



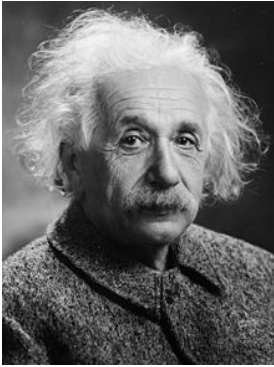






Approche ondulatoire de la mécanique quantique

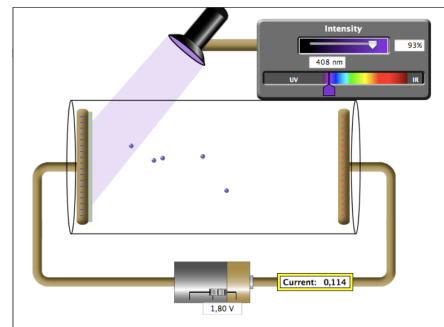
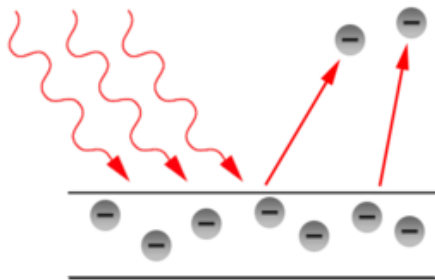
Il s'agit d'une branche "moderne" de la physique, née au début du 20ème siècle, grâce notamment aux travaux de Niels Bohr (danois), de Louis de Broglie (français), de Paul Dirac (britannique), d'Albert Einstein (allemand, suisse, autrichien, américain), de Werner Heisenberg (allemand), de Max Planck (allemand) ou encore d'Erwin Schrödinger (autrichien).

		
Niels Bohr 1885-1962	Arthur Compton 1882-1962	Louis de Broglie 1892-1987
		
Paul Dirac 1902-1984	Albert Einstein 1879-1955	Werner Heisenberg 1901-1976
		
Robert Millikan 1868-1953	Max Planck 1858-1947	Erwin Schrödinger 1887-1961

La physique quantique est née de l'interprétation d'expériences troublantes que les théories classiques ne parvenaient pas à expliquer, notamment dans le cadre du comportement ondulatoire de la lumière, mis à l'honneur dans les expériences d'interférences et de diffraction, étudiées au 19ème siècle.

- ① Rayonnement thermique : pour expliquer le rayonnement lumineux émis par un corps chauffé, Max Planck émet l'hypothèse que l'échange énergétique entre matière et rayonnement se fait par multiple d'un **quantum d'énergie** : $E = h\nu$.
- ② Effet photoélectrique : un métal éclairé par un rayonnement UV peut émettre des électrons si la fréquence du rayonnement incident dépasse un certain seuil ν_s , dont la valeur dépend du métal.

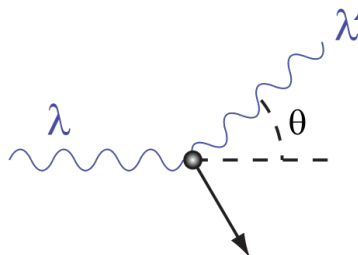
<http://phet.colorado.edu/en/simulation/photoelectric>



Albert Einstein propose (en 1905) que le rayonnement même est constitué de **quanta de lumière** chacun contenant l'énergie $E = h\nu$. Il prévoit ainsi l'existence d'un seuil d'extraction car un seul quantum de lumière peut être absorbé par un électron, l'énergie de ce quantum doit donc être à elle-seule supérieure au travail d'extraction nécessaire ($E > W$).

Cette théorie prévoit non seulement l'existence d'un seuil $\nu_s = \frac{W}{h}$ mais anticipe également l'énergie cinétique de l'électron ainsi libéré : $E_c = E - W = h(\nu - \nu_s)$. Ces prédictions seront confirmées par les expériences de Robert Millikan (américain) et vaudront à Einstein le prix Nobel en 1922 et à Millikan en 1923.

- ③ Diffusion Compton : Jusqu'en 1922, la diffusion était perçue comme la réémission, par la matière soumise à un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ , de nouvelles ondes électromagnétiques de même longueur d'onde λ , par linéarité du PFD et des équations de Maxwell. En 1922, Arthur Compton (américain) observe la diffusion de rayons X par une cible de carbone. Il observe alors une onde diffusée, de longueur d'onde différente de la longueur d'onde incidente. La mesure confirme le calcul relativiste : $\lambda' = \lambda + \frac{h}{m_e c}(1 - \cos \theta)$.



I Fonction d'onde

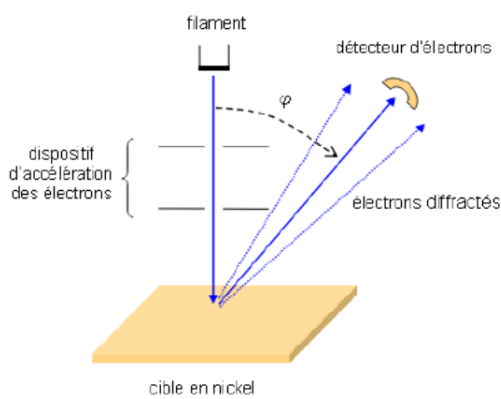
I.1 Dualité onde-corpuscule

a Le photon

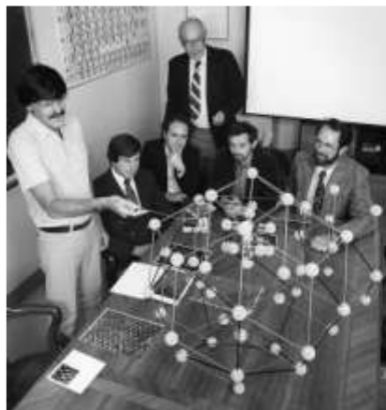
b Onde de matière

Louis De Broglie a l'idée en 1924 d'appliquer à la matière la même dualité, et d'imaginer que celle-ci, a priori fondamentalement corpusculaire, puisse aussi avoir un comportement ondulatoire, et donc d'imaginer des "ondes de matière".

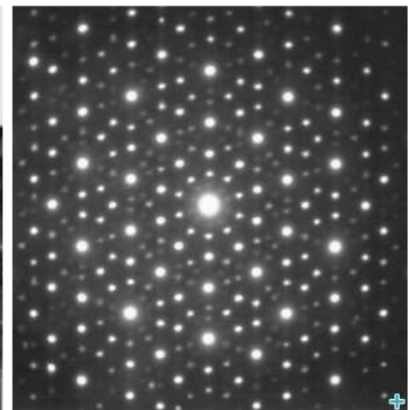
Dès 1927, la prédiction est confirmée expérimentalement par Davison et Germer. Ils réalisent la diffraction d'électrons par un monocristal de nickel (le réseau cristallin présente une structure spatiale périodique et joue le rôle d'un réseau) Les figures de diffraction obtenues sont comparables à celles données par la diffraction de rayons X de longueur d'onde comparable.



Principe de l'expérience



le réseau cristallin du Nickel



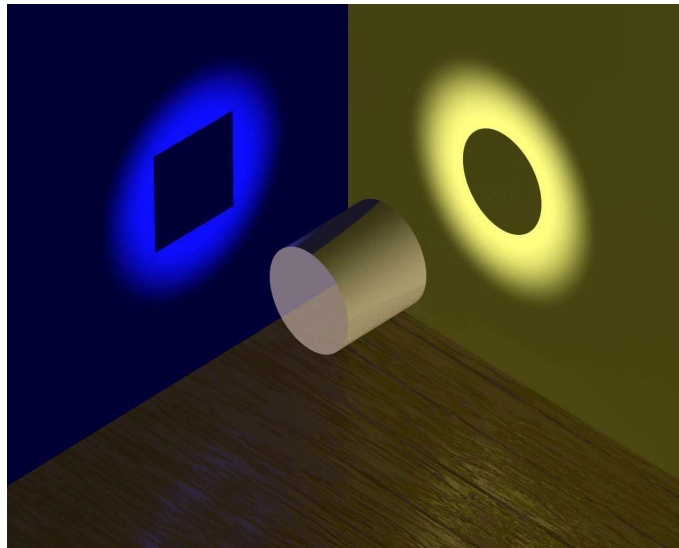
la figure de diffraction obtenue

Les solides cristallins présentent au niveau atomique un arrangement parfaitement ordonné (voir cours de chimie), périodique dans les trois directions de l'espace avec des périodes de l'ordre de 1 Angström. Or les objets périodiques ont la propriété de diffracter (voir le cas des fentes d'Young) d'une manière caractéristique une onde dont la longueur d'onde est proche de leur période (λ proche de la distance a entre les deux fentes dans le cas des fentes d'Young). Ainsi, la découverte en 1912 par Max von Laue de la diffraction des rayons X par les cristaux avait prouvé à la fois la nature ondulatoire de ces rayons et la structure périodique des cristaux (elle avait aussi permis de mesurer la longueur d'onde des rayons X).

De la même manière, la diffraction d'un faisceau d'électrons par un cristal de nickel montra que ces particules peuvent avoir un comportement ondulatoire et permit de vérifier quantitativement la formule de De Broglie.

c Principe de complémentarité

La figure ci-dessous représente la métaphore du cylindre : si on éclaire un cylindre sur sa longueur, l'ombre projetée sur un mur donne un rectangle. Au contraire, si on l'éclaire face à sa base, l'ombre donne un cercle. On a deux vues différentes d'un même objet : le cylindre.



De même, les aspects corpusculaire et ondulatoire sont deux représentations complémentaires d'une seule et même chose. Tout dépend où, quand et comment on l'observe. On appelle parfois *quanton*, un objet quantique qui présente des aspects corpusculaire et ondulatoire.

I.2 État quantique d'une particule

a Probabilité de présence

En Mécanique Quantique, on associe à toute particule une fonction d'onde à *valeurs complexes* $\psi(M, t)$ telle que la probabilité de présence dP de la particule à l'instant t dans un élément de volume $d\tau$ autour du point M est

$$dP(M, t) = |\psi(M, t)|^2 d\tau$$

Contrairement aux fonctions complexes rencontrées dans d'autres domaines de la physique, la partie réelle ne joue pas de rôle privilégié. La fonction d'onde n'est pas une commodité de calcul dont la partie réelle seule aurait une signification physique, mais c'est une grandeur intrinsèquement complexe, dont le carré du module a une signification physique déterminante.

Dans la suite, on travaillera sur des problèmes 1D ; la position de la particule est alors repérée par une abscisse x ; la fonction d'onde $\psi(x, t)$ est telle que la probabilité de présence dP de la particule à l'instant t dans un tronçon $[x + xdx]$ est

$$dP(M, t) = |\psi(x, t)|^2 dx$$

b Normalisation

La particule ayant une probabilité 1 d'être quelque part dans l'espace, ψ doit satisfaire à la condition de normalisation

$$\iiint_{\text{espace}} |\psi(M, t)|^2 d\tau = 1$$

Pour les problèmes 1D, la particule ayant une probabilité 1 d'être quelque part dans l'espace, ψ doit satisfaire à la condition de normalisation

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1$$

Propriétés souhaitées

On demande à l'équation régissant la fonction d'onde d'une particule de satisfaire les propriétés suivantes :

- **Linéarité** — La linéarité de l'équation permet d'établir le théorème de superposition :
Si $\psi_1(M, t)$ et $\psi_2(M, t)$ sont des fonctions d'onde décrivant des états d'une particule, toute combinaison linéaire

$$\psi(M, t) = \lambda_1 \psi_1(M, t) + \lambda_2 \psi_2(M, t)$$

décrit un état possible de la particule.

- **Ordre 1 par rapport au temps** — La connaissance de l'état à un instant t permet ainsi de déterminer l'état à $t + dt$, et, par intégration temporelle, à une date ultérieure $t' > t$.
- **Principe de correspondance** — Les prévisions de la théorie quantique doivent se confondre avec celles de la théorie classique dans le domaine de validité de cette dernière.

Application : On revient sur l'interprétation de l'expérience d'interférences d'Young (avec source lumineuse ou de particules matérielles) en s'appuyant sur l'interprétation probabiliste de Born exploitant la fonction d'onde. Les trous sont toujours considérés comme identiques et "éclairés" exactement de la même façon et on note :

- ψ_1 la fonction d'onde associée à un quanton avec le trou supérieur ouvert seul ;
- ψ_2 la fonction d'onde associée à un quanton avec le trou inférieur ouvert seul ;
- ψ la fonction d'onde associée à un quanton avec les deux trous ouverts.

Si seul le trou supérieur est ouvert, alors la probabilité qu'un quanton parvienne sur un élément de surface dS infinitésimal placé en M sur l'écran à l'instant t est $dP_1(M, t) = |\psi_1(M, t)|^2 dS$, et de même pour le trou 2 seul.

1. Si la situation est symétrique, comment peut-on écrire ψ à partir de ψ_1 et ψ_2 (attention à la normalisation!) ?
2. Exprimer la probabilité qu'un quanton parvienne sur un élément de surface dS infinitésimal placé en M sur l'écran à l'instant t lorsque les 2 trous sont ouverts. On fera apparaître un terme d'interférence que l'on exprimera en fonction du déphasage entre les deux fonctions d'onde initiales.

Exemple, A.Tonomura, J. Endo, T.Matsuda et T. Kawasaki (Am. J. Phys 57 Feb 1989) ont réalisé dès 1989 une figure d'interférence avec des électrons, dans un dispositif équivalent à celui du biprisme de Fresnels. Les électrons sont détectés sur un écran fluorescent.

<http://www.hitachi.com/rd/portal/research/em/movie.html>

I.3 Principe d'incertitude d'Heisenberg

L'information contenue dans la fonction d'onde est de nature probabiliste ; en particulier, on ne peut pas connaître simultanément l'abscisse x et la composante p_x de la quantité de mouvement selon \vec{e}_x . Si on note Δx l'indétermination sur x et Δp_x l'indétermination sur p_x , cette limitation s'exprime par

$$\Delta x \times \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

II Équation de Schrödinger

II.1 Énoncé

La fonction d'onde d'une particule quantique est solution de l'équation suivante, due à Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x, t)$$

Cette équation est bien linéaire, et d'ordre 1 par rapport au temps. Elle apparaît comme une équation voisine d'une équation de diffusion, mais avec un coefficient de diffusion *imaginaire*!

II.2 États stationnaires

On appelle *état stationnaire* un état décrit par une fonction d'onde qui peut s'écrire sous la forme d'un produit d'une fonction spatiale par une fonction temporelle :

$$\psi(x, t) = \varphi(x)f(t)$$

Les états stationnaires sont des états d'énergie \mathcal{E} constante. La forme générale des états stationnaires d'une particule libre est

$$\psi_{ES}(x, t) = \varphi(x) \exp\left(-\frac{i\mathcal{E}t}{\hbar}\right)$$

où la partie spatiale est solution de l'équation différentielle

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi''(x) + V(x)\varphi(x) = \mathcal{E}\varphi(x)$$

III Particule libre

III.1 États stationnaires

a OPPM

La fonction d'onde d'une particule libre est solution de l'équation suivante, due à Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$$

b Relation de dispersion

c Interprétation

Pour une onde plane progressive harmonique $\psi(M, t) = A \exp(i(kx - \omega t))$, la densité linéique de probabilité de présence est

$$\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2 = |A|^2$$

Elle est donc uniforme ; la condition de normalisation

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, t) dx = 1$$

ne peut donc pas être satisfaite, car l'intégrale est nulle si $|A| = 0$, et infinie si $|A| \neq 0$.

Cette fonction d'onde n'est donc pas adaptée à la description d'une particule libre localisée. Ceci n'est pas surprenant, car la localisation est incompatible avec la connaissance parfaite de la quantité de mouvement, comme l'indique l'inégalité de Heisenberg.

On obtient une probabilité de 1 si on intègre sur un intervalle de largeur L telle que

$$|A|^2 L = 1$$

On peut donc interpréter cette onde plane progressive harmonique comme décrivant un faisceau homogène de particules de densité linéique $\frac{1}{L} = |A|^2$.

III.2 Paquet d'ondes

On construit un paquet d'ondes en sommant des ondes planes progressives harmoniques de vecteurs d'onde k voisins d'une valeur moyenne k_0 :

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(k) \exp(i(kx - \omega t)) dk$$

L'extension spatiale Δx du paquet d'onde est reliée à la largeur Δk de la fonction $A(k)$ par la relation de Fourier

$$\Delta x \Delta k \geq \frac{1}{2}$$

En multipliant par \hbar , on obtient, avec $\Delta p = \hbar \Delta k$:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

On retrouve l'inégalité de Heisenberg pour les variables conjuguées position-quantité de mouvement.

III.3 Vecteur densité de courant de probabilité

Soit une particule dont l'état est décrit par un paquet d'onde $\psi(x, t)$ de vitesse de groupe $\vec{v}_g = \frac{\hbar k_0}{m} \vec{e}_x$. Le vecteur densité de courant de probabilité associé à ce paquet d'onde est le vecteur :

$$\vec{j}(M, t) = \rho(x, t) \vec{v}_g = |\psi(x, t)|^2 \vec{v}_g = |\psi(x, t)|^2 \frac{\hbar k_0}{m} \vec{e}_x$$

IV Particule dans un puits de potentiel

IV.1 Puits de potentiel infini

a Modélisation

On interdit à une particule d'accéder au domaine $x < 0$ et $x > a$ en la soumettant au potentiel

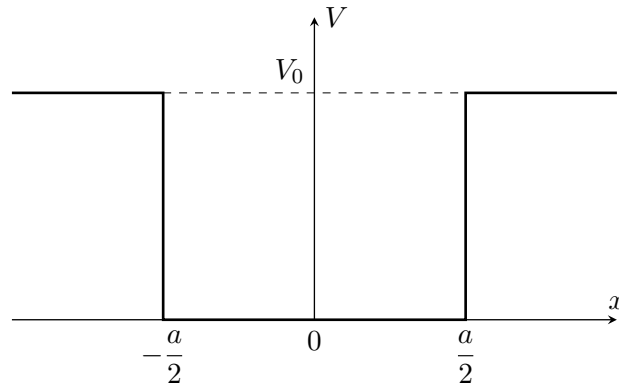
$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{pour } x < 0 \\ 0 & \text{pour } 0 < x < a \\ \infty & \text{pour } x > a \end{cases}$$

b Solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger

c Quantification des niveaux d'énergie

IV.2 Puits de potentiel fini

a Modélisation



On soumet la particule à un puits de potentiel de profondeur finie, défini par

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{pour } |x| < \frac{a}{2} \\ V_0 & \text{pour } |x| > \frac{a}{2} \end{cases}$$

Le puits infini étudié précédemment correspond à la limite $V_0 \rightarrow \infty$.

b Forme générale des états stationnaires liés

On s'intéresse aux *états stationnaires liés*, c'est-à-dire aux états d'énergie $E \in]0, V_0[$.

— domaine (1) : $x < -\frac{L}{2}$; la partie spatiale de la fonction d'état vérifie l'équation

$$\varphi_1''(x) - \left(\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \right) \varphi_1(x) = 0$$

Comme $V_0 - E > 0$, la solution générale est, en posant $\frac{1}{\delta} = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$:

$$\varphi_1(x) = A_1 e^{-x/\delta} + B_1 e^{x/\delta}$$

— domaine (2) : $|x| < \frac{L}{2}$; la partie spatiale de la fonction d'état vérifie l'équation

$$\varphi_2''(x) + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right) \varphi_2(x) = 0$$

La solution générale est, en posant $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$:

$$\varphi_2(x) = A_2 \cos kx + B_2 \sin kx$$

— domaine (3) : $x > \frac{L}{2}$; la partie spatiale de la fonction d'état vérifie l'équation

$$\varphi_3''(x) - \left(\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \right) \varphi_3(x) = 0$$

Comme $V_0 - E > 0$, la solution générale est, en posant $\frac{1}{\delta} = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$:

$$\varphi_3(x) = A_3 e^{-x/\delta} + B_3 e^{x/\delta}$$

Les solutions doivent en outre satisfaire les conditions aux limites suivantes :

- rester bornées en $\pm\infty$,
- être continues et à dérivées premières continues en $\pm\frac{a}{2}$, puisqu'elles sont deux fois dérivables.

c États stationnaires pairs

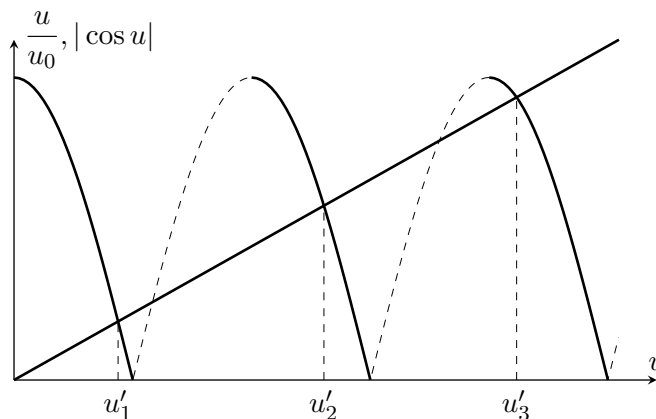
L'équation $\frac{1}{\delta} = k \tan \frac{ka}{2}$ impose $\tan \frac{ka}{2} > 0$; en éliminant δ , on obtient

$$k_0^2 = k^2 \left(1 + \tan^2 \frac{ka}{2} \right) = \frac{k^2}{\cos^2 \frac{ka}{2}}$$

En posant $u = \frac{ka}{2}$ et $u_0 = \frac{k_0 a}{2}$, on se ramène à la recherche de u tel que

$$\frac{u}{u_0} = |\cos u| \text{ avec } \tan u > 0$$

On résout ce problème graphiquement en cherchant les intersections de la courbe représentative de $u \rightarrow |\cos u|$ avec la droite $u \rightarrow \frac{u}{u_0}$. On représente en tirets la courbe dans les domaines où $\tan u < 0$; les solutions sont alors écartées.



On obtient un nombre fini d'intersections, d'abscisses u'_1, u'_2, u'_3 dans le cas de figure ci-dessus. Les valeurs correspondantes de k sont

$$k'_n = \frac{2u'_n}{a}$$

d États stationnaires impairs

$$\frac{1}{\delta} = -k \cotan \frac{ka}{2} \quad (2)$$

où δ et k sont liés par

$$\frac{1}{\delta^2} = \frac{2mV_0}{\hbar^2} - \frac{2mE}{\hbar^2} = k_0^2 - k^2 \text{ en posant } k_0^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$$

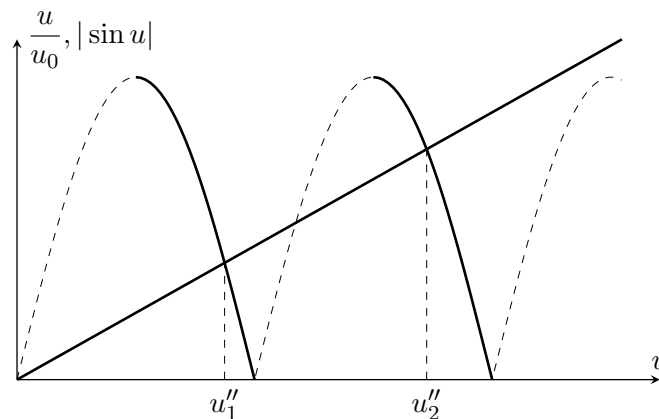
L'équation (2) impose $\cotan \frac{ka}{2} < 0$; en éliminant δ , on obtient

$$k_0^2 = k^2 \left(1 + \cotan^2 \frac{ka}{2} \right) = \frac{k^2}{\sin^2 \frac{ka}{2}}$$

En posant $u = \frac{ka}{2}$ et $u_0 = \frac{k_0 a}{2}$, on se ramène à la recherche de u tel que

$$\frac{u}{u_0} = |\sin u| \text{ avec } \tan u < 0$$

On résout ce problème graphiquement en cherchant les intersections de la courbe représentative de $u \rightarrow |\sin u|$ avec la droite $u \rightarrow \frac{u}{u_0}$. On représente en tirets la courbe dans les domaines où $\tan u < 0$; les solutions sont alors écartées.

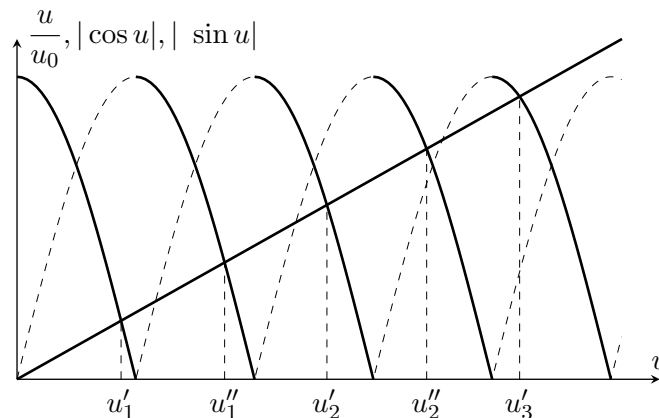


On obtient un nombre fini d'intersections, d'abscisses u''_1, u''_2 , dans le cas de figure ci-dessus. Les valeurs correspondantes de k sont

$$k''_n = \frac{2u''_n}{a}$$

e Quantification des énergies des états stationnaires liés

En prenant en compte tous les états, quelle que soit leur parité, on obtient le résultat suivant, qui se généralise à toute forme de puits de potentiel : **les énergies des états liés dans un puits de potentiel sont quantifiées.**



L'état fondamental correspond à un état pair, et les états suivants sont alternativement impairs et pairs.

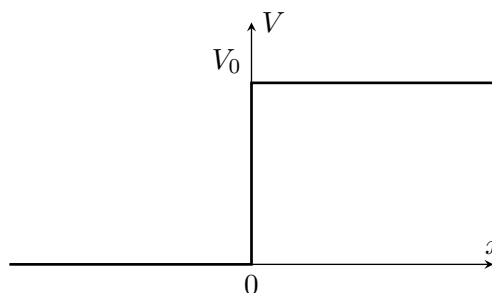
V Effet tunnel

V.1 Marche de potentiel

a Description de la marche de potentiel

On soumet la particule à une marche de potentiel de hauteur finie, défini par

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{pour } x < 0 \\ V_0 & \text{pour } x > 0 \end{cases}$$



b États stationnaires

On s'intéresse aux *états stationnaires* d'énergie $E \in]0, V_0[$. L'équation de Schrödinger se réduit à

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi''(x) + V(x)\varphi(x) = E\varphi(x)$$

— domaine (1) : $x < 0$; la partie spatiale de la fonction d'état vérifie l'équation

$$\varphi_1''(x) + \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)\varphi_1(x) = 0$$

Comme $E > 0$, la solution générale est, en posant $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$:

$$\varphi_1(x) = A_1 \exp(ikx) + B_1 \exp(-ikx)$$

— domaine (2) : $x > 0$; la partie spatiale de la fonction d'état vérifie l'équation

$$\varphi_2''(x) + \left(\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\right)\varphi_2(x) = 0$$

La solution générale est, en introduisant la distance δ telle $\frac{1}{\delta} = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$:

$$\varphi_2(x) = A_2 \exp\left(\frac{x}{\delta}\right) + B_2 \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right)$$

Les solutions doivent en outre satisfaire les conditions aux limites suivantes :

— rester bornées en $\pm\infty$, ce qui impose

$$A_2 = 0$$

— être continues et à dérivées premières continues en $x = 0$, puisqu'elles sont deux fois dérivables, ce qui impose

$$\begin{cases} A_1 + B_1 = B_2 \\ ik(A_1 - B_1) = -\frac{B_2}{\delta} \end{cases}$$

soit finalement

$$\begin{cases} \varphi_1(x) = A_1 \left(\exp(ikx) + \frac{1 + ik\delta}{-1 + ik\delta} \exp(-ikx) \right) \\ \varphi_2(x) = A_1 \frac{2ik\delta}{-1 + ik\delta} \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right) \end{cases}$$

c Réflexion et transmission

Dans le domaine $x < 0$, la fonction d'onde complète peut s'écrire

$$\begin{aligned}\psi_1(x, t) &= \varphi_1(x) \exp\left(-i\frac{Et}{\hbar}\right) \\ &= A_1 \left(e^{i(kx-\omega t)} + \frac{1+ik\delta}{-1+ik\delta} e^{-i(kx+\omega t)} \right)\end{aligned}$$

en posant $\omega = \frac{E}{\hbar}$; dans le domaine $x > 0$, la fonction d'onde complète peut s'écrire

$$\begin{aligned}\psi_2(x, t) &= \varphi_2(x) \exp\left(-i\frac{Et}{\hbar}\right) \\ &= A_1 \frac{2ik\delta}{-1+ik\delta} \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right) e^{-i\omega t}\end{aligned}$$

On voit que dans le domaine $x > 0$, la fonction d'onde décroît exponentiellement sur une distance caractéristique δ ; dans le domaine $x < 0$, la fonction d'onde est la somme de deux ondes planes progressives harmoniques, l'une se propageant dans le sens des x croissants, décrivant un faisceau de particules incidentes, l'autre se propageant dans le sens des x décroissants, décrivant un faisceau de particules réfléchies. Les densités de courant de probabilité correspondant à ces ondes planes sont respectivement

— pour l'onde incidente

$$\vec{j}_i = \left| A_1 e^{i(kx-\omega t)} \right|^2 \frac{\hbar k}{m} \vec{e}_x = |A_1|^2 \frac{\hbar k}{m} \vec{e}_x$$

— pour l'onde réfléchie

$$\vec{j}_r = - \left| B_1 e^{-i(kx+\omega t)} \right|^2 \frac{\hbar k}{m} \vec{e}_x = - |A_1|^2 \frac{\hbar k}{m} \vec{e}_x$$

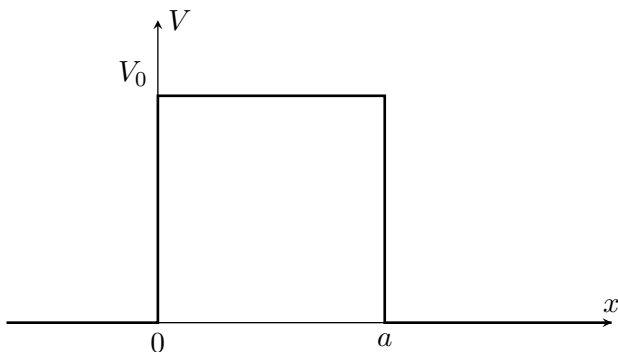
On peut définir un coefficient de réflexion

$$R = \frac{\|\vec{j}_r\|}{\|\vec{j}_i\|} = \left| \frac{B_1}{A_1} \right|^2 = \left| \frac{1+ik\delta}{-1+ik\delta} \right|^2 = 1$$

Ces résultats montrent qu'il y a réflexion totale du faisceau incident sur la marche de potentiel. Ceci est en accord avec la mécanique classique, une particule d'énergie $E < V_0$ ne pouvant pas franchir une barrière de potentiel de hauteur V_0 .

V.2 Barrière de potentiel

a Description de la barrière



On soumet la particule à une barrière de potentiel de hauteur finie V_0 , et de largeur finie a , définie par

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{pour } x < 0 \\ V_0 & \text{pour } 0 < x < a \\ 0 & \text{pour } x > a \end{cases}$$

b Recherche d'une solution stationnaire

On s'intéresse aux *états stationnaires* d'énergie $E \in]0, V_0[$. L'équation de Schrödinger se réduit à

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi''(x) + V(x)\varphi(x) = E\varphi(x)$$

— domaine (1) : $x < 0$; la partie spatiale de la fonction d'état vérifie l'équation

$$\varphi_1''(x) + \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)\varphi_1(x) = 0$$

Comme $E > 0$, la solution générale est, en posant $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$:

$$\varphi_1(x) = A_1 \exp(ikx) + B_1 \exp(-ikx)$$

— domaine (2) : $0 < x < a$; la partie spatiale de la fonction d'état vérifie l'équation

$$\varphi_2''(x) + \left(\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\right)\varphi_2(x) = 0$$

La solution générale est, en posant $\frac{1}{\delta} = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$:

$$\varphi_2(x) = A_2 \exp\left(\frac{x}{\delta}\right) + B_2 \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right)$$

— domaine (3) : $x > a$; la partie spatiale de la fonction d'état vérifie l'équation

$$\varphi_3''(x) + \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)\varphi_3(x) = 0$$

La solution générale est

$$\varphi_3(x) = A_3 \exp(ik(x - a)) + B_3 \exp(-ik(x - a))$$

Si la particule incidente provient de $-\infty$, il n'y a pas de particule de vitesse négative dans le domaine $x > a$, donc $B_3 = 0$.

Les solutions doivent en outre satisfaire les conditions aux limites suivantes

$$\begin{cases} A_1 + B_1 = A_2 + B_2 \\ ik\delta(A_1 - B_1) = A_2 - B_2 \\ A_2 e^{a/\delta} + B_2 e^{-a/\delta} = A_3 \\ A_2 e^{a/\delta} - B_2 e^{-a/\delta} = ik\delta A_3 \end{cases}$$

A l'aide des deux dernières équations, on peut exprimer A_2 et B_2 en fonction de A_3 :

$$\begin{cases} A_2 = A_3 \frac{1 + ik\delta}{2} e^{-a/\delta} \\ B_2 = A_3 \frac{1 - ik\delta}{2} e^{a/\delta} \end{cases}$$

Les deux premières équations deviennent alors

$$\begin{cases} A_1 + B_1 = \frac{A_3}{2} ((1 + ik\delta)e^{-a/\delta} + (1 - ik\delta)e^{a/\delta}) \\ A_1 - B_1 = \frac{A_3}{2ik\delta} ((1 + ik\delta)e^{-a/\delta} - (1 - ik\delta)e^{a/\delta}) \end{cases}$$

soit

$$\begin{cases} A_1 + B_1 = A_3 \left(\cosh\left(\frac{a}{\delta}\right) - ik\delta \sinh\left(\frac{a}{\delta}\right) \right) \\ A_1 - B_1 = A_3 \left(\cosh\left(\frac{a}{\delta}\right) - \frac{1}{ik\delta} \sinh\left(\frac{a}{\delta}\right) \right) \end{cases}$$

On en déduit

$$\begin{cases} A_3 = A_1 \frac{2}{2 \cosh\left(\frac{a}{\delta}\right) - i \frac{k^2\delta^2 - 1}{k\delta} \sinh\left(\frac{a}{\delta}\right)} \\ B_1 = A_1 \frac{-i \frac{k^2\delta^2 + 1}{k\delta} \sinh\left(\frac{a}{\delta}\right)}{2 \cosh\left(\frac{a}{\delta}\right) - i \frac{k^2\delta^2 - 1}{k\delta} \sinh\left(\frac{a}{\delta}\right)} \end{cases}$$

c Réflexion et transmission ; effet tunnel

En définissant le coefficient de réflexion comme le quotient de la norme du vecteur densité de courant réfléchi sur celle du vecteur densité de courant incident, on obtient

$$\begin{aligned} R &= \left| \frac{B_1}{A_1} \right|^2 \\ &= \frac{\frac{(k^2\delta^2 + 1)^2}{k^2\delta^2} \sinh^2\left(\frac{a}{\delta}\right)}{4 \cosh^2\left(\frac{a}{\delta}\right) + \frac{(k^2\delta^2 - 1)^2}{k^2\delta^2} \sinh^2\left(\frac{a}{\delta}\right)} \\ &= \frac{(k^2\delta^2 + 1)^2 \sinh^2\left(\frac{a}{\delta}\right)}{4k^2\delta^2 \cosh^2\left(\frac{a}{\delta}\right) + (k^2\delta^2 - 1)^2 \sinh^2\left(\frac{a}{\delta}\right)} \\ &= \frac{(k^2\delta^2 + 1)^2 \sinh^2\left(\frac{a}{\delta}\right)}{4k^2\delta^2 + (k^2\delta^2 + 1)^2 \sinh^2\left(\frac{a}{\delta}\right)} \end{aligned}$$

De même, le coefficient de transmission est

$$\begin{aligned} T &= \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 \\ &= \frac{4}{4 \cosh^2\left(\frac{a}{\delta}\right) + \frac{(k^2\delta^2 - 1)^2}{k^2\delta^2} \sinh^2\left(\frac{a}{\delta}\right)} \\ &= \frac{4k^2\delta^2}{4k^2\delta^2 \cosh^2\left(\frac{a}{\delta}\right) + (k^2\delta^2 - 1)^2 \sinh^2\left(\frac{a}{\delta}\right)} \\ &= \frac{4k^2\delta^2}{4k^2\delta^2 + (k^2\delta^2 + 1)^2 \sinh^2\left(\frac{a}{\delta}\right)} \end{aligned}$$

Formons la somme de ces deux coefficients ; on obtient

$$\begin{aligned} R + T &= \frac{(k^2\delta^2 + 1)^2 \sinh^2\left(\frac{a}{\delta}\right) + 4k^2\delta^2}{4k^2\delta^2 + (k^2\delta^2 + 1)^2 \sinh^2\left(\frac{a}{\delta}\right)} \\ &= 1 \end{aligned}$$

Contrairement au cas de la marche, il apparaît ici un comportement totalement opposé au comportement classique : c'est la possibilité pour une particule d'énergie E de franchir une barrière de potentiel de hauteur $V_0 > E$; cette possibilité est quantifiée par la probabilité T .

Cet effet est une des formes de l'*effet tunnel*.

A l'intérieur de la barrière, la fonction d'onde est la somme de deux ondes évanescentes ; elle n'a la forme habituelle d'une combinaison d'ondes progressives qu'à l'extérieur de la barrière.

d Représentation de la densité de probabilité de présence

La densité de probabilité de présence est

$$\rho(x) = |\psi(x, t)|^2 = |\varphi(x)|^2$$

— dans la région $x < 0$, on a montré que

$$\varphi(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}$$

En posant $B_1 = A_1 \sqrt{R} e^{i\Phi}$, on obtient

$$\varphi(x) = A_1 \left(e^{ikx} + \sqrt{R} e^{i(\Phi - kx)} \right)$$

On en déduit

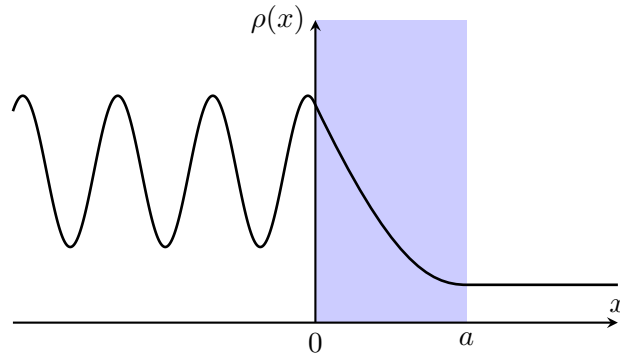
$$\begin{aligned} \rho(x) &= \varphi(x) \varphi^*(x) \\ &= |A_1|^2 \left(e^{ikx} + \sqrt{R} e^{i(\Phi - kx)} \right) \left(e^{-ikx} + \sqrt{R} e^{i(kx - \Phi)} \right) \\ &= |A_1|^2 \left(1 + \sqrt{R} \left(e^{i(2kx - \Phi)} + e^{i(\Phi - 2kx)} \right) + R \right) \\ &= |A_1|^2 \left(1 + R + 2\sqrt{R} \cos(2kx - \Phi) \right) \end{aligned}$$

— le cas limite $R = 1$ correspondrait à une onde stationnaire ;

— le cas limite $R = 0$ correspondrait à une onde progressive.

— dans la région $0 < x < a$, la densité de probabilité décroît de façon monotone.

— dans la région $x > a$, la densité de probabilité est uniforme



V.3 Approximation de la barrière épaisse

Dans l'approximation $\frac{a}{\delta} \gg 1$, on peut simplifier l'expression de T :

$$\begin{aligned} T &= \frac{4k^2 \delta^2}{4k^2 \delta^2 + (k^2 \delta^2 + 1)^2 \sinh^2 \left(\frac{a}{\delta} \right)} \\ &\simeq \frac{4k^2 \delta^2}{\frac{1}{4} (k^2 \delta^2 + 1)^2 \exp \left(\frac{2a}{\delta} \right)} \\ &= \frac{16k^2 \delta^2}{(k^2 \delta^2 + 1)^2} \exp \left(-\frac{2a}{\delta} \right) \end{aligned}$$

En revenant aux expressions de k et δ , on obtient

$$k^2\delta^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \frac{\hbar^2}{2m(V_0 - E)} = \frac{E}{V_0 - E}$$

et

$$k^2\delta^2 + 1 = \frac{V_0}{V_0 - E}$$

soit

$$\frac{16k^2\delta^2}{(k^2\delta^2 + 1)^2} = 16 \frac{\frac{E}{V_0 - E}}{\left(\frac{V_0}{V_0 - E}\right)^2} = 16 \frac{E(V_0 - E)}{V_0^2}$$

On obtient ainsi

$$T \simeq f\left(\frac{E}{V_0}\right) \exp\left(-\frac{2a}{\delta}\right) \text{ avec } f(x) = 16x(1-x)$$

Lorsque x n'est pas trop proche de 0 ou de 1, on peut considérer que $f(x)$ est de l'ordre de l'unité, et retenir l'expression approchée

$$T \simeq \exp\left(-\frac{2a}{\delta}\right)$$

a Ordres de grandeur dans l'approximation de la barrière épaisse

L'ordre de grandeur de δ est, si l'énergie est du même ordre de grandeur que la hauteur V_0 de la barrière :

$$\delta \simeq \frac{\hbar}{\sqrt{mV_0}}$$

La probabilité de franchissement de la barrière est donc de l'ordre de

$$T \simeq \exp\left(-\frac{a\sqrt{mV_0}}{\hbar}\right)$$

En prenant une barrière de largeur $a = 10^{-10}$ m, de hauteur $V_0 = 1$ eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J, on obtient une probabilité de franchissement

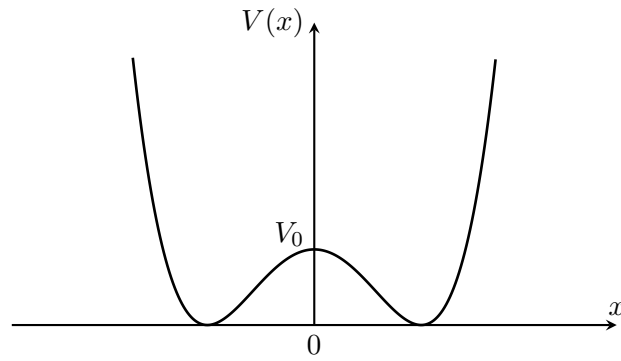
$$T \simeq \begin{cases} 0,7 & \text{pour un électron} \\ 7 \cdot 10^{-8} & \text{pour un proton} \end{cases}$$

Ces ordres de grandeurs sont typiques de la physique atomique; ils montrent que le comportement de l'électron est très fortement quantique, et se manifeste par sa très grande aptitude à franchir une barrière de potentiel par effet tunnel. En revanche, la plus grande masse du proton rend l'effet tunnel plus difficile; il faut envisager des largeurs de barrière beaucoup plus faibles pour que le proton ait une probabilité de franchissement notable.

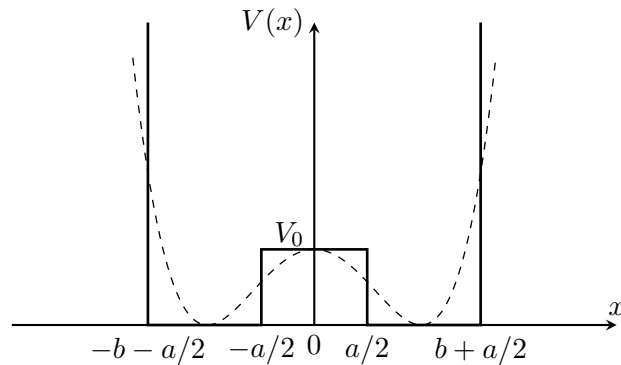
V.4 Double puits de potentiel

a Modélisations d'un double puits symétrique

Le profil de potentiel ci-dessous correspond à une position d'équilibre stable en $x = 0$ intercalée entre deux positions d'équilibre stables $x = \pm a$.



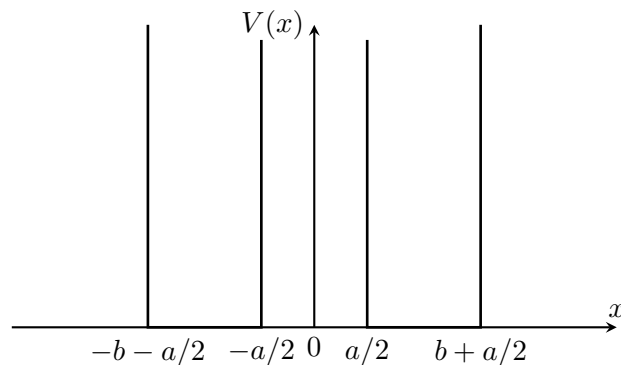
On peut la modéliser par un potentiel plus abrupt, mais plus accessible en Mécanique Quantique, de la forme suivante



En Mécanique Classique, une particule d'énergie $E < V_0$ reste piégée soit dans le puits de gauche, soit dans le puits de droite, selon les conditions initiales. En Mécanique Quantique, une particule peut passer d'un puits à l'autre par effet tunnel, même si son énergie est inférieure à V_0 .

b États stationnaires dans un double puits infini

Lorsque $V_0 \rightarrow \infty$, on obtient la limite plus simple du double puits infini.



Les fonctions d'onde sont des combinaisons linéaires des fonctions d'onde correspondant à une particule dans le puits gauche ou à une particule dans le puits droit.

Particule dans le puits droit

L'équation de Schrödinger pour les solutions stationnaires

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi''(x) = E\varphi(x)$$

se met sous la forme

$$\varphi''(x) + k^2\varphi(x) = 0 \text{ avec } k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$$

Sa solution générale peut s'écrire

$$\varphi^D(x) = A \cos k\left(x - \frac{a}{2}\right) + B \sin k\left(x - \frac{a}{2}\right)$$

Les conditions aux limites imposent

$$\begin{cases} \varphi^D\left(\frac{a}{2}\right) = 0 \\ \varphi^D\left(b + \frac{a}{2}\right) = 0 \end{cases} \text{ soit } \begin{cases} A = 0 \\ A \cos kb + B \sin kb = 0 \end{cases}$$

On obtient une solution non triviale pour $B \sin kb = 0$; les valeurs de k et de l'énergie E sont donc quantifiées :

$$k_n = \frac{n\pi}{b} \text{ et } E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mb^2} \text{ avec } n \in N^*$$

Les fonctions d'onde correspondantes sont, pour la partie spatiale

$$\varphi_n^D(x) = B_n \sin\left(\frac{n\pi(x - a/2)}{b}\right)$$

Particule dans le puits gauche

Par le même raisonnement, les fonctions d'onde correspondant aux états stationnaires dans le puits gauche s'écrivent

$$\varphi_n^G(x) = B_n \sin\left(\frac{n\pi(x + a/2)}{b}\right)$$

Elles correspondent aux mêmes niveaux d'énergie E_n que dans le puits droit.

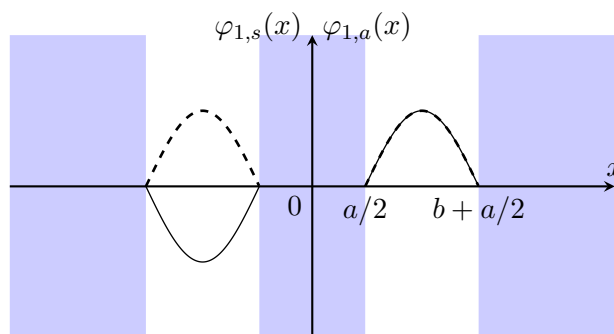
Solution générale

Une fonction d'onde d'énergie E_n est une combinaison linéaire de φ_n^D et φ_n^G . On peut l'écrire

$$\varphi_n(x) = \alpha \varphi_n^D(x) + \beta \varphi_n^G(x)$$

On peut aussi changer de base, et prendre comme base les fonctions d'onde suivante, respectivement *symétrique* et *antisymétrique* :

$$\begin{cases} \varphi_{n,s} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_n^D(x) + \varphi_n^G(x)) \\ \varphi_{n,a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_n^D(x) - \varphi_n^G(x)) \end{cases}$$



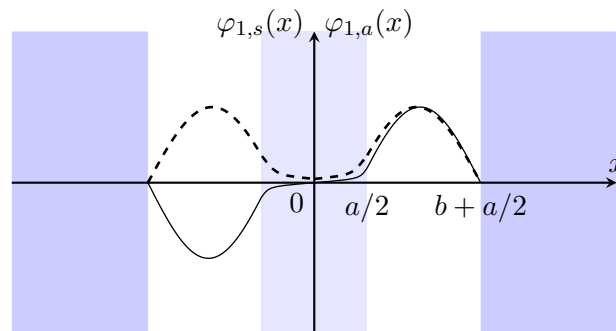
Ces deux fonctions d'onde, représentées en tirets pour $\varphi_{1,s}(x)$ et en trait fin pour $\varphi_{1,a}(x)$ correspondent au même niveau d'énergie E_1 . Le niveau E_1 est dit *dégénéré*.

c Influence des caractéristiques de la barrière centrale

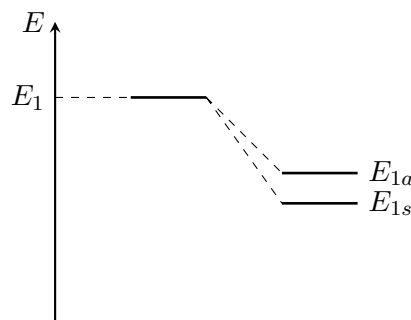
Lorsque la barrière centrale est de hauteur finie, la fonction d'onde correspondant à une particule dans le puits droit ne s'annule plus en $x = \frac{a}{2}$, mais décroît sur une distance caractéristique δ ; la particule n'est plus confinée sur une distance b , mais sur une distance $b + \delta$, ce qui correspond à une diminution de l'énergie.

De plus, cette fonction d'onde n'est pas tout à fait nulle sur la limite gauche de la barrière, ce qui a deux conséquences :

- la probabilité de passer du puits droit au puits gauche n'est pas nulle, contrairement au modèle précédent du puits infini ;
- le niveau d'énergie de la fonction symétrique et celui de la fonction antisymétrique ne sont pas exactement identiques ; la fonction antisymétrique possédant un nœud de plus en $x = 0$, son énergie E_{1a} est supérieure à celle de la fonction symétrique. On dit qu'il y a *levée de dégénérescence*.



Pour les deux fonctions d'onde, le confinement est plus faible qu'en puits infini, mais c'est la fonction d'onde symétrique qui profite le plus de l'occupation spatiale de la barrière.



d Application à la liaison covalente

Considérons la molécule la plus simple qu'est l'ion H_2^+ , constitué de deux protons et d'un électron. Lorsque l'électron se déplace sur l'axe Ox des protons, il ressent un potentiel $V(x)$ qu'on peut raisonnablement modéliser par un double puits carré symétrique, les deux puits correspondant à un électron localisé sur un des deux protons. L'étude précédente montre que l'état le plus lié correspond à un électron délocalisé symétriquement sur les deux protons. Par ailleurs l'énergie ainsi récupérée varie exponentiellement avec la distance D entre les protons car la largeur du puits est proportionnelle à D . Si on ajoute la contribution de la répulsion entre les protons, on devine que l'énergie totale passe par un minimum pour une valeur particulière de D . Nous avons ainsi construit ce qu'on appelle en chimie une *orbitale liante*. En revanche l'état antisymétrique décrit une orbitale qu'on qualifie d'*antiliante* en chimie car son niveau énergétique est plus élevé que celui d'un atome d'hydrogène et un proton séparés.

La liaison chimique est ainsi un compromis entre l'augmentation d'énergie due à la répulsion des noyaux et l'abaissement d'énergie dû à la délocalisation de l'électron dans une orbitale liante couvrant l'ensemble des noyaux.

e Évolution temporelle d'une superposition de deux états d'énergies voisines

Les états symétrique et antisymétrique ne correspondant pas à une même énergie, une combinaison linéaire de ces états n'est plus un état stationnaire.

Notons $E_{1s} = \hbar\omega_0$ l'énergie du niveau fondamental et $E_{1a} = \hbar(\omega_0 + \Omega)$ l'énergie du niveau antisymétrique, légèrement au-dessus du niveau fondamental.

Les fonctions d'onde complètes s'écrivent respectivement

$$\psi_{1s}(x, t) = \varphi_{1s}(x)e^{-i\omega_0 t} \text{ et } \psi_{1a}(x, t) = \varphi_{1a}(x)e^{-i(\omega_0 + \Omega)t}$$

La somme normalisée de ces fonctions d'onde est

$$\begin{aligned} \psi_+(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(x, t) + \psi_{1a}(x, t)) \\ &= \frac{e^{-i\omega_0 t}}{\sqrt{2}} (\varphi_{1s}(x) + \varphi_{1a}(x)e^{-i\Omega t}) \end{aligned}$$

La densité de probabilité de présence correspondante est, en supposant les fonctions spatiales réelles :

$$\begin{aligned} |\psi_+(x, t)|^2 &= \frac{1}{2} (\varphi_{1s}(x) + \varphi_{1a}(x)e^{-i\Omega t}) \\ &\quad \times (\varphi_{1s}^*(x) + \varphi_{1a}^*(x)e^{i\Omega t}) \\ &= \frac{1}{2} (|\varphi_{1s}(x)|^2 + |\varphi_{1a}(x)|^2 + 2\varphi_{1s}(x)\varphi_{1a}(x) \cos \Omega t) \end{aligned}$$

Elle oscille avec une pulsation Ω entre les expressions extrêmes

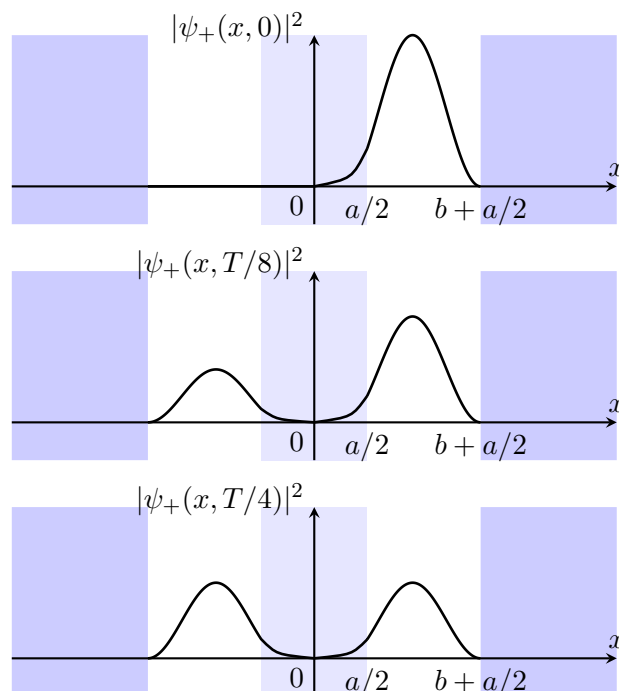
— à l'instant $t = 0$, $\cos \Omega t = 1$:

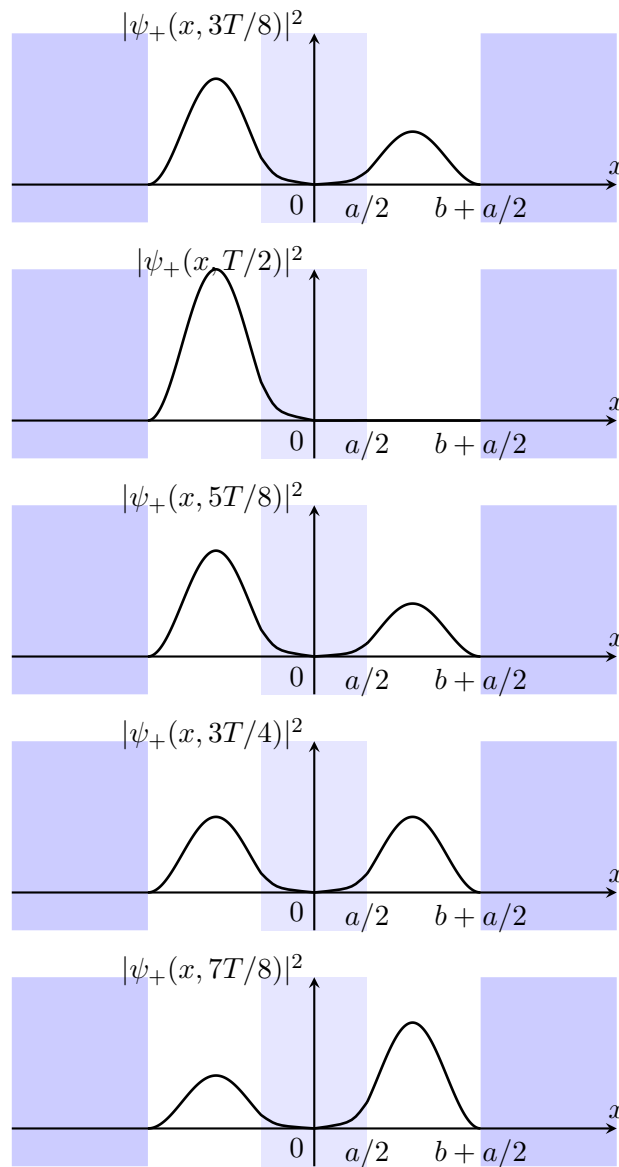
$$|\psi_+(x, 0)|^2 = \frac{1}{2} |\varphi_{1s}(x) + \varphi_{1a}(x)|^2$$

— à l'instant $t = \frac{T}{2} = \frac{\pi}{\Omega}$, $\cos \Omega t = -1$:

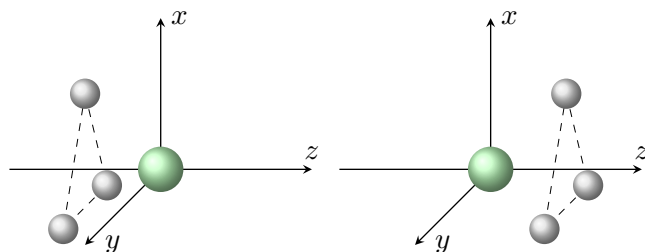
$$|\psi_+(x, T/2)|^2 = \frac{1}{2} |\varphi_{1s}(x) - \varphi_{1a}(x)|^2$$

Cette oscillation est un phénomène de battement, de pulsation $\Omega \ll \omega_0$.





Ces oscillations se produisent notamment dans le cas de la molécule d'ammoniac NH_3 pour laquelle on peut prendre comme unique degré de liberté l'abscisse x du plan des trois noyaux H par rapport au plan $x = 0$ du noyau N. Le potentiel $V(x)$ dans lequel est plongée la particule fictive constituée des trois protons peut être modélisé par un double puits symétrique, le passage d'un puits à l'autre décrivant le retournement de la molécule comme un parapluie : on parle ici d'*inversion de la molécule d'ammoniac*.



On s'attend donc à des oscillations dont la fréquence ν est reliée à la différence d'énergie. Tous calculs effectués on obtient :

$$E_a - E_s \approx 10^{-4} \text{ eV} \quad ; \quad \nu = \frac{E_a - E_s}{h} \approx 24 \text{ GHz}$$

Ces oscillations engendrent des oscillations de même fréquence sur le moment dipolaire de la molécule, donc elles se manifestent par un rayonnement électromagnétique de même fréquence donc de longueur d'onde

dans le vide :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = 1,2 \text{ cm}$$

Ce rayonnement constitue une signature de la présence d'ammoniac très utilisée en astrophysique.

Dans le cas limite $V_0 \rightarrow \infty$, on a $E_{1s} = E_{1a} = E_1 = \hbar\omega_0$ et on obtient, toujours en omettant les facteurs de normalisation :

$$\psi_+(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{1s}(x) + \varphi_{1a}(x))e^{-i\omega_0 t} = \varphi_1^D(x)e^{-i\omega_0 t}$$

Dans ce cas la densité de probabilité n'évolue pas et décrit une particule qui reste localisée dans le puits droit : la situation correspond à ce qu'on attend en mécanique classique. En revanche dans le cas d'un double puits fini, on superpose des états stationnaires d'énergie différente donc la densité de probabilité oscille avec la pulsation $(E_{1a} - E_{1s})/\hbar$. On constate alors que à l'instant $t = 0$, la particule est fortement localisée dans le puits gauche. Puis, du fait de l'évolution temporelle de $|\psi_+(x, t)|^2$, son état évolue périodiquement et elle est fortement localisée *alternativement dans le puits gauche et dans le puits droit* une fois par période. Ainsi une particule ne peut pas rester localisée dans un des puits car cet état n'est pas un état stationnaire : cette situation est incompréhensible dans le cadre de la mécanique classique, ce qui n'est pas surprenant vu le rôle crucial de l'effet tunnel.