

C. Kubach ¹
R. Frémont-Lamouranne ²

Apport d'un micro-ordinateur dans l'enseignement de quelques problèmes de physique moléculaire de base

L'enseignement de la mécanique quantique et des disciplines connexes telles que la spectroscopie et la liaison chimique, qui concernent directement les chimistes, présente des difficultés d'ordre mathématique et conceptuel. En effet, ces matières utilisent des mathématiques non élémentaires (équation différentielle, par exemple) qui ne conduisent qu'exceptionnellement à des résultats analytiques. Même dans ce cas, la complexité des résultats (fonctions de plusieurs variables, développement en polynômes...) fait que l'étudiant ne parvient pas à globaliser les données essentielles. La difficulté conceptuelle réside dans la maîtrise de notions fondamentales de fonctions d'onde, de quantification et continuum. Les enseignements de spectroscopie et de liaison chimique sont des révélateurs de ces difficultés puisque l'on s'aperçoit que l'étudiant ne parvient pas à faire une référence rapide à des propriétés établies en mécanique quantique. Cette lacune qui provient d'une « absence de manipulation » sur les fonctions d'onde peut être partiellement comblée par l'utilisation de micro-ordinateurs.

I. Préoccupations pédagogiques

I.1. Possibilités d'utilisation du micro-ordinateur

Dans le cadre de l'étude des propriétés des solutions de l'équation de Schrödinger, cette utilisation peut prendre la forme d'une *visualisation* d'un nombre limité de solutions analytiques préalablement introduites. Dans ce cas, l'étudiant est essentiellement passif puisqu'il ne participe pas à la détermination des solutions et le micro-ordinateur est ramené au rôle (précieux) de traceur de courbes. Il existe, par ailleurs, d'autres utilisations qui, conservant la *visualisation sur écran*, exploitent réellement les capacités de calcul de l'appareil et permettent à l'étudiant de déterminer lui-même les solutions recherchées. Le programme de détermination numérique des niveaux de vibration d'une molécule diatomique s'inscrit dans ce cadre. L'exploitation de ce programme a pour ambition d'apporter à l'étudiant un véritable travail pratique en mécanique quantique. Ceci suppose donc :

- l'observation de phénomènes (qui seront les solutions mathématiques et physiques de l'équation de Schrödinger);
- la mesure de quantités physiques (qui seront les niveaux d'énergie de vibration);
- l'exploitation des résultats, c'est-à-dire, soit la relation avec la théorie formelle (lorsque celle-ci est un acquis de l'étudiant), soit la formulation de « lois expérimentales ». Il est bien évident que tous ces points ne peuvent être abordés sans le recours à l'ordinateur.

I.2. Cadre d'exploitation et objectifs

L'exploitation du programme va être inscrit, cette année, dans le cycle de travaux pratiques de la Licence de chimie physique à une

date où l'enseignement de la mécanique quantique est achevé. Cette exploitation a été testée et mise au point, pendant l'année universitaire 1981-1982, à l'aide d'étudiants volontaires de la Licence de chimie physique. Les objectifs essentiels du programme sont :

- de familiariser l'étudiant avec la notion de quantification;
- de déterminer les premiers niveaux de vibration d'une molécule diatomique;
- de permettre à l'étudiant de visualiser les fonctions d'onde associées à ces niveaux.

Dans le premier objectif, on vise à démystifier la notion de quantification; en effet, l'étudiant vérifie que les solutions de l'équation de Schrödinger, habituellement retenues et enseignées, font partie d'un vaste ensemble de solutions mathématiques de cette équation. Il constate que c'est l'interprétation physique des fonctions d'onde, en terme de probabilité de présence, qui sélectionne les solutions en imposant aux fonctions d'être continues, non divergentes (ou régulières) et normalisables. Pour le second objectif, l'introduction de différents types de potentiels internucléaires permet à l'étudiant de tester ses connaissances dans les propriétés de l'oscillateur harmonique et la théorie des perturbations avec différents degrés de difficulté (perturbation au premier ordre, au second ordre). Enfin la visualisation des fonctions d'onde de vibration d'une molécule diatomique (objectif c) permet de vérifier la relation entre l'ordre énergétique des niveaux et le nombre de nœuds des fonctions associées et d'établir les liens entre les réponses fournies par les mécaniques quantique et classique. Comme on le voit, il est demandé à l'étudiant d'établir des relations entre les résultats du programme et ceux du cours traditionnel. Il est certain que la réalisation complète de ces objectifs ne peut être atteinte qu'avec des étudiants de second cycle; néanmoins, le programme peut être utilisé de façon partielle à titre *démonstratif* devant des étudiants de premier cycle.

¹ Laboratoire des collisions atomiques et moléculaires, Bât. 351, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay.

² Laboratoire de radiochimie, IPN, Bât. 100, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay.

I.3. Utilisation en travaux pratiques

Le binôme d'étudiants dispose d'une notice contenant une description succincte de la méthode (cf. paragraphe II), une marche à suivre et un questionnaire. Il utilise de façon répétitive le même programme et n'intervient au niveau informatique que pour modifier le potentiel internucléaire (cf. paragraphe IV). Cette modification se fait en introduisant une ligne de programme, fournie dans la notice; il n'est donc pas fait recours ici à une connaissance des étudiants en programmation. A la fin de la séance de travaux pratiques, l'étudiant remet un compte rendu qui permet de vérifier qu'il a su convenablement utiliser le programme et établir les relations avec la théorie formelle.

II. Support mathématique. Algorithme de Numerov

L'équation de Schrödinger associée au mouvement de vibration d'une molécule diatomique peut être ramenée, après changement d'unités, à l'expression suivante :

$$-\frac{d^2f}{dx^2} + V(x)f = Ef \quad (I)$$

où les énergies* et les abscisses sont repérées par rapport au minimum du potentiel. De nombreuses méthodes existent pour déterminer des solutions approchées de l'équation I. Certaines cherchent à obtenir les coefficients du développement de la fonction f sur une base limitée de fonctions connues (voir réf. 1). D'autres visent à obtenir une solution numérique (réf. 2). Parmi ces méthodes, l'algorithme de Numerov a été choisi pour son extrême simplicité.

Algorithme de Numerov

Dans cette méthode, la solution de l'équation I est déterminée pour des valeurs de x équidistantes et très proches telles que :

$$x_{n+1} - x_n = x_n - x_{n-1} = \dots = h \quad (II)$$

En développant à l'ordre 5 en $hf(x_n + h)$ et $f(x_n - h)$, on obtient :

$$f_{n+1} + f_{n-1} = 2f_n + h^2f_n'' + \frac{h^4}{12}f_n^{(4)} + O(h^6) \quad (III)$$

où $f_k = f(x_k)$.

En dérivant deux fois cette expression, on établit :

$$h^2(f_{n+1}'' + f_{n-1}'') = 2h^2f_n'' + h^4f_n^{(4)} + O(h^6) \quad (IV)$$

qui permet de déterminer $f_n^{(4)}$ figurant dans (III). Finalement, en utilisant l'équation I qui relie f_k'' à f_k suivant la relation :

$$f_k'' = [V(x_k) - E]f_k = y_k f_k \quad (V)$$

on obtient :

$$f_{n+1} = \left(1 - \frac{h^2}{12}y_{n+1}\right)^{-1} \left[\left(2 + \frac{5h^2}{6}y_n\right)f_n - \left(1 - \frac{h^2}{12}y_{n-1}\right)f_{n-1} \right] \quad (VI)$$

L'équation II permet la détermination de f_{n+1} si la solution est connue aux deux points précédents : x_n et x_{n-1} .

* L'unité d'énergie est $\frac{h}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ où μ est la masse réduite des noyaux et k la constante de force du potentiel harmonique.

II.1. Application aux puits de potentiel

Les états liés d'un puits de potentiel sont caractérisés par l'existence de deux régions classiquement interdites définies par $V(x) > E$. On utilise le fait que les solutions physiques de l'équation I sont exponentiellement décroissantes lorsque $V(x) \gg E$ pour commencer la construction de f . Plus précisément, on choisit un point x_1 suffisamment à l'intérieur de la première région classiquement interdite pour admettre que $f_1 = 0$. On attribue au point suivant x_2 une valeur f_2 compatible avec la précision de l'appareil*. On détermine alors f_3 en utilisant l'équation VI et ainsi de suite. Les solutions physiques de l'équation I auront un comportement évanescents dans la seconde région classiquement interdite.

II.2. Détermination des paramètres

Le potentiel harmonique $V(x) = x^2$, dont les niveaux d'énergie sont $E_v = 2(v + 1/2)$, est utilisé pour déterminer les valeurs de paramètres d'intégration x_1 et h . Le choix de ces valeurs résulte d'un compromis entre un temps de calcul assez court et une détermination suffisamment précise des premiers niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique ($0 \leq v < 6$). Nous avons obtenu :

$$x_1 = -\sqrt{E} - 2 \quad (VIIa)$$

$$x_M = -x_1 \quad (VIIb)$$

$$h = 2\sqrt{E/[5(E+1)]} \quad (VIIc)$$

Les quantités $\pm\sqrt{E}$ déterminent les positions des deux points tournants qui séparent les deux régions classiquement interdites de la région classiquement permise. L'équation VIIa montre qu'un segment de deux unités est choisi dans la première zone classiquement interdite. L'équation VIIb définit le point x_M , symétrique de x_1 par rapport au minimum de potentiel, où la construction de la fonction f est achevée. Enfin l'équation VIIc assure, pour une fonction f ayant N nœuds, $10(N+1)$ points de détermination dans la région classiquement permise. La forme de l'équation VIIc provient du fait qu'une fonction de l'oscillateur harmonique à v nœuds correspond à une énergie $2(v+1/2)$ et que la longueur de la zone classiquement permise est $2\sqrt{E}$. D'autres paramètres d'échelle, qui dépendent du type d'appareil utilisé, ont été déterminés pour visualiser sur l'écran du mini-ordinateur utilisé (TRS 80 modèle 1) les solutions de l'équation de Schrödinger dans une grande gamme d'énergie ($0,1 < E < 15$).

Pour éviter une nouvelle détermination des paramètres lors des modifications de potentiel on se limitera par la suite à des potentiels proches du potentiel harmonique.

III. Organisation du programme

La définition du potentiel se fait dans un sous-programme. Ceci permet de modifier le potentiel sans bouleverser le programme. Dès lors, l'unique donnée à introduire est l'énergie E déterminant les valeurs des paramètres d'intégration (équation VII). Pour chaque valeur de x calculée apparaissent, simultanément sur l'écran, la courbe d'énergie potentielle, la localisation de la région classiquement permise ainsi que la solution de l'équation de Schrödinger. Cette solution est généralement divergente dans la deuxième région classiquement interdite. Elle ne converge que pour des valeurs particulières (valeurs quantifiées notées E_v). La recherche des valeurs de E_v , qui constitue l'objectif essentiel, se fait par tâtonnements, c'est-à-dire par utilisation répétitive du même programme après avoir remarqué que le signe de la divergence dépend du signe de $E - E_v$ (cf. figure 1). Le temps de réponse de l'appareil correspondant à la sortie graphique complète associée à une énergie est de l'ordre d'une dizaine de secondes.

* La valeur de f_2 doit être choisie assez petite pour éviter que f ne dépasse la valeur maximale acceptée par l'appareil et assez grande pour éviter les erreurs de troncature.

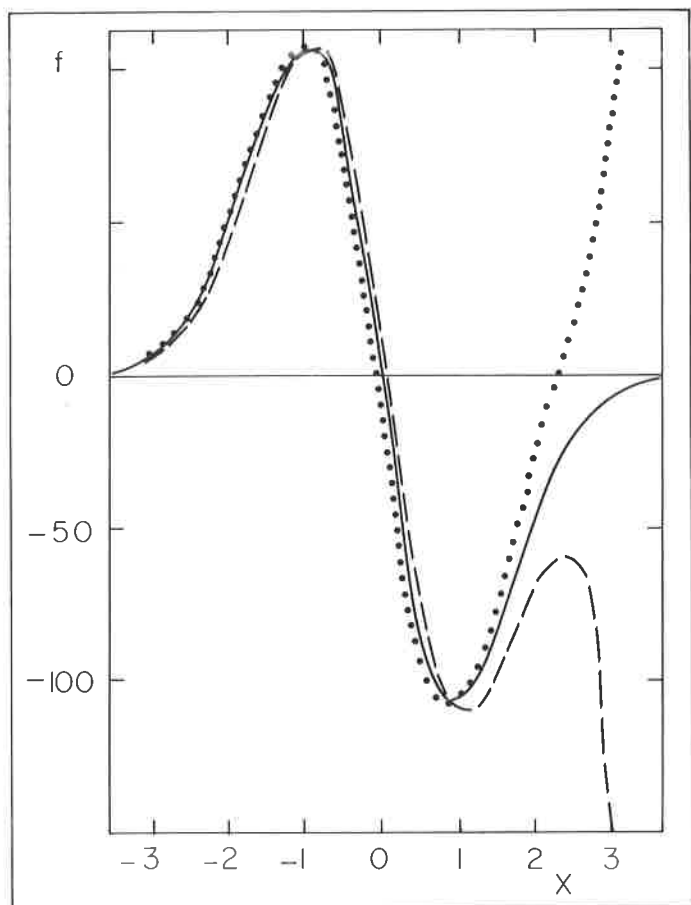


Figure 1. Illustration du concept de quantification pour le niveau $v = 1$ de l'oscillateur harmonique. Les solutions de l'équation de Schrödinger sont présentées pour $E = 3$ (—), $2,9$ (-----) et $3,1$ (·····). Ces solutions sont reportées en unités arbitraires.

IV. Exercices proposés aux étudiants

IV.1. Oscillateur harmonique

Le potentiel harmonique constitue la première approximation du potentiel que subissent les noyaux d'une molécule diatomique. Il est, par ailleurs, étudié analytiquement et l'expression des niveaux d'énergie ainsi que l'allure générale des fonctions d'onde constituent habituellement un acquis de l'étudiant. Avec le programme actuel, l'étudiant observe la différence de comportement entre les solutions uniquement mathématiques et les solutions physiques (cf. figure 1). Il doit déterminer les valeurs des premiers niveaux d'énergie et constater ensuite qu'il est en présence d'un potentiel harmonique, puisqu'il vérifie la loi $E_{v, \alpha}(v + 1/2)$ avec une précision de l'ordre de 0,2 % (pour $v < 6$). Il doit établir enfin le lien entre mécanique classique et quantique pour les hauts niveaux vibrationnels (grande probabilité de présence autour des points tournants).

IV.2. Introduction d'une perturbation

Pour reproduire de façon satisfaisante le potentiel internucléaire d'une molécule diatomique sur une gamme étendue de distances internucléaires, il est nécessaire d'ajouter un terme anharmonique au potentiel harmonique considéré jusqu'ici. Pour les cas où cette adjonction ne modifie que légèrement le potentiel, cette étape permet une comparaison avec les résultats théoriques du traitement des perturbations. En pratique, l'étudiant qui a déterminé les niveaux d'énergie du système non perturbé, introduit lui-même la perturbation et constate son effet sur les niveaux

Dans les revues

- Les procédures d'évaluation ont-elles leur part de responsabilité dans l'échec scolaire ?

par G. Noizet et J. P. Caverni, *Revue Française de Pédagogie*, 1983 (janvier-mars), 62, 7-14.

Sans apporter d'éléments réellement nouveaux sur le problème, cet article fait une synthèse de divers travaux antérieurs. Y sont notamment évoqués : les effets induits par une formulation positive ou négative des questions (QCM), la variance des correcteurs et la non-indépendance des critères (fond/forme), les écueils de l'évaluation continue pour les élèves faibles, qui ont des difficultés à faire reconnaître leurs progrès en raison de la rémanence des évaluations précédentes.

- Clarifying the concept of equilibrium in chemically reacting systems

par W. F. Harris, *J. of Chem. Ed.*, 1982, 59, 12, 1034-6.

Mise au point simple et claire sur la définition de la constante d'équilibre, unique pour un système donné à une température donnée, quel que soit l'état physique des constituants, mesurée par un nombre sans dimensions.

- Fundamental remarks on so-called reaction equations

par J. Weninger, *Eur. J. of Sci. Ed.*, 1982 (oct.-déc.), 4, n° 4, 391-6.

L'auteur discute le bien-fondé de l'utilisation du signe = et de celle des flèches, simples ou doubles, dans les équations chimiques. Il propose diverses expressions pour remplacer celle de « équation chimique ».

- La matière dans tous ses états

Numéro spécial hors série, n° 41 de « *Sciences et Avenir* ».

Ordre et anarchie dans les structures atomiques (A. Guinier). Deux cents ans de cristallographie (P. de Latil). Des matériaux sur mesure (P. Lacombe). Comment se forment les cristaux (A. Bonissent). La valse des molécules dans les liquides (Ch. Regnaut). Micelles, macromolécules et gels (F. Rondelez). La révolution des verres métalliques (Ch. Janot). Le monde fascinant des hautes pressions (B. Leneindre-Boris Oksengorn). Aux confins du zéro absolu (D. Thoulouze). Conducteurs et supraconducteurs organiques (D. Jérôme). Les promesses des plasmas (J. L. Lavallard). Gaz dégénérés, naines blanches et étoiles à neutrons (E. Schatzman). Illustration abondante.

d'énergie du système non perturbé. Deux types de potentiel sont proposés :

1. $V(x) = x^2 - \alpha x^3$
2. $V(x) = x^2 - \alpha|x^3|$

où α est une constante positive telle que les termes de 1. et 2. soient des perturbations. La résolution de l'équation de Schrödinger, avec comme valeur de l'énergie celle du niveau fondamental de l'oscillateur non perturbé, conduit à une divergence beaucoup plus grande dans le cas 2 que dans le cas 1 (cf. figure 2). L'étudiant doit résoudre cette énigme en remarquant que le terme de perturbation au premier ordre, qui est la valeur moyenne de la perturbation pour la fonction d'onde non perturbée, est nul dans le cas 1 et non nul pour 2. On utilise ici un raisonnement basé sur les propriétés de symétrie et fréquemment invoqué par exemple lors de l'établissement des règles de sélection. Pour pousser plus loin la relation avec le traitement des perturbations, l'étudiant effectue, dans le cas du potentiel 2, un calcul analytique du terme de perturbation au premier ordre et constate l'accord entre le résultat analytique et la valeur de l'énergie obtenue à l'aide du programme. Dans le cas du potentiel 1 qui

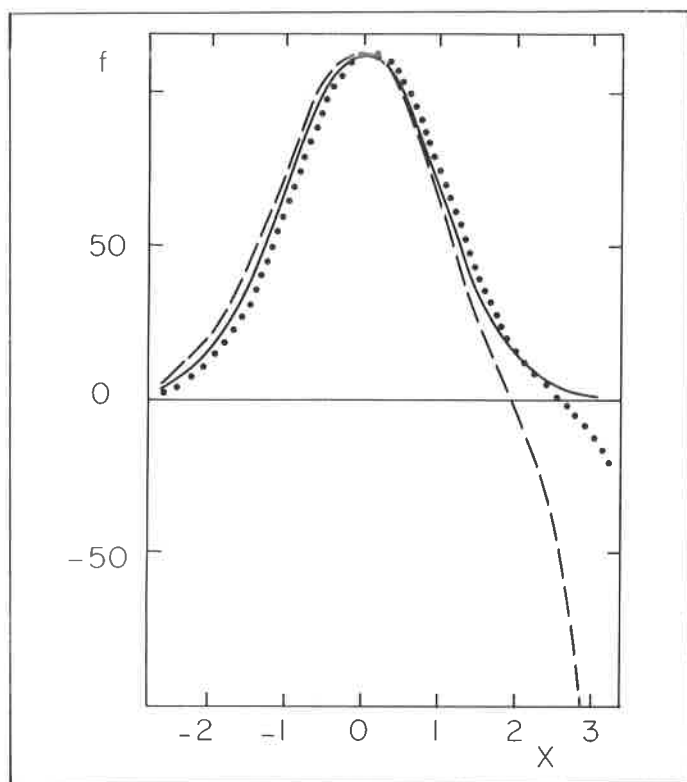


Figure 2. Solutions de l'équation de Schrödinger pour les potentiels: $V(x) = x^2$ (—), $V(x) = x^2 - 0,1 x^3$ (·····) et $V(x) = x^2 - 0,1|x^3|$ (-----). Dans chaque cas, l'énergie introduite est celle de l'état fondamental de l'oscillateur harmonique. Ces solutions sont reportées en unités arbitraires.

représente physiquement la vibration anharmonique d'une molécule diatomique, l'étudiant vérifie que, sur les premiers niveaux ($v \leq 2$), les corrections en énergie, induites par la perturbation, sont bien proportionnelles à $-(v + 1/2)^2$.

IV.3. Fonctions du continuum

D'intéressantes propriétés des états électroniques répulsifs peuvent être montrées en modifiant le potentiel harmonique (introduction de $V(x) = 0$ pour $x > 0$). L'étudiant vérifie alors que, quelle que soit l'énergie introduite, il n'y a plus de solution divergente, c'est-à-dire qu'il n'y a plus de quantification. Il vérifie, aussi, que les solutions de l'équation de Schrödinger ont un comportement sinusoïdal dans les régions sans potentiel.

VI. Évaluation du programme

L'évaluation de ce programme, testé sur un petit groupe d'étudiants volontaires, ne peut être que partielle et imparfaite. Néanmoins, elle permet de préciser certains points concernant les objectifs, le contenu et les interactions avec les étudiants. Les intentions pédagogiques et les objectifs éducatifs sont explicités dans le document écrit donné aux étudiants avant la séance de travaux pratiques. Le succès obtenu dans la rédaction du compte rendu devrait permettre à l'étudiant de s'assurer que les objectifs définis ont été atteints. Les prérequis nécessaires (quantification, continuum, oscillateur harmonique, théorie des perturbations) sont contenus dans le cours de mécanique quantique (niveau second cycle) et le travail pratique constitue une méthode originale de renforcement et approfondissement de ces notions. L'introduction dans l'évaluation finale du certificat de questions « élucidées » par l'apport du programme devrait être la procédure indispensable de mesure de son impact. Comme nous l'avons déjà souligné, le micro-ordinateur est le seul moyen de développer l'étude présentée ici, en

raison de sa capacité de calcul et de ses possibilités de visualisation d'animation qu'il permet. Il est certain qu'il assure un nouveau type de perception et mémorisation. A cet égard, une priorité absolue a été accordée à la sortie du graphique, les messages littéraires étant quasiment inexistantes. Une attention particulière a été portée à la détermination des paramètres d'échelle qui assurent une bonne visualisation quelle que soit l'énergie choisie. Ceci permet d'obtenir une résolution graphique compatible avec la précision recherchée (en dépit d'une faiblesse particulière du TRS 80 à ce niveau). L'étude de l'interaction de l'étudiant avec ordinateur fait apparaître que l'utilisateur a une part d'initiative importante dans le déroulement du travail pratique. En particulier, l'utilisateur apprécie généralement que l'évolution du travail se fasse à son rythme et avec une progression dans les difficultés abordées. On pourrait regretter l'absence sur l'écran, de messages de directives, d'éditeurs de commentaires appropriés en fonction du choix ou des réponses de l'étudiant ainsi que l'absence d'enregistrement des réponses permettant à l'enseignant de dresser des statistiques. Néanmoins, ceci ne crée pas de difficulté majeure car, dans l'étude abordée, il n'y a pas de bonnes et de mauvaises méthodes. Celles-ci sont en effet obtenues par la même méthode, avec la même précision et elles ne se distinguent que par leur intérêt physique. En ce qui concerne la méthode numérique incluse dans le programme (utilisation de l'algorithme de Numérov), son exactitude et sa précision sont bien connues (cf. réf. 3) et elles ont été vérifiées ici. Il nous reste à réaliser, en fin d'année universitaire, une évaluation plus systématique auprès des utilisateurs montrant que l'apprentissage de nombreuses notions délicates a été facilité par le recours au programme.

VI. Conclusion

Le programme présenté vise à rendre dynamique la compréhension de quelques problèmes de base de la physique moléculaire. Ceci est obtenu en faisant participer l'étudiant à la détermination de solutions quantiques et en utilisant au maximum la visualisation. Dans l'exploitation proposée on a évité l'intervention de l'étudiant au niveau informatique et ramené le micro-ordinateur à un rôle comparable à celui d'un appareil scientifique qui, par ses « mesures », renvoie constamment l'étudiant aux résultats de l'enseignement traditionnel. On réduit ainsi le risque de détournement d'intérêt de la discipline enseignée au profit de l'électronique et de l'informatique. Le programme peut être, bien sûr, étendu au calcul des propriétés faisant intervenir les fonctions d'ondes telles que la détermination des facteurs de Franck Condon, par exemple. Il est aussi approprié à l'étude de sujets de plus grandes difficultés, tels que la recherche des états quasi liés d'un potentiel possédant une bosse. Ce sujet est actuellement proposé à des étudiants du D.E.A. de chimie physique.

Références

- (1) J. S. Sims et G. E. Ewing, *Journal of Chemical Education*, 1979, **56**, 546.
- (2) K. S. Kunz, *Numerical Analysis*, McGraw Hill (1957).
- (3) A. C. Allison, *Journal of Computational Physics*, 1970, **6**, 378.

Cours commun des Universités d'Aix-la-Chapelle, Liège, Lille et Milan

Ce cours, financé par la Commission des Communautés Européennes, est intitulé « *Application of homogeneous catalysis and selective organometallic reactions in chemical synthesis* ».

Il sera présenté à Liège, les 20, 21 et 22 juin 1983; son niveau est de 3^e Cycle et il s'adresse à des chercheurs provenant des milieux universitaires et industriels.

Pour obtenir le programme, s'adresser à M. A. J. Hubert, Laboratoire de chimie macromoléculaire et de catalyse organique, Université de Liège, Sart-Tilman, 4000 Liège, Belgique.