28} \times 9 \cdot 10^{-31}} \approx 10^{-10} \text{ m}$$

$$E_0 = \frac{q^2 m_e}{\hbar^2} \approx \frac{(2 \cdot 10^{-28})^2 \times 9 \cdot 10^{-31}}{1 \cdot 10^{-68}} = 4 \cdot 10^{-18} \text{ J} \approx 20 \text{ eV}$$

La longueur a_0 est une mesure des distances microscopiques, et peut être interprétée comme la taille d'un atome, ou la distance entre atomes (ou molécules) dans un fluide. L'énergie E_0 correspond aux énergies de liaison typiques dans l'atome. On retrouve (l'ordre de grandeur de) la constante de Rydberg.

3. Que se passe-t-il s'il on rajoute la célérité de la lumière c à ce lot de grandeurs ? Définir au moins un paramètre adimensionné simple α et le calculer.

Correction

En ajoutant c , on a 4 grandeurs pour 3 dimensions différentes. D'après le théorème Pi, on peut trouver un paramètre adimensionné non nul formé de ces grandeurs (on peut en réalité en trouver une infinité, mais elles sont toutes liées entre elles). Une possibilité est :

$$\alpha = \frac{q^2}{\hbar c} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx 10^{-2}$$

On retrouve ici la constante de structure fine α (dont une bonne approximation numérique est donnée par $1/137$).

2 Une application macroscopique

1. Rappeler la définition du coefficient de tension superficielle γ d'une interface. Donner également la définition de l'enthalpie massique de vaporisation L_v . Rappeler leur ordre de grandeur pour l'eau (pour l'interface liquide/gaz). Interpréter ces deux grandeurs d'un point de vue microscopique.

Correction

Pour une interface entre deux milieux A et B , $\gamma_{AB} dS$ est l'énergie nécessaire pour augmenter l'interface d'une aire élémentaire dS .

L'enthalpie L_v de l'eau est l'enthalpie à fournir pour passer 1 m^3 de la phase liquide à la phase gazeuse.

D'un point de vue microscopique, ces deux quantités ont la même origine : il s'agit de changer des liaisons intermoléculaires. Pour l'enthalpie de vaporisation, il s'agit de briser les liaisons $A - A$. Dans le cas de la tension de surface, créer une interface entre deux milieux A et B signifie à remplacer des interactions $A - A$ et $B - B$ par des interactions $A - B$. Les interactions mises en jeu ont la même origine physique (ou chimique) : il s'agit des interactions de van der Waals.

2. Par analyse dimensionnelle, proposer des expressions pour L_v et γ faisant intervenir des unités de la mécanique quantique. Faites-en l'application numérique et commenter.

Correction

En utilisant l'énergie E_0 et la longueur a_0 définies précédemment, on a pour le coefficient de tension superficielle

$$\gamma = \frac{E_0}{a_0^2} \approx \frac{4 \cdot 10^{-18}}{10^{-20}} = 4 \cdot 10^2 \text{ N m}^{-1}$$

qui est 4 ordres de grandeur au-dessus de la valeur typique attendue (72 mN m^{-1} pour l'eau par exemple). Ceci montre une mauvaise appréhension du phénomène physique majoritaire. Pour L_v :

$$L_v = \frac{E_0}{a_0^3} \approx \frac{4 \cdot 10^{-18}}{10^{-30}} = 4 \cdot 10^{12} \text{ J m}^{-3}$$

On peut comparer ce résultat à l'enthalpie de vaporisation de l'eau : 2200 kJ kg^{-1} , soit $2 \cdot 10^9 \text{ J m}^{-3}$. Une fois de plus, l'analyse dimensionnelle donne un résultat très éloigné de la valeur mesurée, ce qui montre

une mauvaise interprétation.

A posteriori, on comprend pourquoi l'analyse dimensionnelle échoue sur l'estimation de l'ordre de grandeur de γ et L_v : en effet, les énergies de liaison en jeu proviennent d'interactions de van der Waals de l'ordre de 2 kJ mol^{-1} , soit une énergie $\sim 10^{-20} \text{ J}$ par liaison. Utiliser cette valeur plutôt que E_0 le Rydberg (l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison dans l'atome) donnerait un résultat beaucoup plus cohérent.

3. En déduire une relation faisant intervenir L_v , γ et a_0 la longueur caractéristique issue de la mécanique quantique. Donner un ordre de grandeur de a_0 . Commenter.

Correction

Avec les relations précédentes, on peut éliminer E_0 pour trouver une expression de a_0 . En utilisant les grandeurs mesurées, donner un ordre de grandeur de a_0 .

$$a_0 = \frac{\gamma}{L_v} = \frac{70 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^9} = 35 \cdot 10^{-12} \text{ m} \approx 0,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Simplement faire le rapport de γ et L_v donne un ordre de grandeur étonnamment fidèle du rayon de Bohr ! Vues les mauvaises estimations de γ et L_v par l'analyse dimensionnelle, on peut voir ça comme une coïncidence. En réalité, le rapport γ/L_v permet d'éliminer la grandeur la moins bien estimée, à savoir l'énergie de liaison de van der Waals. Le résultat est aussi bon, probablement parce que les distances microscopiques pertinentes (taille de l'atome, distance interatomique, intermoléculaire, etc.) sont très rapprochées, et de l'ordre de grandeur de a_0 , contrairement aux énergies microscopiques qui peuvent varier sur un large spectre (1 meV–10 eV).

4. Justifier la phrase de V. Weisskopf : *La longueur capillaire est essentiellement la moyenne géométrique entre la hauteur maximale d'une montagne et la distance interatomique.*¹

Correction

La longueur capillaire est donnée par $\ell_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$.

Comment est déterminée la taille maximale d'une montagne ? Elle est clairement limitée par la gravité de la planète. On peut modéliser le problème de façon très élémentaire : un bloc de silice posé sur une surface de silice également. Si le bloc devient extrêmement haut, les contraintes sur la surface pourraient tendre à une déformation plastique du bloc : celui-ci commencerait à s'écouler lentement sur la surface et diminuer ainsi sa hauteur. L'énergie nécessaire pour avoir un telle déformation (réarrangement des molécules) est de l'ordre de l'énergie des liens à briser. Lors d'un changement de phase, c'est exactement ce qui se passe, donc l'origine microscopique est la même. La hauteur maximale de la montagne est atteinte lorsque rajouter une couche de roche δ en haut de la montagne coûte autant d'énergie potentielle que l'énergie nécessaire qu'il faudrait pour briser les liaisons de cette couche : $\delta S g L_v \sim \rho \delta S g h$ soit $h = L_v / (\rho g)$.

En remplaçant $L_v = \gamma / a_0$, on trouve que $h a_0 = \gamma / \rho g$, soit $\ell_c = \sqrt{a_0 h}$.

Une des conséquences importantes de la mécanique quantique est que les objets peuvent se comporter à la fois comme des ondes et comme des particules ponctuelles, d'où le néologisme « ondicules » (*wavicules*).

3 Comprimer un solide

1. Justifier qu'un électron confiné dans un volume V ne peut prendre que certaines énergies, et qu'il existe une énergie minimale E_{\min} pour celui-ci.

1. V. Weisskopf, *Search for Simplicity*, American Journal of Physics

Correction

En mécanique quantique, les particules ayant des caractéristiques ondulatoires, on va retrouver certaines des propriétés bien connues des ondes : le confinement entraîne une quantification et l'apparition d'une énergie minimale.

Lorsqu'un électron est confiné dans une boîte, par exemple cubique de côté L , la fonction d'onde doit vérifier des conditions aux limites. Bien que les plus physiques seraient des conditions aux limites ouvertes ($\psi(0) = \psi(L) = 0$), on utilise aussi les conditions aux bords périodiques ($\psi(0) = \psi(L)$) un peu moins restrictives. Pour une onde plane, cela signifie $e^{ik_x L} = 1$, soit $k_x = \frac{2\pi}{L}n$ avec $n \in \mathbb{N}$, et de même pour les deux autres directions de l'espace.

Pour ce qui est de l'énergie minimale, on peut y réfléchir à partir de l'inégalité d'indétermination d'Heisenberg, par exemple celle sur les écart-types reliés à la position et la quantité de mouvement $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$. Le confinement implique au mieux $\Delta x \sim L$, et donc $\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2L}$. Vu l'expression de l'énergie cinétique $E = \frac{p^2}{2m}$, on en déduit

$$E \geq E_{\min} \quad \text{avec} \quad E_{\min} = \frac{\hbar^2}{8mL^2}$$

On insiste sur un point : la quantification et l'existence d'une énergie minimale n'a rien d'exclusif à la mécanique quantique. Ce sont des phénomènes transverses à la physique des ondes. La mécanique quantique permet cependant d'appliquer ces notions à la matière, comme des électrons, des atomes, des molécules.

2. Si N électrons sont confinés dans ce même volume, que devient cette énergie minimale ?

Correction

Lorsqu'on rajoute des électrons dans le système, le principe de Pauli va agir pour éloigner les électrons les uns des autres. En effet, d'après ce principe (lié au caractère fermionique des électrons), deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique. On choisit souvent une base d'états d'ondes planes : avec un k bien déterminé, et une extension spatiale infinie. Mais il est possible de choisir une base d'états spatialement localisés sur un volume ΔV (et dans ce cas la quantité de mouvement n'est pas déterminée). Avec N électrons (on oublie le degré de liberté de spin ici), une base d'états naturelle est telle que chaque électron occupe une partie de l'espace : $\Delta V = L^3/N$.

Ainsi, l'énergie cinétique minimale du système est modifiée de deux façons : (1) la taille du confinement devient $L \rightarrow L/N^{1/3}$. (2) De plus, l'équation de la question précédente étant l'énergie par électron, elle est multipliée par N ici. Finalement :

$$E_{\min}^N = N^{5/3} \frac{\hbar^2}{8mV^{2/3}}$$

3. Définir une pression de confinement P_c (ou pression de Schrödinger) due à cette énergie. Quel est le signe de P_c ? Comparer cette équation d'état à celle d'un gaz parfait.

Correction

La pression est définie en physique statistique par $E = -\frac{dE}{dV}$. Avec l'expression de l'énergie minimale, on en déduit une pression de confinement :

$$P_c = -\frac{dE_{\min}}{dV} = \frac{\hbar^2}{12m} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}$$

En laissant de côté le préfacteur, on trouve que $P_c \propto n^{5/3}$ avec n la densité. On remarque que cette pression augmente nettement plus vite avec n que la loi des gaz parfaits ($P \propto n$).

4. Dans un métal, les électrons de conduction peuvent être approximatés par un gaz d'électrons libres de se mouvoir dans le solide. Donner un ordre de grandeur de P_c dans le cas d'un alcalin et la comparer à la pression atmosphérique. Commenter.

Correction

Pour le lithium par exemple, la distance interatomique vaut $d = 2,8 \cdot 10^{-10}$ m, donc avec un électron par atome, ça donne une densité $n = d^{-3} = 4,5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$, donc

$$P_c \approx \frac{(1 \cdot 10^{-34})^2}{12 \times 9 \cdot 10^{-31}} \times (4,5 \cdot 10^{28})^{5/3} = 10^{-68+29+\frac{140}{3}} = \sqrt[3]{45} \times 10^7 \approx 6 \cdot 10^8 \text{ Pa} \gg P_{\text{atm}}.$$

5. À quelle grandeur macroscopique est-il cohérent de comparer cette pression de compression ? Étudier le cas d'un alcalin (le lithium par exemple).

Correction

Cette pression P_c est beaucoup plus grande que les pressions usuelles. Comme elle correspond à une « résistance à la compression quantique » des électrons, on peut vouloir comparer cette pression à une grandeur macroscopique caractérisant la compression ou l'élongation du solide : le module d'Young, également homogène à une contrainte (en pascals). Pour le lithium, $E = 4,9 \text{ GPa} = 4,9 \cdot 10^9 \text{ Pa}$. C'est moins d'un OdG de différence avec la pression de confinement. Les interactions entre atomes doivent aussi contribuer au module d'Young, mais cette pression de confinement quantique contribue clairement à E .

4 L'atome d'hydrogène *in a nutshell*

1. Appliquer le raisonnement de la partie précédente pour trouver une expression du rayon de l'atome d'hydrogène stable et de son énergie. Les estimer numériquement.

Correction

L'énergie d'un électron dans l'atome d'hydrogène est d'origine cinétique et potentielle électrostatique. On a vu la limite minimale $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$, supposons par exemple $\Delta x \Delta p_x = \hbar$. Alors, l'énergie totale de l'électron vérifie (pour R le rayon de l'atome) :

$$E = \frac{\hbar^2}{2mR^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Chercher à minimiser E , donne :

$$\frac{dE}{dR} = 0 \iff R = \frac{\hbar^2}{q^2 m} = a_0$$

On retrouve la taille typique de mécanique quantique. C'est en effet la définition du rayon de Bohr. L'énergie minimale vaut alors :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{m^2 q^2}{\hbar^4} - \frac{q^2 m q^2}{\hbar^2} = -\frac{mq^4}{2\hbar^2} = -E_0$$

qui est précisément l'énergie quantique typique définie dans la partie 1. On retrouve le Rydberg.

2. Adapter les réponses précédentes dans le cas du n^{e} état excité.

Correction

Pour le n^{e} état excité, l'onde électronique a n nœuds. On peut voir ça comme un confinement plus restrictif

de la fonction d'onde, sur une distance R/n . On trouve alors l'énergie :

$$E_n = -E_0 n^2$$

Une expression qui rappelle les énergies des niveaux excités d'un puits quantique infini.

Bonus : absorption par un électron libre

Montrer, dans le cadre relativiste, qu'il n'est pas possible qu'un électron libre immobile absorbe un photon.

Correction

Aussi surprenant que ça puisse paraître, l'absorption d'un photon par un électron libre n'est pas possible pour des raisons de lois de conservation.

On se place dans le référentiel où l'électron est immobile. $\gamma = (\sqrt{1 - \beta^2})^{-1}$ et $\beta = v/c$. La conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement donnent :

$$\begin{cases} mc^2 + h\nu = \gamma mc^2 \\ 0 + \frac{h\nu}{c} = \gamma mv \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \frac{h\nu}{c} = (\gamma - 1)mc \\ \gamma - 1 = \frac{v}{c}\gamma \end{cases}$$

Ainsi la dernière équation donne $1 - \frac{1}{\gamma} = \beta$, soit $1 - \sqrt{1 - \beta^2} = \beta$, qui se simplifie en $\beta(1 - \beta) = 0$. Les deux solutions sont impossibles.