

Introduction à la théorie des quanta

De Planck à Schrödinger

Introduction

Le présent cours porte sur une introduction à la fois historique et scientifique de l'une des plus grandes révolutions conceptuelles de l'histoire de la physique : la mécanique quantique. Au terme des cinq prochains chapitres, nous aurons été capables d'obtenir, démontrer et résoudre l'équation suivante

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t, x)}{\partial t} = \hat{H}(x) \psi(t, x), \quad (1)$$

qui est la très célèbre équation de Schrödinger. Nous résoudrons et étudierons quelques cas particuliers comme les puits et barrières de potentiel à l'aide desquels on peut par exemple comprendre la quantification de l'énergie ainsi que l'effet tunnel. Nous aborderons également, toujours d'un point de vue ondulatoire, les cas de l'oscillateur harmonique quantique et de l'atome d'hydrogène.

Ainsi ce document nous fera voyager à travers plus d'un quart de siècle de science, allant des premières observations de phénomènes étranges dans les systèmes thermodynamiques, à la reconstruction de la mécanique quantique telle qu'elle est pratiquée aujourd'hui. Nous élaborerons ainsi ce qui constitue la théorie des quanta, l'ancêtre de la mécanique quantique qui avait pour but d'expliquer la physique microscopique par des approches phénoménologiques, et qui forme un véritable pont entre les sciences ancienne et moderne.

Un élément supplémentaire qui distingue ce cours, est que nous aborderons des éléments rarement enseignés ou connus aujourd'hui mais qui permettent pourtant d'acquérir une bien meilleure intuition sur la théorie réputée comme étant la plus difficile à comprendre conceptuellement.

La mécanique quantique s'inscrit dans la continuité de l'histoire des découvertes scientifiques. Sa nature étrange et contre-intuitive peut même nous pousser à la considérer, voire l'enseigner, comme une discipline nouvelle et déconnectée du reste de la physique. En réalité son développement a fait usage de nombreux autres domaines comme la thermodynamique, l'électromagnétisme, la relativité et même la mécanique newtonienne ; plutôt qu'une rupture avec l'ancienne physique, nous choisirons de considérer ici que cette théorie a rassemblé et synthétisé une multitude de connaissances, sans lesquelles il est difficile de réellement la comprendre.

La recherche aujourd'hui se présente sous la forme d'un ensemble de champs disjoints et extrêmement spécialisés qui communiquent rarement entre eux. Il est très difficile de comprendre aujourd'hui que cela n'a pas toujours été le cas, bien au contraire. Les scientifiques que nous évoquerons étaient presque tous des physiciens que l'on pourrait qualifier de « généralistes », experts de la physique dans son ensemble et pas seulement d'un sujet particulier. Ils travaillaient et publiaient régulièrement sur une multitude de sujets très différents les uns des autres et, pour bien comprendre leurs travaux, il sera nécessaire d'approcher cette compréhension intime de la physique dans son ensemble.

Table des matières

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Thermodynamique et quanta | 7 |
| 1.1 | Quelques éléments de thermodynamique | 7 |
| 1.2 | Le rayonnement du corps noir | 8 |
| 1.2.1 | La loi de Rayleigh-Jeans | 10 |
| 1.2.2 | La loi de Wien | 10 |
| 1.2.3 | La loi de Planck | 11 |
| 1.3 | Le photon | 13 |
| 1.3.1 | L'effet photoélectrique | 13 |
| 1.3.2 | L'effet Compton | 13 |
| 2 | L'atome de Bohr-Sommerfeld | 15 |
| 2.1 | La théorie de Bohr | 15 |
| 2.1.1 | Le spectre de l'atome d'hydrogène | 15 |
| 2.1.2 | Les hypothèses de Bohr | 15 |
| 2.2 | L'atome relativiste de Sommerfeld | 17 |
| 2.2.1 | L'extension relativiste des orbites circulaires | 17 |
| 2.2.2 | Le modèle en couches | 18 |
| 2.3 | Le spin électronique | 21 |
| 2.3.1 | L'effet Zeeman normal | 21 |
| 2.3.2 | Le moment magnétique intrinsèque | 23 |
| 3 | Louis de Broglie et la dualité onde-particule | 25 |
| 3.1 | L'onde de phase | 25 |
| 3.1.1 | L'accord des phases | 25 |
| 3.1.2 | Le principe de Fermat | 26 |
| 3.2 | La dualité onde-particule | 27 |
| 3.2.1 | La relation du quantum | 27 |
| 3.2.2 | Les propriétés et conséquences de la dualité | 28 |
| 3.3 | Les ondes de matière | 29 |
| 4 | L'équation de Schrödinger | 33 |
| 4.1 | La fonction d'onde | 33 |
| 4.1.1 | Propriétés générales | 33 |
| 4.1.2 | Particule dans une boîte | 34 |
| 4.1.3 | Interprétation probabiliste | 35 |
| 4.1.4 | Évolution temporelle | 36 |
| 4.2 | Les puits et barrières de potentiel | 37 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.2.1 | Puits de potentiel carré fini | 37 |
| 4.2.2 | Potentiel harmonique | 40 |
| 4.2.3 | Marche de potentiel carrée | 41 |
| 4.3 | L'atome d'hydrogène | 45 |
| 4.3.1 | Équation générale | 45 |
| 4.3.2 | Harmoniques sphériques | 46 |
| 4.3.3 | Partie radiale | 47 |
| 4.3.4 | Fonction d'onde de l'atome d'hydrogène | 48 |
| 5 | Compléments et applications | 53 |
| 5.1 | Statistiques et probabilités de l'équation d'onde | 53 |
| 5.1.1 | Les paquets d'onde | 53 |
| 5.1.2 | Le principe d'incertitude | 54 |
| 5.1.3 | Courants de probabilité | 56 |
| 5.2 | Effet tunnel | 58 |
| 5.2.1 | Barrière de potentiel carrée | 58 |
| 5.2.2 | Radioactivité alpha | 61 |

Chapitre 1

Thermodynamique et quanta

1.1 Quelques éléments de thermodynamique

La physique quantique trouve ses origines dans des observations thermodynamiques au tournant du XX^e siècle. Le cas le plus célèbre, sur lequel nous allons nous concentrer, est sans aucun doute celui du rayonnement du corps noir ; beaucoup d'autres phénomènes ont cependant eu un impact sur le développement de ce sujet.

La particularité de la thermodynamique est que son objet est celui de grandeurs caractéristiques d'un ensemble de molécules par exemple. Ainsi au lieu d'être gommées lors du passage à l'échelle macroscopique, on pourrait prévoir que certaines propriétés de la physique microscopique subsistent, voire soient amplifiées. Il est facile aujourd'hui, avec tout le recul que nous avons, d'identifier de telles situations, mais à l'époque le problème était évidemment bien plus difficile.

Le premier cas à étudier est celui des chaleurs spécifiques, qui nous guidera par la suite. Pour rappel, la théorie statistique de Maxwell-Boltzmann nous montre que, dans un ensemble statistique, l'énergie totale du système U est obtenue en comptabilisant $\frac{1}{2}k_B T$ par degré de liberté d'après le théorème d'équipartition de l'énergie. Si dispose d'un gaz constitué d'une mole de molécules monoatomiques, chacune des N molécules possède trois degrés de liberté pour les trois directions possibles de son mouvement, on a ainsi

$$U_{\text{mono}} = 3 \times N \times \frac{1}{2}k_B T = \frac{3}{2}RT. \quad (1.1)$$

Dans le cas d'un gaz diatomique, il faut ajouter deux degrés de liberté pour compter les énergies de rotation selon deux angles, et on a ainsi

$$U_{\text{di}} = \frac{5}{2}RT. \quad (1.2)$$

La chaleur spécifique C d'une substance est définie comme la quantité d'énergie nécessaire pour augmenter sa température d'un degré

$$C = \frac{\partial U}{\partial T}. \quad (1.3)$$

Il vient très simplement dans le cas d'un gaz de molécules diatomiques

$$\frac{C_{\text{di}}}{R} = \frac{5}{2}. \quad (1.4)$$

Cette valeur théorique classique de $5/2$ est correctement vérifiée expérimentalement à température ambiante mais commence à s'en éloigner lorsque la température diminue. Dans le cas d'un gaz diatomique par exemple, on observe à très basse température, proche de 0K , une valeur de $3/2$. Ce résultat est extrêmement intrigant, et il nous renseigne beaucoup sur le comportement de la matière microscopique à basse température. En effet, il ne s'agit pas d'une correction aléatoire par rapport à la valeur théorique : tout se passe comme si lorsque la température tend vers 0, la molécule voyait certains de ses degrés de liberté disparaître. On peut imaginer beaucoup d'explications à cela, un changement de nature pour les constituants du gaz, de nouvelles interactions qui freinent certaines dynamiques, une modification dans les échanges d'énergie etc. Nous aurons donc besoin d'une nouvelle théorie microscopique si nous souhaitons pouvoir expliquer ces résultats, tant qualitativement que quantitativement.

1.2 Le rayonnement du corps noir

De grandes problématiques industrielles à la fin du XIX^e siècle et au début du XX^e ont poussé des physiciens – principalement en Allemagne – à s'intéresser à de nombreuses questions autour de la lumière, notamment celle émise par les ampoules à incandescence. De tels systèmes sont modélisés par un corps noir, un système thermodynamique idéalisé qui absorbe entièrement tout le rayonnement qu'il reçoit et dissipe son énergie sous la forme d'un autre rayonnement ne dépendant que de sa température. En réalité, les systèmes physiques réels n'ont pas une émission parfaite à toutes les fréquences et peuvent présenter des raies d'absorption ou d'émission se superposant au rayonnement thermique, on les appelle corps gris. Diverses tentatives d'explication de la forme d'un tel rayonnement sont apparues mais aucune d'entre elles ne s'est avérée satisfaisante jusqu'en 1900.

On modélise notre corps noir par une boîte cubique de dimension L remplie de rayonnements électromagnétiques dont le champ électrique associé s'écrit

$$\vec{E}(t, \vec{x}) = \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x})}. \quad (1.5)$$

Un tel champ doit s'annuler sur les parois de la boîte, par exemple en $x = 0$ et $x = L$

$$\vec{E}(t, L, y, z) = \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - k_y y - k_z z)} e^{ik_x L} = 0 \quad \forall t, y, z. \quad (1.6)$$

Cela implique que $k_x L = n_x \pi$, et si l'on répète la procédure pour y et z on obtient une condition de quantification sur les modes de l'onde électromagnétique

$$\vec{k} = \frac{\pi}{L} (n_x \hat{e}_x + n_y \hat{e}_y + n_z \hat{e}_z), \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}. \quad (1.7)$$

On a donc les solutions suivantes pour le champ électrique

$$\vec{E}(t, \vec{x}) = \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - \frac{\pi}{L}(n_x x + n_y y + n_z z))} \quad (1.8)$$

que l'on peut injecter dans l'équation d'onde

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(t, \vec{x})}{\partial t^2} - c^2 \Delta \vec{E}(t, \vec{x}) = 0, \quad (1.9)$$

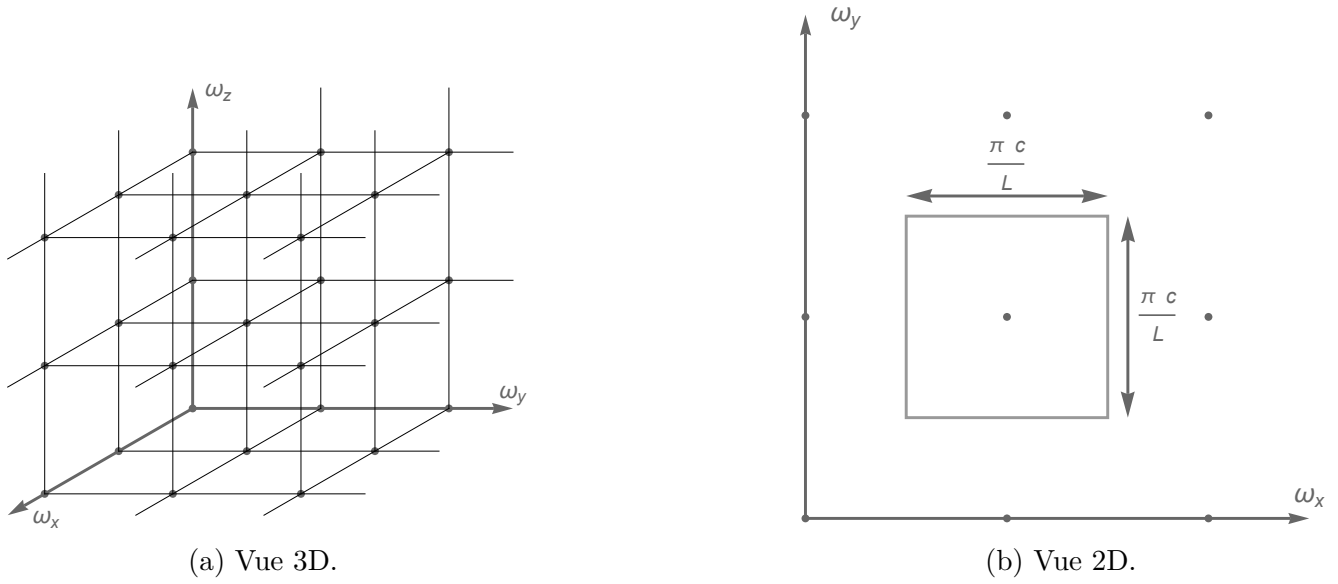


FIGURE 1.1 – Représentation des modes fréquentiels sur un réseau. Les modes sont séparés d'unités entières de $\pi c/L$ dans les trois directions ω_x , ω_y et ω_z , de sorte chacun d'entre eux occupe seul une région de l'espace cubique de côté $\pi c/L$.

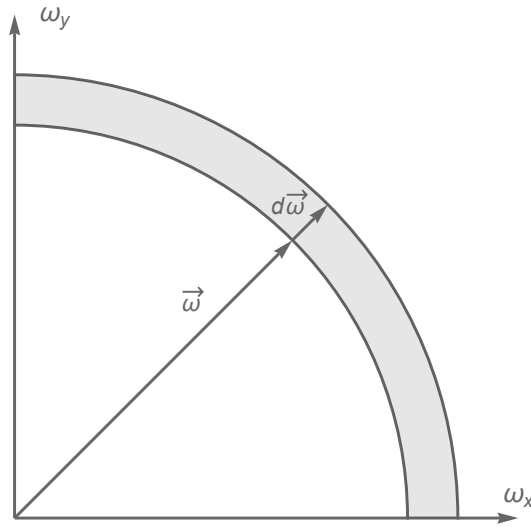


FIGURE 1.2 – Volume d'un intervalle $d\vec{\omega}$ autour d'un mode $\vec{\omega} = \frac{\pi c}{L}(n_x, n_y, n_z)$.

d'où l'on tire une relation sur ω

$$\omega^2 = c^2 k^2 = \left(\frac{\pi c}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (1.10)$$

On peut représenter ces différents modes sur un réseau sur la Figure 1.1 et constater qu'ils occupent chacun un « volume » $(\pi c/L)^3$. Par ailleurs nous pouvons déterminer le volume d'un petit intervalle $d\omega$ autour d'un mode ω donné, c'est-à-dire le volume dans l'espace fréquentiel entre ω et $\omega + d\omega$, tel que représenté sur la Figure 1.2. Puisque les fréquences sont positives, ce volume correspond, à trois dimensions, à un anneau autour d'un octant de la sphère de rayon ω . Il vaut donc un huitième de la surface de cette sphère multipliée par le petit intervalle $d\omega$, soit $\frac{1}{8}4\pi\omega^2 d\omega$. Mais chaque fréquence présente aussi deux modes de polarisation, de sorte que nous devons multiplier ce résultat par deux pour compter toutes les possibilités. La densité fréquentielle, c'est-à-dire le nombre de mode sur un intervalle $d\omega$ autour de la fréquence ω , est alors donné par le rapport entre le volume de cet intervalle $d\omega$ et le volume occupé par un des modes déterminé précédemment, soit

$$N(\omega)d\omega = \frac{L^3}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega. \quad (1.11)$$

Cette quantité $N(\omega)$ représente le nombre d'oscillations distinctes présentes par unité de fréquence. Si chaque mode d'oscillation est associé à une énergie donnée, il nous suffit de multiplier les deux pour en déduire la densité énergétique $B(\omega, T)$ de notre système à la température T .

1.2.1 La loi de Rayleigh-Jeans

Si l'on en croit la loi d'équipartition de l'énergie, chaque degré de liberté d'un système reçoit une part égale de chaleur $\frac{1}{2}k_B T$. Il ne faut pas oublier ici que chaque mode est caractérisé par un degré de liberté cinétique d'oscillation, mais aussi un degré de liberté potentiel, de sorte que l'on a

$$B(\omega, T)d\omega = 2 \times \frac{1}{2}k_B T \frac{N(\omega)}{4\pi L^3} d\omega = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega. \quad (1.12)$$

On a normalisé au volume de la boîte L^3 pour se débarrasser de cette variable extensive. Enfin, si l'on souhaite réécrire B comme une fonction de la longueur d'onde, on a

$$B(\lambda, T)d\lambda = B(\omega, T)d\omega = \frac{8\pi k_B T}{\lambda^4} d\lambda \quad (1.13)$$

La loi de Rayleigh-Jeans a un problème manifeste de divergence pour les grandes fréquences, donc les petites longueurs d'onde, c'est ce que l'on nomme la catastrophe ultraviolette. Il est d'une part effectivement impossible d'avoir une densité énergétique infinie pour un tel système, et d'autre part la courbe en ω^2 ne correspond pas aux observations qui peuvent être faites, excepté dans la région des petites fréquences où l'accord est très correct. Il doit donc manquer un ingrédient à notre modèle dans la limite des hautes fréquences, mais qui ne doit pas pour autant entraîner de changement radical pour ne pas perturber l'autre limite des basses fréquences.

1.2.2 La loi de Wien

En réalité, la loi de l'équipartition de l'énergie ne semble plus vérifiée à basse température comme on l'a constaté sur le problème des chaleurs spécifiques, il faut donc modifier notre approche.

On suppose, pour modifier notre hypothèse de partition, que l'énergie associée à chaque oscillation ω s'écrit, en général,

$$E_\omega = f\left(\frac{\omega}{T}\right)\omega, \quad (1.14)$$

avec f une fonction à déterminer. On fait de plus l'hypothèse qu'à la place d'un rayonnement électromagnétique, notre boîte contient en fait un gaz monoatomique suivant la distribution statistique de Maxwell, et que chaque atome de ce gaz est responsable de l'émission d'un rayonnement dont la fréquence ne dépend que de son énergie cinétique, c'est-à-dire de sa vitesse au carré. Pour ce faire on supposera que la fréquence du rayonnement est proportionnelle à la vitesse au carré $\omega = \alpha v^2$. On a donc une correspondance directe entre la fonction f , qui détermine la probabilité d'observer un rayonnement d'une fréquence ω , et la distribution statistique de Maxwell, ce qui nous donne

$$f\left(\frac{\omega}{T}\right) = \alpha e^{-\alpha \frac{\omega}{k_B T}}. \quad (1.15)$$

On injecte cette fonction comme on l'a fait pour la loi de Rayleigh-Jeans, il vient

$$B(\omega, T) = \frac{\alpha}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\frac{\alpha \omega}{k_B T}}. \quad (1.16)$$

Cette loi de Wien reproduit bien les observations à haute fréquence et a supprimé la divergence ultraviolette. Néanmoins, elle est manifestement allée trop loin car elle ne coïncide plus avec l'expérience dans le régime des basses fréquences, c'est-à-dire le domaine de validité de la loi de Rayleigh-Jeans.

1.2.3 La loi de Planck

Les deux lois précédentes reproduisent chacune une partie seulement du spectre réel du corps noir : de faibles valeurs de ω/T dans le premier cas et de grandes valeurs dans le second. Max Planck propose en 1900 une troisième forme pour la fonction f :

$$f\left(\frac{\omega}{T}\right) = \frac{\hbar}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \quad (1.17)$$

dont les deux limites en 0 et $+\infty$ correspondent bien aux fonctions précédentes. La densité spectrale du rayonnement du corps noir est alors

$$B(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \omega^3 d\omega, \quad (1.18)$$

et reproduit extrêmement bien les observations. Par ailleurs, l'énergie moyenne associée au mode de fréquence ω est donnée par

$$\langle E_\omega \rangle = k_B T P\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right), \quad (1.19)$$

avec

$$P(x) = \frac{x}{e^x - 1} \quad (1.20)$$

une fonction qui joue le rôle de poids pour attribuer une proportion d'énergie à chaque degré de liberté d'oscillation.

Cette expression semble sortir de nulle part et n'est donc pas très satisfaisante en l'état. Il est cependant possible de lui trouver une explication à partir d'une hypothèse nouvelle et assez fondamentale : l'énergie n'est pas une quantité réellement continue et si l'on subdivise à répétition une quantité d'énergie donnée, on finit par obtenir un dernier paquet indivisible, une sorte d'atome d'énergie, le quantum d'énergie. On associe à ce quantum la valeur ε , de sorte que l'énergie totale d'un système est donnée par un nombre entier de fois celui-ci

$$E = n\varepsilon, \quad n \in \mathbb{N}. \quad (1.21)$$

Si l'on fait usage de cette expression dans la statistique de Boltzmann, on peut calculer des grandeurs thermodynamiques comme l'énergie moyenne

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\varepsilon e^{-\frac{n\varepsilon}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\varepsilon}{k_B T}}} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - 1} = k_B T P\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (1.22)$$

avec P la même fonction que précédemment. On voit immédiatement que l'on peut identifier notre quantum d'énergie à la fréquence ω par la relation

$$\varepsilon = \hbar\omega. \quad (1.23)$$

On établit donc un lien nouveau entre l'énergie d'un rayonnement constitué de n quanta d'énergie et sa fréquence,

$$E = n\hbar\omega, \quad (1.24)$$

qui sera fondamental dans le développement de la théorie des quanta, notamment lorsqu'il sera repris par Albert Einstein en 1905.

Notons une propriété intéressante de la formule sur la valeur moyenne de l'énergie dans la limite de petites valeurs de $\varepsilon/(k_B T)$

$$\langle E \rangle \approx \varepsilon \frac{1}{\frac{\varepsilon}{k_B T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^2} = k_B T \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{k_B T}} \approx k_B T \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{k_B T}\right), \quad (1.25)$$

il vient

$$\langle E \rangle \approx k_B T - \frac{1}{2} \hbar\omega. \quad (1.26)$$

On voit que, si le rapport entre fréquence et température est suffisamment petit, l'énergie moyenne de nos modes sera affectée par une contribution négative. On peut alors être tenté de corriger notre expression en compensant ce nouveau terme, on écrit alors

$$\langle E \rangle = \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega = \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega. \quad (1.27)$$

Cette expression a été proposée par Planck dans sa seconde loi du corps noir en 1911. Il s'agit du premier indice de la présence d'une petite quantité d'énergie en l'absence de toute autre matière : l'énergie de point zéro. Cette quantité réapparaîtra plus rigoureusement dans l'expression de l'énergie d'un oscillateur harmonique quantique ou, plus généralement, en théorie quantique des champs.

1.3 Le photon

1.3.1 L'effet photoélectrique

On sait grâce à des expériences à la fin du XIX^e siècle que, si l'on illumine un métal avec une lumière appropriée, des électrons en seront éjectés. Plus particulièrement l'énergie des électrons ne dépend que de la couleur de la lumière, pas de son intensité, cette dernière n'affectant que le nombre d'électrons émis. Einstein réalise en 1905 que ces propriétés peuvent être comprises dans le contexte des découvertes de Planck sur le rayonnement du corps noir, en écrivant que l'énergie de l'électron est donnée par

$$E = \hbar\omega - E_l, \quad (1.28)$$

où E_l est son énergie de liaison. On ne sait pas encore alors si la constante \hbar est la même que celle proposée par Planck, mais cela sera vérifié plus tard par Millikan. Ce faisant, Einstein propose que la lumière elle-même – et plus seulement l'énergie – est en réalité granulaire, constituée d'une collection d'éléments indivisibles : les photons. Chaque photon est alors vu comme une particule élémentaire, d'énergie proportionnelle à la fréquence, et il est facile de comprendre l'effet photoélectrique. Si un photon entre en collision avec un électron d'un métal, il pourra l'éjecter si et seulement si son énergie (et donc sa fréquence) est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron, absorbant entièrement le photon incident. Le surplus d'énergie du photon sera donc communiqué à l'électron sous forme d'énergie cinétique, ce qui explique la dépendance de cette dernière par rapport à la couleur de la lumière incidente. De plus, si on augmente l'intensité de la lumière, c'est-à-dire le nombre de photons, on ne fera que multiplier d'autant le nombre d'électrons potentiellement éjectés par les collisions, mais pas l'énergie cinétique de chacun d'entre eux.

1.3.2 L'effet Compton

Puisque le photon est désormais vu comme une particule, possédant de fait une énergie et une quantité de mouvement au sens de la relativité, on peut aussi concevoir un autre type d'interactions pour lesquelles le photon n'est pas totalement absorbé, appelé effet Compton. Il s'agit de collisions élastiques entre le photon et l'électron, similaires à des collisions de billes relativistes, qui impliquent donc une conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Si nous faisons le bilan des quadrivecteurs énergie impulsion pour le photon et l'électron avant et après collision, nous avons deux équations de conservation

$$\hbar\omega' = \hbar\omega - mc^2(\gamma - 1) \quad (1.29)$$

$$(\gamma mv)^2 = \left(\frac{\hbar\omega}{c}\right)^2 + \left(\frac{\hbar\omega'}{c}\right)^2 - 2\frac{\hbar\omega}{c}\frac{\hbar\omega'}{c}\cos\varphi \quad (1.30)$$

On peut déduire de ce système l'énergie du photon diffusé en fonction de celle du photon incident et de l'angle de diffusion

$$\hbar\omega' = \frac{\hbar\omega}{1 + \frac{\hbar\omega}{mc^2}(1 - \cos\varphi)} \quad (1.31)$$

L'observation de l'effet photoélectrique culminant avec son explication en 1905 par Einstein, puis celle de l'effet Compton avec des rayons X, expliqué en 1922, sont autant de preuves que la lumière est bien constituée de ces quanta de lumière, les photons.

Chapitre 2

L'atome de Bohr-Sommerfeld

2.1 La théorie de Bohr

2.1.1 Le spectre de l'atome d'hydrogène

L'observation nous montre que, contrairement aux rayonnements continus comme le rayonnement thermique, la lumière émise par des espèces atomiques simples est constituée d'une série de raies à des fréquences bien précises. On constate de plus que ces ensembles de raies sont caractéristiques de chaque élément, il doit donc être possible de relier la forme de ces rayonnements à la structure interne de l'atome. Un certain nombre de scientifiques, Rydberg en particulier, remarquent au début du XX^e siècle que les raies spectrales pour l'atome d'hydrogène peuvent être regroupées en « séries ». Ces dernières sont indexées m , et Rydberg propose la formule

$$\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = \frac{R}{m^2} - \frac{R}{n^2}, \quad (2.1)$$

avec R une constante appelée constante de Rydberg. Chaque série m présente donc un spectre discret de raies indexées n , avec la condition $m+1 \leq n < \infty$. On notera les cas particuliers des séries de Lyman ($m=1$, 1906), Balmer ($m=2$, 1885), Paschen ($m=3$, 1908), Brackett ($m=4$, 1922), qui vérifient expérimentalement la formule de Rydberg avec un accord remarquable.

Cette expression pour les longueurs d'onde ou fréquences du rayonnement atomique, donnée par la différence de deux termes spectraux, chacun caractérisé par un unique nombre entier, n'est évidemment pas sans rappeler la relation de Planck-Einstein sur les rayonnements thermiques vue au chapitre précédent. La voie est alors toute tracée pour développer une théorie similaire à celle d'Einstein pour le photon afin d'expliquer la structure atomique.

2.1.2 Les hypothèses de Bohr

C'est en 1913 que Niels Bohr publie un article proposant un modèle de l'atome basé sur ces observations. S'inspirant des travaux de Planck et Einstein, Bohr pose les deux hypothèses suivantes :

- I. l'énergie d'un atome ne peut prendre que des valeurs discrètes E_m , définissant des niveaux d'énergies indexés $m \in \mathbb{N}^*$ caractéristiques de chaque atome.
- II. la variation d'énergie d'un atome ne peut se faire que vers un autre niveau autorisé n , et est accompagnée de l'émission ou l'absorption d'une onde lumineuse dont la fréquence est égale à l'écart entre les énergies considérées $E_n - E_m$.

Sachant cela, on peut obtenir l'expression des niveaux d'énergie pour l'atome d'hydrogène

$$E_n = -2\pi\hbar c \frac{R}{n^2}. \quad (2.2)$$

Le succès de la théorie de Bohr devient total lorsque ce dernier parvient à exprimer la constante phénoménologique de Rydberg R à l'aide des constantes fondamentales de la physique. On s'attend à ce que, dans le cas où les nombres n deviennent très grands, les raies spectrales soient tellement rapprochées qu'elles forment un continuum, qui devrait être le même que dans le cas classique. Prenons donc le cas du modèle classique d'un atome d'hydrogène neutre, formé d'un électron orbitant autour d'un noyau positif. L'accélération centripète est donnée par $r\omega^2$, avec ω la fréquence orbitale de l'électron, et est également reliée à la force de Coulomb entre les deux charges

$$m_e r \omega^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \quad (2.3)$$

On extrait ainsi la fréquence ω

$$\omega = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r^3}}. \quad (2.4)$$

Par ailleurs, l'énergie totale de l'électron est égale à

$$|E| = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (2.5)$$

qui nous permet de remplacer r dans l'expression de ω

$$\omega = \sqrt{\frac{8}{m_e} \left(\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \right)^2 E^{\frac{3}{2}}}. \quad (2.6)$$

On rappelle également que la fréquence de la lumière rayonnée par une charge en mouvement périodique est donnée par un entier p fois la fréquence orbitale de la charge, c'est-à-dire une harmonique de cette fréquence fondamentale, il vient donc pour notre photon

$$\omega_p = \sqrt{\frac{8}{m_e} \left(\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \right)^2 E^{\frac{3}{2}}} p. \quad (2.7)$$

Dans le même temps, nous avons l'expression de cette même fréquence pour le modèle de Bohr dans le cas d'une transition entre deux niveaux n et m

$$\omega_{nm} = 2\pi R c \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (2.8)$$

Supposons, comme nous l'avons dit, que nos niveaux n et m sont très grands devant la différence p entre eux pour approcher la limite classique, $m = n - p \gg p$. On obtient par un développement limité

$$\omega_{n,n-p} \approx \frac{4\pi R c}{n^3} p \equiv \omega_p. \quad (2.9)$$

Comme précédemment, connaissant l'expression des niveaux E_n nous pouvons supprimer n de cette équation, il vient

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4}{2\pi c R \hbar^3}} E^{\frac{3}{2}} p. \quad (2.10)$$

En égalant nos deux expressions pour ω_p , nous obtenons

$$R = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{4\pi c \hbar^3} = \frac{\alpha^2 m_e c}{4\pi \hbar} \quad (2.11)$$

avec $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$ la constante de structure fine. En utilisant cette expression pour R on réécrit l'énergie

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{n^2} m_e c^2. \quad (2.12)$$

Remarquons que cette expression ressemble très fortement à la limite faible vitesse d'un terme d'énergie relativiste, comme en témoigne le $m_e c^2$. Nous verrons que ce n'est pas une coïncidence et, avant d'aller plus loin, nous allons étudier l'extension relativiste de ce modèle qui nous donnera des outils beaucoup plus pratiques pour traiter les équations.

2.2 L'atome relativiste de Sommerfeld

2.2.1 L'extension relativiste des orbites circulaires

Wilson et Sommerfeld remarquent respectivement en 1915 et 1916 que la condition de quantification de Bohr peut se réécrire de manière tout à fait équivalente comme la quantification de l'intégrale d'action

$$J = \oint \vec{p} \cdot d\vec{q} = 2\pi \hbar n. \quad (2.13)$$

Plus rigoureusement, pour chaque variable indépendante q_i , il existe un nombre entier n_i telle que l'intégrale

$$J_i = \oint p_i dq_i = 2\pi \hbar n_i \quad (2.14)$$

avec p_i le moment conjugué à la variable q_i et $n = \sum n_i$.

Si nous appliquons cette formule au cas de l'atome d'hydrogène pour lequel l'électron n'a qu'un seul degré de liberté l , c'est-à-dire qu'il est confiné sur l'orbite, nous avons

$$J = \gamma m_e v \oint dl = \gamma m_e v 2\pi r = 2\pi \hbar n, \quad (2.15)$$

qui se simplifie pour nous donner

$$\gamma m_e v r = n \hbar. \quad (2.16)$$

Par ailleurs, nous avons toujours la même formule pour l'accélération centripète v^2/r

$$\gamma m_e \frac{v^2}{r} = \frac{\alpha}{r^2} \hbar c. \quad (2.17)$$

On en déduit facilement la vitesse en divisant la seconde équation par la première

$$v_n = \frac{\alpha}{n} c, \quad (2.18)$$

mais aussi le rayon de l'orbite

$$r_n = \frac{n \hbar}{\gamma m_e v_n} = \frac{\hbar}{m_e \alpha c} n^2 \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n^2}}, \quad (2.19)$$

et enfin l'énergie

$$E_n = \gamma mc^2 - \frac{\alpha}{r_n} \hbar c = m_e c^2 \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n^2}} \quad (2.20)$$

Remarquons la limite non-relativiste pour l'énergie

$$E_n = m_e c^2 \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n^2}} \approx m_e c^2 - \frac{1}{2} m_e c^2 \frac{\alpha^2}{n^2}, \quad (2.21)$$

on retrouve bien la même expression que précédemment, incluant même le signe $-$ caractéristique des états liés.

2.2.2 Le modèle en couches

L'atome est en réalité un système tridimensionnel, Sommerfeld va donc étendre la condition quantique sur J à plusieurs dimensions. Nous savons qu'un corps soumis à une force centripète décrit un mouvement planaire : une conique. Si l'orbite est fermée, nous aurons ainsi des ellipses, caractérisées par deux degrés de liberté : l'un sur l'angle azimutal φ et l'autre sur le rayon r . Nous avons donc deux conditions en coordonnées sphériques (r, θ, ϕ)

$$J_\varphi = \oint p_\varphi d\varphi = 2\pi\hbar n_\varphi, \quad (2.22)$$

$$J_r = \oint p_r dr = 2\pi\hbar n_r. \quad (2.23)$$

Par ailleurs nous retrouvons le nombre quantique principal n en sommant ces deux intégrales

$$J = J_\varphi + J_r = 2\pi\hbar(n_\varphi + n_r) = 2\pi\hbar n. \quad (2.24)$$

Le cas particulier des mouvements circulaires apparaît immédiatement ; puisqu'alors aucun mouvement n'a lieu selon r , nous avons $n_r = 0$ et $n = n_\varphi$.

L'énergie est donnée par

$$E = \gamma m_e c^2 - \frac{\alpha \hbar c}{r}, \quad (2.25)$$

dont on souhaite extraire

$$\gamma^2 = \left(\frac{E + \frac{\alpha \hbar c}{r}}{m_e c^2} \right)^2. \quad (2.26)$$

Par ailleurs la vitesse relativiste s'écrit

$$c^2 \beta^2 = \dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2 = \frac{1}{\gamma^2 m_e^2} \left(p_r^2 + \frac{p_\varphi^2}{r^2} \right), \quad (2.27)$$

d'où

$$\gamma^2 = 1 + \frac{1}{c^2 m_e^2} \left(p_r^2 + \frac{p_\varphi^2}{r^2} \right). \quad (2.28)$$

p_φ doit être constant et égal à $n_\varphi \hbar$, on peut donc évaluer nos deux expressions pour γ^2 et simplifier le résultat

$$m_e^2 c^4 + c^2 \left(p_r^2 + \frac{n_\varphi^2 \hbar^2}{r^2} \right) = \left(E + \frac{\alpha \hbar c}{r} \right)^2. \quad (2.29)$$

Cela nous permet d'obtenir une équation sur p_r

$$p_r = \sqrt{\left(\frac{E^2 - m_e^2 c^4}{c^2}\right) + 2\left(\frac{E\alpha\hbar}{c}\right)\frac{1}{r} + \left(\hbar^2\alpha^2 - \hbar^2 n_\phi^2\right)\frac{1}{r^2}} = \sqrt{A + \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}}. \quad (2.30)$$

L'intégrale de p_r sur une orbite fermée, entre r_{\min} et r_{\max} , doit nous donner $2\pi\hbar n_r$. On peut aussi résoudre cette intégrale directement¹, et on déduit

$$2\pi\hbar n_r = -2\pi i \left(\sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} \right). \quad (2.31)$$

On a d'une part

$$-2\pi i \sqrt{C} = -2\pi i \hbar n_\phi \sqrt{\frac{\alpha^2}{n_\phi^2} - 1} = -2\pi \hbar n_\phi \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n_\phi^2}} \quad (2.32)$$

car le ratio α/n_ϕ est inférieur à 1. D'autre part nous pouvons écrire

$$\frac{B}{\sqrt{A}} = \frac{\alpha\hbar}{\sqrt{1 - \frac{m_e^2 c^4}{E^2}}}. \quad (2.33)$$

Il vient

$$n_r + n_\phi \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n_\phi^2}} = i \frac{\alpha}{\sqrt{1 - \frac{m_e^2 c^4}{E^2}}}. \quad (2.34)$$

Nous n'avons plus qu'à réorganiser cette expression pour extraire E , d'abord en la mettant au carré

$$\left(n_r + n_\phi \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n_\phi^2}} \right)^2 = - \frac{\alpha^2}{1 - \frac{m_e^2 c^4}{E^2}}, \quad (2.35)$$

puis en inversant

$$1 - \frac{m_e^2 c^4}{E^2} = - \frac{\alpha^2}{\left(n_r - n_\phi \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n_\phi^2}} \right)^2} \quad (2.36)$$

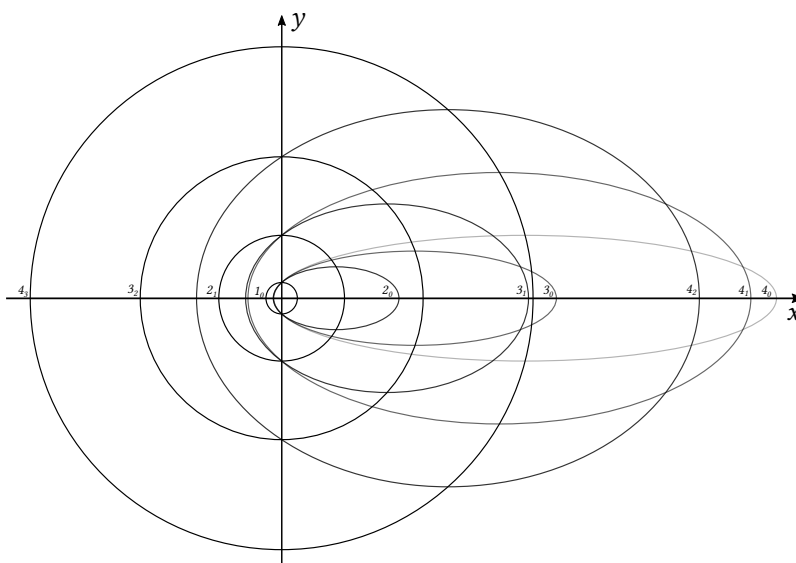
et enfin après un dernier réarrangement puis une inversion

$$E = \frac{m_e c^2}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{\left(n_r + n_\phi \sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{n_\phi^2}} \right)^2}}}. \quad (2.37)$$

On travaille aujourd'hui avec des notations légèrement différentes. En particulier on introduit le nombre quantique principal $n = n_r + n_\phi$ ainsi que le nombre quantique secondaire (ou azimutal) $l = n_\phi - 1$. On écrit ainsi les niveaux d'énergie $E_{n,l}$ pour l'atome d'hydrogène relativiste

$$E_{n,l} = m_e c^2 \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{\left(n - (l+1) \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{(l+1)^2}} \right) \right)^2}}} \quad (2.38)$$

1. Il faut pour cela intégrer sur un contour dans le plan complexe.

FIGURE 2.1 – Trajectoires elliptiques dans le modèle en couches de Sommerfeld, indexées n_l .

Ceci définit le modèle en couche de l'atome sur la Table 2.1. Chaque électron va peupler les niveaux d'énergie n successivement, en commençant par le niveau $n = 1$. Pour chaque niveau, un ensemble de valeurs de l sont possibles, allant de 0 à $n - 1$, et on associe à ces différentes sous-couches une lettre $s, p, d, f \dots$. Une autre notation possible est n_l .

| | $l = 0$ | $l = 1$ | $l = 2$ | $l = 3$ |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| $n = 1$ | 1s | | | |
| $n = 2$ | 2s | 2p | | |
| $n = 3$ | 3s | 3p | 3d | |
| $n = 4$ | 4s | 4p | 4d | 4f |

TABLE 2.1 – Modèle en couches de l'atome

Pour bien comprendre ce modèle atomique et la signification de ces couches et sous-couches, il est important de se souvenir de la signification des nombres quantiques. Le nombre $n_\varphi = l + 1$ peut être interprété comme le nombre de fois que l'électron a parcouru les 2π de l'azimut φ pendant une orbite complète, c'est-à-dire pour revenir à son état initial. De même, le nombre n_r représente le nombre d'oscillations entre les valeurs r_{\min} et r_{\max} pendant une période. Si nous nous représentons ces orbites sous forme d'ellipses comme sur la Figure 2.1, cela signifie qu'un phénomène de précession de ces dernières est à l'œuvre pour permettre des valeurs différentes de l'unité. Dans la vision de la mécanique quantique de l'atome d'hydrogène, le nombre l représente le moment cinétique de l'électron, qui devient alors incompatible avec les trajectoires elliptiques. En effet les cas $l = 0$, c'est-à-dire toutes les orbitales s , correspondraient à une absence totale de mouvement de l'électron.

L'hypothèse majeure de ce modèle en couches est que les électrons remplissent successivement les niveaux de n et l croissants. Un certain nombre d'électrons peuvent être admis au sein de chaque couche, et seuls les électrons externes interviennent dans les interactions chimiques des différentes espèces atomiques (ainsi que pour l'émission de lumière qui nous intéresse). Une analyse des spectres atomiques nous permet de déterminer à quelle couche appartiennent les électrons de

valence. Par exemple, les raies observées pour l'hydrogène et l'hélium correspondent à des électrons de la couche $1s$. Le lithium et le bérylium ont leurs électrons de valence sur la couche $2s$. L'élément suivant sur la liste, le bore, commence le remplissage de la couche $2p$ qui s'achève avec le néon. En continuant ce processus, nous parvenons à déterminer la multiplicité de chaque type de sous-couche, le nombre d'électron pouvant partager une même valeur de l , sur la Table 2.2. Ceci marque la très

| Sous-couche | Multiplicité |
|-------------|--------------|
| s | 2 |
| p | 6 |
| d | 10 |
| f | 14 |

TABLE 2.2 – Multiplicité du modèle en couches

grande réussite du modèle de Bohr-Sommerfeld ; en effet, nous pouvons immédiatement calculer le nombre d'éléments associés à chaque nouvelle couche indexée n . Pour remplir la couche $n = 1$, nous avons besoin de 2 électrons. Pour remplir la couche $n = 2$, il nous faut $2 + 6 = 8$ électrons, et ainsi de suite : $2 + 6 + 10 = 18$ pour $n = 3$ et $2 + 6 + 10 + 14 = 32$ pour $n = 4$. Ces nombres coïncident parfaitement avec les périodicités principales observées par Mendeleïev et lui ayant permis de construire le tableau périodique des éléments. Remarquons par exemple que l'hydrogène et le lithium possèdent tous les deux un unique électron de valence sur une sous-couche s et partagent de nombreuses similarités dans leurs spectres. De même, les gaz rares correspondent à la fermeture complète d'une couche, expliquant pourquoi ils sont si peu réactifs.

Attention : lorsque l'on commence à remplir les sous-couches de type d et f , la situation se complique grandement. Certaines sous-couches sont défavorisées par rapport à d'autres appartenant à une couche d'énergie supérieure. C'est un indice que notre modèle n'est pas correct et en particulier que des termes d'interactions non coulombiennes apparaissent, réduisant par exemple l'énergie de la sous-couche $4s$ en dessous de celle de $3d$.

2.3 Le spin électronique

2.3.1 L'effet Zeeman normal

Les mouvements dans un potentiel central sont nécessairement planaires, comme nous l'avons dit. Nous avons donc eu tout le loisir de spécifier judicieusement notre système de coordonnées sphériques pour n'utiliser que deux des variables dynamiques, r et φ . Cependant, si l'électron est soumis à d'autres interactions que la force de Coulomb, en particulier des forces qui ne respectent pas la symétrie sphérique, nous devrions voir apparaître des mouvements hors du plan.

Dans ce cas, une troisième condition de quantification est nécessaire, cette fois sur l'angle zénithal

$$J_\theta = \oint p_\theta d\theta = 2\pi\hbar n_\theta. \quad (2.39)$$

C'est tout particulièrement le cas en présence d'un champ magnétique uniforme, qui définit un axe privilégié dans l'espace et brise la symétrie sphérique. Nous imaginons un champ magnétique orienté selon un axe qui forme un angle α par rapport à l'axe normal à l'orbite. Nous définissons

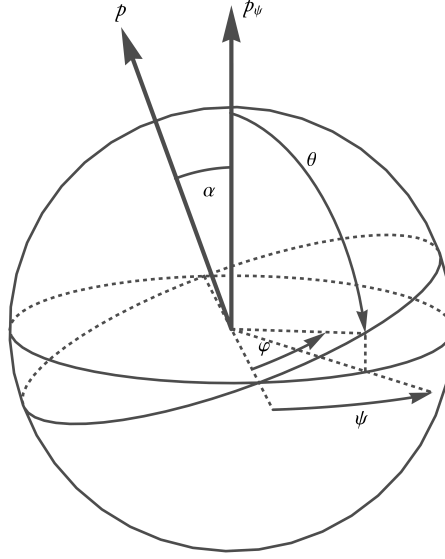


FIGURE 2.2 – Représentation d'une orbite en coordonnées sphériques (r, θ, ψ) , faisant un angle α avec l'axe Oz . L'angle φ n'est plus la troisième coordonnée angulaire de l'électron dans le repère $Oxyz$, mais représente toujours l'angle azimutal le long de l'orbite.

un autre nombre

$$m = (n_\varphi - n_\theta) \frac{l}{l+1} \quad (2.40)$$

dont on peut montrer qu'il est relié à l'angle α par la relation suivante

$$\cos \alpha = \frac{m}{l}. \quad (2.41)$$

Cela signifie deux choses : d'abord, l'angle d'inclinaison de l'orbite par rapport au champ magnétique ne peut pas être quelconque, il est quantifié. De plus, ce nombre m représente la projection de l (le moment cinétique) sur l'axe du champ magnétique, cela signifie qu'il doit prendre des valeurs entières comprises entre $-l$ et $+l$.

Dans la limite d'un faible champ magnétique, on peut montrer que ce dernier a pour effet de perturber les niveaux d'énergie $E_{n,l}$ de manière linéaire, qui s'écrivent alors

$$E_{n,l,m} = E_{n,l} + m\omega_L \quad (2.42)$$

avec $\omega_L = -eB/(2m_e)$ la fréquence de Larmor. Ce phénomène porte le nom d'effet Zeeman, et a été observé à la fin du XIX^e siècle. Nous ne l'avons pas encore mentionné, mais il s'agissait d'une observation expérimentale très importante qui a été centrale pour le développement de la mécanique quantique et son succès.

Cette expression pour l'énergie nous montre que, sous l'effet d'un champ magnétique, chaque niveau l est séparé en $2l+1$ sous-niveaux. Ainsi par exemple il existe non pas une mais trois orbitales p dégénérées. Nous parvenons à expliquer dans le même temps une partie de la multiplicité que nous avons évoquée dans la section précédente. En effet, si nous supposons que chaque niveau n, l, m peut accepter deux électrons, le nombre d'électrons dans chaque sous-couche sera $N_l = 2(2l+1) = 4l+2$, conformément aux observations. Il reste donc à expliquer pourquoi deux électrons peuvent être placés sur une même sous-couche.

2.3.2 Le moment magnétique intrinsèque

Nous avons montré jusqu'ici comment s'organise la structure interne des atomes, d'abord à l'aide des couches $n = 1 \dots \infty$ du modèle de Bohr qui déterminent le niveau d'énergie de l'électron. Nous avons montré que chaque couche n est en fait constitué de n sous-couches indexées $l = 0 \dots n - 1$ qui sont révélées à l'aide des corrections obtenues par un traitement relativiste du problème. Ces sous-couches présentent à leur tour une dégénérescence que l'on peut constater en la brisant par l'introduction d'un faible champ magnétique. Chaque sous-couche l est ainsi séparée en $2l + 1$ copies indexées $m = -l \dots +l$. Mais nous savons également grâce à l'étude des multiplicités que chaque niveau n, l, m peut accueillir deux électrons ; serait-il possible de lever cette dernière dégénérescence ? Trois indices nous laissent entrevoir cette possibilité. L'une des raies du spectre du sodium se révèle être constituée de deux lignes très proches l'une de l'autre, mais très clairement associées à deux énergies différentes. De plus, certaines observations expérimentales de l'effet Zeeman montrent que certaines raies sont dédoublées sous l'effet d'un champ magnétique, contrairement à la prédiction d'un nombre impair mentionnée plus haut. C'est le cas en particulier pour les métaux alcalins qui possèdent un unique électron de valence sur une orbitale s . Enfin, l'expérience de Stern-Gerlach menée en 1922 sur des atomes d'argent montrait que ces derniers possédaient un moment magnétique pouvant prendre deux valeurs, dont la projection était positive ou négative, séparée d'une unité. Ces trois éléments suggèrent qu'un ingrédient manque dans notre description de l'atome et nous indiquent la marche à suivre.

La solution à ce problème est trouvée par Goudsmit et Uhlenbeck. Ils proposent que l'électron, en plus de son orbite, possède un mouvement de rotation sur lui-même, à la manière de la Terre qui a un mouvement propre de révolution en plus de son orbite autour du Soleil. Contrairement à la Terre cependant, l'électron est constitué d'une densité de charge électrique, or nous savons qu'une charge en mouvement circulaire génère un champ magnétique permanent. Ainsi, l'électron peut posséder un moment cinétique intrinsèque \vec{s} , que l'on appelle le spin, créant également un moment magnétique. Nous savons grâce aux trois éléments mentionnés précédemment que ce moment magnétique doit pouvoir prendre deux valeurs distinctes m_s , séparées d'une unité. La seule possibilité est que ce moment cinétique intrinsèque de l'électron ait une amplitude demi-entière $|s| = \frac{1}{2}$. Rappelons cependant que la description semi-classique naïve de la charge en rotation n'est qu'approximativement correcte. En effet, de même que la valeur de l représente le nombre de tours effectués par la fonction d'onde de l'électron pendant une orbite de l'électron du modèle de Sommerfeld, s représente le nombre de révolutions de la densité de charge par révolution de l'électron. Puisque ce nombre vaut $1/2$, cela signifierait que pour chaque révolution, la densité de charge de l'électron n'a en réalité réalisé qu'une demi-révolution, ce qui est difficile à expliquer par un modèle mécanique. C'est entre autres pour cette raison que les descriptions semi-classiques des systèmes quantiques ont été abandonnées par la suite au profit de l'interprétation dite de Copenhague, dans laquelle il n'est plus question de parler de mouvement physique de l'électron, que ce soit autour du noyau ou sur lui-même. Nous reviendrons sur ce point dans un prochain chapitre.

Ainsi l'électron est caractérisé non pas par trois, mais par quatre nombres quantiques : le nombre quantique principal n caractérisant la couche et le niveau d'énergie, le nombre secondaire ou azimutal l caractérisant le moment cinétique orbital de l'électron, le nombre quantique magnétique m_l caractérisant la projection du moment cinétique orbital sur un axe donné, par exemple d'un champ magnétique externe, et enfin le nombre quantique magnétique de spin m_s qui caractérise cette fois une projection du moment cinétique intrinsèque de l'électron. Il est utile de combiner ces deux moments cinétiques \vec{l} et \vec{s} en un moment cinétique total $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$, lui aussi quantifié, dont la

norme doit être comprise entre $l + s$ et $|l - s|$.

Par exemple, pour un électron sur une orbitale s le moment cinétique orbital est nul, et on a $j = \frac{1}{2}$. Il existe deux projections possibles $m_j = \pm \frac{1}{2}$. Pour une orbitale p , le moment cinétique total est compris entre $1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ et $1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$, on distingue alors deux cas. Si $j = \frac{1}{2}$, on est dans le même cas que les orbitales s et on a deux états de projection $\pm \frac{1}{2}$. Si $j = \frac{3}{2}$ on a cette fois quatre projections possibles, $\pm \frac{1}{2}$ et $\pm \frac{3}{2}$. On a donc au total $2 + 4 = 6$ états possibles, et on retrouve les résultats expérimentaux. Ceci complète notre modèle en couches, nous permettant de rajouter en indice de nos sous-couches la valeur de j (ou celle de sa projection m_j) pour distinguer nos niveaux. On a ainsi par exemple $1s_{\frac{1}{2}}$, $2p_{\frac{1}{2}}$ et $2p_{\frac{3}{2}}$. Chaque électron du cortège est alors distingué par quatre nombres uniques, et son énergie est définie par

- I. la contribution principale de Bohr obtenue à partir du potentiel de Coulomb et reliée à n
- II. la perturbation relativiste reliée au moment cinétique l et aux orbites elliptiques
- III. l'énergie d'interaction entre le mouvement orbital de l'électron et un champ magnétique externe donnée par m_l , la projection de \vec{l} sur l'axe du champ magnétique
- IV. l'énergie d'interaction entre le mouvement orbital de l'électron et son moment magnétique intrinsèque, ou entre le moment magnétique intrinsèque et un champ magnétique externe, donnée par m_s

Pauli propose de résumer ceci par un principe simple disant que deux électrons ne peuvent avoir les mêmes nombres quantiques, expliquant ainsi comment la structure du modèle en couches se forme. Ce principe d'exclusion aura une importance capitale puisqu'il définit un nouveau type d'objets uniques à la mécanique quantique : les fermions.

Chapitre 3

Louis de Broglie et la dualité onde-particule

3.1 L'onde de phase

3.1.1 L'accord des phases

Nous avons vu au premier chapitre qu'il existe, pour la lumière, une correspondance entre l'énergie et la fréquence. Par ailleurs, nous avons également brièvement évoqué la théorie de la relativité selon laquelle il existe une autre équivalence, pour les particules cette fois-ci, entre masse et énergie. Louis de Broglie propose d'unifier ces équivalences entre elles mais également entre les photons et les autres particules. On considère une particule, comme un électron, dont la masse propre est m_0 . Cette masse est associée à une énergie $E_0 = m_0 c^2$ d'après la relativité, que l'on transforme ensuite en une fréquence propre

$$\omega_0 = \frac{E_0}{\hbar} = \frac{m_0 c^2}{\hbar}. \quad (3.1)$$

Cette fréquence représente un phénomène périodique propre à la particule, qui n'est pas un mouvement physique, ce que l'on pourrait appeler une « horloge interne ». On peut aborder cette quantité comme l'horloge qui est associée à un système de coordonnées pour former un référentiel, permettant d'y mesurer les durées. Supposons maintenant que cette particule est en mouvement uniforme à vitesse v par rapport à un autre référentiel \mathcal{R}_1 . Dans \mathcal{R}_1 nous savons que les énergies sont transformées comme suit

$$E_1 = \gamma E_0 = \gamma m_0 c^2. \quad (3.2)$$

On peut alternativement interpréter cela comme une modification de la masse. Dans le même temps, nous savons qu'un tel objet va présenter un ralentissement des horloges dû à la dilatation du temps, de sorte que la fréquence ω_0 de la particule apparaît dans \mathcal{R}_1 comme

$$\omega_1 = \frac{\omega_0}{\gamma}. \quad (3.3)$$

Nous voyons tout de suite qu'il y a une incompatibilité entre les deux formules, puisque $E_1 \neq \hbar \omega_1$ (le facteur de Lorentz apparaît différemment dans les deux expressions), de sorte qu'il semble impossible d'unifier les relations relativistes et quantiques. Il y a cependant une solution qui consiste

à proposer que l'horloge interne doit en fait se présenter sous la forme d'un phénomène délocalisé pour l'observateur extérieur, une onde de phase de fréquence $\omega = \gamma\omega_0$ et de vitesse $v_\phi = c^2/v$

$$\phi(t, x) \sim \cos \left[\omega \left(t - \frac{vx}{c^2} \right) \right], \quad (3.4)$$

où v est la vitesse de la particule. Calculons l'accumulation de phase le long de la trajectoire de la particule. Cette dernière atteindra un point x après un temps $t = x/v$, donc l'horloge interne aura fait un nombre d'oscillations

$$\omega_1 t = \omega_1 \frac{x}{v} = \frac{\omega_0}{\gamma} \frac{x}{v}. \quad (3.5)$$

Dans le même temps, le terme à l'intérieur du cosinus devient

$$\omega \left(t - \frac{vx}{c^2} \right) = \gamma\omega_0 \left(\frac{x}{v} - \frac{vx}{c^2} \right) = \omega_0 \gamma \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) \frac{x}{v} = \frac{\omega_0}{\gamma} \frac{x}{v}. \quad (3.6)$$

Les expressions sont désormais identiques : au lieu d'un accord des fréquences, on retrouve ainsi un accord des phases entre l'onde de phase et l'horloge interne de la particule.

3.1.2 Le principe de Fermat

L'étude des ondes, en particulier en optique, a montré que celles-ci suivent des trajectoires le long desquelles le temps de trajet est minimal, c'est le principe de Fermat.

Prenons l'intégrale de phase accumulée sur une trajectoire arbitraire entre deux points P et Q . L'intégrale doit être stationnaire pour assurer que les phases initialement identiques le restent en fin de trajectoire, soit

$$\delta \int_P^Q d\phi = 0. \quad (3.7)$$

En effet, pour une durée donnée Δt entre les points P et Q , la trajectoire physique est celle qui maximise l'accumulation de phase entre ces deux points. La phase de notre onde s'écrit

$$d\phi = \omega dt - \vec{k} \cdot d\vec{x} = k_\mu dk^\mu. \quad (3.8)$$

Le long de la trajectoire réelle nous avons en particulier

$$d\phi = \omega dt - \frac{\omega}{v} dl, \quad (3.9)$$

où v est la vitesse de l'onde. Pour une onde dont la fréquence est constante, l'intégrale entre P et Q est nécessairement stationnaire et n'intervient plus, de sorte qu'on se restreint à une intégrale entre les points spatiaux A et B

$$\delta \int_A^B \vec{k} \cdot d\vec{x} = \delta \int_A^B \frac{\omega}{v} dl = 0. \quad (3.10)$$

C'est la forme mathématique du principe de Fermat, qui se traduit géométriquement par des rayons d'onde normaux en tout point aux plans d'équiphase, et qui s'applique ici à l'onde de phase que nous avons introduit avec de Broglie.

3.2 La dualité onde-particule

3.2.1 La relation du quantum

Nous connaissons depuis Planck et surtout Einstein la relation

$$E = \hbar\omega. \quad (3.11)$$

Par ailleurs la théorie de la relativité nous a appris que les quantités physiques s'expriment sous la forme d'objets dans l'espace-temps, en particulier de quadrivecteurs. Un point matériel a par exemple un quadrivecteur énergie-quantité de mouvement

$$(p^\mu) = \begin{pmatrix} E \\ \vec{p}c \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

dont la quadrinorme est égale à la masse propre de la particule

$$p_\mu p^\mu = m_0^2 c^4 = E^2 - \vec{p}^2 c^2. \quad (3.13)$$

De même une onde dans l'espace-temps peut s'exprimer à l'aide d'un quadrivecteur d'onde

$$(k^\mu) = \begin{pmatrix} \omega \\ \vec{k}c \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

dont la quadrinorme est égale à une pulsation propre

$$k_\mu k^\mu = \omega_0^2 = \omega^2 - \vec{k}^2 c^2. \quad (3.15)$$

La relation d'Einstein-Planck nous indique que les premières composantes de nos deux quadrivecteurs doivent être égales à un facteur \hbar près

$$p^0 = E = \hbar\omega = \hbar k^0. \quad (3.16)$$

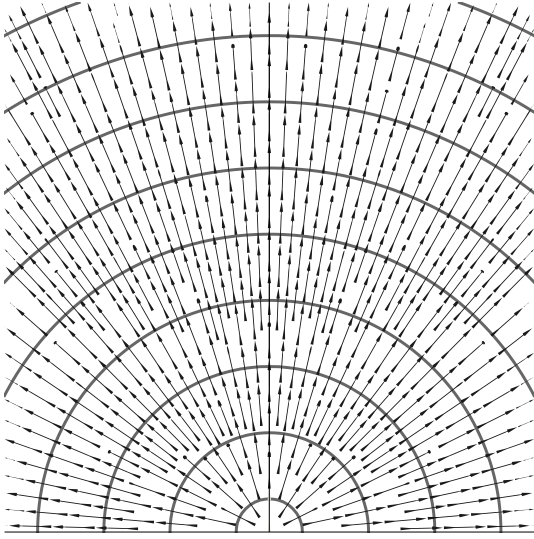
Nous pouvons aussi voir que la pulsation propre ω_0 est directement reliée à la masse propre m_0 , c'était notre hypothèse de départ dans la section précédente. En particulier nous avons

$$p_\mu p^\mu = m_0^2 c^4 = \hbar^2 \omega_0^2 = \hbar^2 k_\mu k^\mu. \quad (3.17)$$

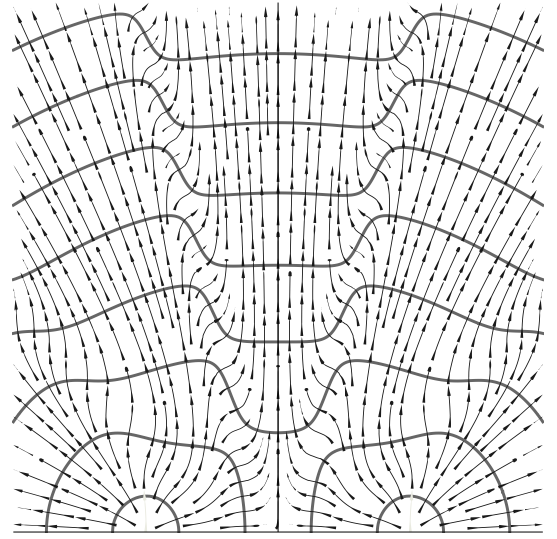
Puisque les normes ainsi qu'une des composantes de chacun de ces objets sont égales, il semble très naturel de dire que toutes les composantes sont égales et que nous avons, en général, égalité entre les deux quadrivecteurs, énergie-quantité de mouvement pour la particule, et d'onde pour l'onde de phase, à une constante multiplicative \hbar près

$$(p^\mu) = \hbar(k^\mu) \quad (3.18)$$

Cette équation, la relation de de Broglie, est la formule la plus fondamentale et importante de la mécanique quantique. C'est en effet la seule hypothèse à admettre (en réalité nous l'avons ici elle-même démontrée à partir de l'existence d'une horloge interne) pour démontrer tous les résultats de la physique quantique.



(a) Figure de diffraction.



(b) Figure d'interférences.

FIGURE 3.1 – Comportements ondulatoires dans la théorie de Louis de Broglie. Les lignes pleines représentent les plans de phase, les flèches représentent les rayons de l'onde associée, et donc les trajectoires des particules. On voit sur la figure de droite que la superposition de deux ondes génère une déformation des plans de phase et une courbure des trajectoires. Se dessinent alors les franges caractéristiques des interférences.

3.2.2 Les propriétés et conséquences de la dualité

Nous voyons aussi que nous pouvons introduire cette relation dans l'intégrale utilisée précédemment pour le principe de Fermat

$$\delta \int_P^Q d\varphi = \delta \int_P^Q (\omega dt - \vec{k} \cdot d\vec{x}) = \frac{1}{\hbar} \delta \int_P^Q (E - \vec{p} \cdot \dot{\vec{x}}) dt = -\frac{1}{\hbar} \delta \int_P^Q L dt \quad (3.19)$$

Le principe de Fermat (à gauche) est identique au principe de moindre action (à droite), à un signe et un facteur $1/\hbar$ près. En d'autres termes, les trajectoires physiques de notre point matériel, solutions du principe de moindre action, sont identiques aux rayons de l'onde de phase, solutions du principe de Fermat. Cela a des conséquences drastiques puisque les rayons d'une telle onde ont des propriétés uniques qui mènent à des phénomènes comme la diffraction et les interférences. Louis de Broglie propose ainsi comme conséquence de la dualité onde particule – qui nous le rappelons, doit s'appliquer à toute particule – que les électrons doivent aussi présenter ces caractéristiques ondulatoires, que l'on peut voir sur la Figure 3.1. Cette prédiction sera confirmée trois ans plus tard par Davisson et Germer et consacrera la théorie de de Broglie.

Une autre conséquence remarquable apparaît lorsque nous considérons le cas d'un électron en orbite circulaire autour d'un atome. Souvenons nous que la dynamique de l'électron est guidée par les rayons de l'onde de phase ; or, puisqu'il s'agit d'une trajectoire orbitale, les rayons de l'onde doivent aussi être confondus avec ces orbites. On peut donc dessiner une telle onde électronique autour de l'atome et constater que, pour assurer sa propre continuité par périodicité, elle doit être quantifiée selon $\lambda = L/n$ tel qu'illustré sur la Figure 3.2. Puisque le nombre d'onde $k = 2\pi/\lambda$, il vient naturellement

$$k = \frac{2\pi n}{L}. \quad (3.20)$$



(a) Mauvais raccordement de l'onde.

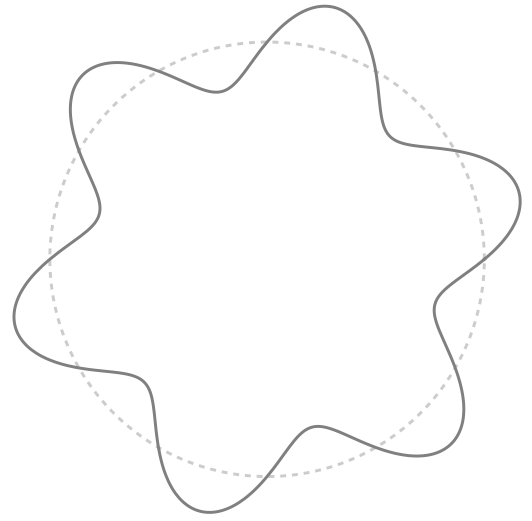
(b) Périodicité de l'onde $\lambda = L/n$.

FIGURE 3.2 – Modèle atomique de Louis de Broglie, capable d'expliquer le modèle de Bohr.

Mais souvenons-nous que nous avons toujours $k = p/\hbar$ et que, par ailleurs, la longueur L est donnée par le périmètre de l'orbite $2\pi r$. On écrit ainsi

$$p = 2\pi\hbar n \frac{1}{2\pi r}. \quad (3.21)$$

On peut soit retrouver la condition de quantification sous forme d'intégrale

$$\oint p r d\varphi = \oint p dl = 2\pi\hbar n, \quad (3.22)$$

soit retrouver directement

$$mvr = \hbar n \quad (3.23)$$

qui nous a permis de construire le modèle de Bohr.

Cela nous montre donc que la dualité onde-particule permet d'expliquer toutes les règles de quantification par un principe plus élémentaire, voire même de trouver une origine à la condition de quantification de Sommerfeld. La mécanique quantique n'est pas nécessairement fondamentalement quantique, mais est plutôt ce que Louis de Broglie appelait une « mécanique ondulatoire ».

3.3 Les ondes de matière

Nous avons vu que chaque particule doit être associée à, ou représentée par, une onde de phase. Le traitement de cette dernière a été jusqu'ici relativement qualitatif, il serait cependant bénéfique de trouver une équation régissant sa dynamique afin de la résoudre. Nous faisons donc le postulat que l'onde de phase doit suivre une équation d'onde, que nous allons tenter d'obtenir.

Pour rappel, les équations d'ondes usuelles s'écrivent, pour une onde libre (sans potentiel) $\phi(t, x)$, sous la forme

$$\frac{\partial^2 \phi(t, x)}{\partial t^2} - v^2 \frac{\partial^2 \phi(t, x)}{\partial x^2} = 0, \quad (3.24)$$

avec v la vitesse de l'onde et des solutions sous la forme d'ondes harmoniques

$$\phi(t, x) = \phi_0 e^{i(\omega t - kx)}. \quad (3.25)$$

Pour de telles solutions, les opérateurs différentiels font simplement ressortir les pulsations ω et nombres d'onde k , de sorte que nous obtenons une relation de dispersion

$$\omega^2 = v^2 k^2. \quad (3.26)$$

Remarquons que, d'après la relation de de Broglie $(E, p) = \hbar(\omega, k)$, ces deux quantités doivent être constantes car il y a conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Si un potentiel est présent, la situation se complexifie car nous nous attendons à ne plus avoir des solutions harmoniques. En effet, la quantité de mouvement n'est plus une constante du mouvement, et par suite le vecteur d'onde non plus.

Nous faisons deux hypothèses majeures pour la construction de notre équation d'onde non relativiste :

- I. elle doit respecter le lien entre énergie et quantité de mouvement pour la particule $E = \frac{p^2}{2m} + V(t, x)$ ainsi que la relation de de Broglie.
- II. elle doit être linéaire pour permettre la superposition de solutions et faire apparaître des phénomènes ondulatoires comme la diffraction et les interférences, en accord avec ce que nous avons discuté dans la précédente section.

Nous savons donc que, si nous injectons notre solution dans l'équation comme nous l'avons fait plus haut, nous devrions obtenir une relation de dispersion prenant la forme

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(t, x), \quad (3.27)$$

combinant la dualité onde-particule avec la mécanique newtonienne. Si le potentiel n'est pas nul mais est constant $V(t, x) = V_0$, la quantité de mouvement est aussi constante et nous devrions retrouver des solutions harmoniques

$$\phi(t, x) = \phi_0 e^{-i(\omega t - kx)}, \quad (3.28)$$

car les trajectoires sont toujours des lignes droites, et les plans de phase doivent être parallèles les uns aux autres. Nous pouvons calculer diverses quantités comme

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -i\omega\phi \quad (3.29)$$

et

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -k^2\phi. \quad (3.30)$$

Nous voyons de suite que nous retrouverons la relation de dispersion pour une équation d'onde de la forme

$$i\hbar \frac{\partial \phi(t, x)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi(t, x)}{\partial x^2} + V_0 \phi(t, x). \quad (3.31)$$

Notons que, par construction, cette équation n'est valable que pour un potentiel constant et il nous manque un dernier postulat pour nous permettre de l'étendre à toutes les situations possibles

- III. l'équation d'onde pour un potentiel quelconque est identique à celle pour un potentiel constant.

Ce postulat est difficile à justifier par des arguments plus rigoureux que le seul « bon sens », mais nous pouvons suggérer qu'un potentiel général peut être vu comme la successions de potentiels constants. Si nous résolvons notre équation dans chaque petite région, il nous suffit de réaliser un raccordement des solutions individuelles pour obtenir la solution finale par continuité des fonctions et de leurs dérivées premières. Il est difficile de savoir si ce procédé sera robuste pour des potentiels très extrêmes, mais nous l'utiliserons dans de nombreux cas. Par ailleurs, ce dernier postulat peut être testé par l'expérience : si les prédictions de notre équation d'onde sont compatibles avec les observations alors il est probable qu'elle soit correcte. Quoiqu'il en soit, nous écrivons cette équation d'onde sur l'onde de phase de de Broglie, que nous notons maintenant $\psi(t, \vec{x})$ en prévision du prochain chapitre et où nous sommes également passés à trois dimensions spatiales :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t, \vec{x})}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, \vec{x}) + V(t, \vec{x}) \psi(t, \vec{x}). \quad (3.32)$$

La présence du facteur i dans cette équation est souvent présentée comme très étrange ou comme un indice de sa nature quantique mais il n'en est rien. Il a pour origine la nature non relativiste de ce développement et disparaît dès que l'on réalise un développement un peu plus rigoureux. Cependant l'onde ψ est bel et bien une onde prenant des valeurs complexes. L'aspect non relativiste se manifeste aussi par la différence de traitement entre le temps et l'espace : nous avons une dérivée première pour l'un et seconde pour l'autre.

La construction de l'équation d'onde relativiste est un peu plus complexe car elle fait intervenir en toute rigueur des notions de géométrie différentielle. Nous pouvons au moins l'écrire très simplement en l'absence de potentiel $V(t, \vec{x}) = 0$ à partir de la relation relativiste

$$E^2 = m^2 c^4 + \vec{p}^2 c^2, \quad (3.33)$$

qui, par la même analyse que précédemment sur les dérivées des ondes harmoniques, nous donne

$$\frac{\partial^2 \psi(t, \vec{x})}{\partial t^2} - c^2 \Delta \psi(t, \vec{x}) + \frac{m^2 c^4}{\hbar^2} \psi(t, \vec{x}) = 0. \quad (3.34)$$

Cette équation est appelée équation de Klein-Gordon et a été découverte conjointement en 1926 par de nombreux physiciens et mathématiciens, dont de Broglie et Schrödinger. Elle présente de meilleurs propriétés du point de vue de la relativité, mais a été abandonnée par Schrödinger au profit de son équation éponyme car elle ne donnait pas les bons résultats pour les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène. Une troisième équation, l'équation de Dirac, a été obtenue en 1928 et s'écrit

$$(i\hbar \gamma^\mu \partial_\mu - mc) \psi(x) = 0. \quad (3.35)$$

Nous ne donnerons ni sa démonstration, ni son interprétation, excepté pour dire qu'il s'agit de la bonne équation pour décrire (entre autres) les électrons car elle fait apparaître naturellement le spin demi-entier de ces particules, là où les équations de Schrödinger et Klein-Gordon ne le permettent pas.

Chapitre 4

L'équation de Schrödinger

4.1 La fonction d'onde

4.1.1 Propriétés générales

Nous avons à notre disposition une équation d'onde générale pour l'onde de phase de Louis de Broglie

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t, \vec{x})}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, \vec{x}) + V(t, \vec{x}) \psi(t, \vec{x}). \quad (4.1)$$

Nous souhaitons commencer à étudier ses solutions dans certains cas particuliers simples, et en particulier de potentiels indépendants du temps. Notons qu'à partir des travaux de Schrödinger, on commence à parler de fonction d'onde au lieu d'onde de phase. Cela a tendance à cacher son origine réelle, mais trouve sa raison dans un changement radical d'interprétation dont nous discuterons à la prochaine section.

Pour des potentiels indépendants du temps, en raison de la conservation de l'énergie, nous avons des solutions avec séparation des parties temporelle et spatiale

$$\psi(t, \vec{x}) = \phi(\vec{x}) e^{-i\omega t}, \quad (4.2)$$

ce qui nous donne en injectant dans l'équation d'onde

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hbar \omega \psi = E \psi. \quad (4.3)$$

Ainsi l'opérateur différentiel spatial appliqué sur la fonction d'onde nous donne en retour la valeur de l'énergie. On donne à cet opérateur le nom d'opérateur hamiltonien noté \hat{H} , de sorte que l'équation de Schrödinger se réduit à son expression plus connue

$$\hat{H} \psi(t, \vec{x}) = E \psi(t, \vec{x}). \quad (4.4)$$

Cette forme fait penser à une équation aux valeurs propres λ pour les vecteurs propres \vec{v} et une matrice M

$$M\vec{v} = \lambda \vec{v}. \quad (4.5)$$

Cela constituera la base du formalisme de Dirac étudié dans la seconde partie du cours. Contrairement aux matrices finies habituelles, l'opérateur \hat{H} peut disposer d'une infinité – discrète ou continue – de modes propres, de sorte que les solutions de cette équation seront indexées n au

besoin. Néanmoins il faut garder à l'esprit que cette équation aux valeurs propres n'est valable que pour une énergie constante, et des hypothèses supplémentaires seront nécessaires si l'on souhaite étendre son champ d'application.

La forme particulière des solutions nous donne une équation sur la partie spatiale

$$\Delta\phi(\vec{x}) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(\vec{x}))\phi(\vec{x}) = 0. \quad (4.6)$$

Dans le cas d'un potentiel constant, nous savons que l'onde ψ doit être une onde plane

$$\psi(t, \vec{x}) = \psi_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x})}. \quad (4.7)$$

En vertu du principe de superposition pour les équations linéaires, nous pouvons tout aussi bien considérer la somme de deux de ces ondes à condition qu'elles correspondent à une même valeur propre de l'énergie, de sorte que l'on écrira en particulier pour la partie spatiale

$$\phi_{(n)}(\vec{x}) = \phi_0(\vec{k}_{(n)}) \sin(\vec{k}_{(n)} \cdot \vec{x} + \delta). \quad (4.8)$$

Il existe d'autres manières d'exprimer les solutions générales pour la fonction d'onde que nous verrons au travers des divers problèmes étudiés dans la suite de ce cours. Par ailleurs l'indice (n) est placé entre parenthèses pour souligner le caractère quantifié ou non des solutions, et en particulier du vecteur d'onde et des énergies associées. En règle générale, les solutions dites « liées », c'est-à-dire les solutions, dans une région de l'espace, dont l'énergie y est supérieure à la valeur du potentiel $V(x)$, mais inférieure à celle du potentiel à l'extérieur de ladite région, seront discrètes et quantifiées. À l'inverse les solutions libres, dont l'énergie est en tout point supérieure au potentiel, ne seront pas quantifiées et donc continues. La solution générale avec dépendance temporelle étant elle-même une superposition de ces solutions propres, on aura pour le cas discret

$$\psi_{\text{disc.}}(t, \vec{x}) = \sum_n \phi_{\text{disc.}}(\vec{k}_n) e^{-i(\omega_n t - \vec{k}_n \cdot \vec{x})} \quad (4.9)$$

et dans le cas continu

$$\psi_{\text{cont.}}(t, \vec{x}) = \iiint d^3\vec{k} \phi_{\text{cont.}}(\vec{k}) e^{-i(\omega(\vec{k})t - \vec{k} \cdot \vec{x})}. \quad (4.10)$$

Dans le cas le plus général où nous disposons d'un mélange de solutions discrètes et continues, la solution associée s'écrit

$$\psi_{\text{tot.}}(t, \vec{x}) = \psi_{\text{disc.}}(t, \vec{x}) + \psi_{\text{cont.}}(t, \vec{x}). \quad (4.11)$$

Nous reconnaissons le formalisme de Fourier où les coefficients $\phi_0(\vec{k}_{(n)})$ sont les coefficients de Fourier, c'est-à-dire la représentation de la fonction d'onde dans l'espace des \vec{k} .

4.1.2 Particule dans une boîte

Illustrons ces discussions en prenant un potentiel à une dimension $V(x)$ constant dans le temps, sous la forme

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 < x < L \\ +\infty & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.12)$$

À l'intérieur de ce puits, nos solutions ont une énergie constante et satisfont à l'équation

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\phi(x) = 0, \quad (4.13)$$

qui est une équation harmonique avec un nombre d'onde

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad (4.14)$$

elles s'écrivent donc

$$\phi(x) = \phi_0 \sin(kx + \delta). \quad (4.15)$$

À l'extérieur, le potentiel est infini et l'onde ne peut donc pas subsister. De même, par continuité l'onde ϕ que nous venons d'écrire doit s'annuler sur les parois en $x = 0$ et $x = L$. Nous avons d'abord

$$\phi(0) = \phi_0 \sin(\delta) = 0 \quad (4.16)$$

qui nous impose $\delta = 0$. Ensuite en L la condition

$$\phi(L) = \phi_0 \sin(kL) = 0 \quad (4.17)$$

nous impose, comme nous l'avons fait par le passé, une quantification en modes

$$k_n = n \frac{\pi}{L}. \quad (4.18)$$

Ainsi les solutions propres dans ce potentiel s'écrivent

$$\psi_n(t, x) = \phi_0(k_n) \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-i\omega_n t}, \quad (4.19)$$

et ont pour énergie

$$E_n = \hbar\omega_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}. \quad (4.20)$$

Nous pouvons *a priori* choisir l'amplitude qui nous convient : rien ne nous impose en l'état une valeur particulière dans notre théorie. Cela étant, nous allons voir qu'un changement profond dans l'interprétation que nous faisons de nos objets va intervenir pour résoudre ce problème.

4.1.3 Interprétation probabiliste

En travaillant sur son équation, Schrödinger a souhaité se débarrasser entièrement de la notion de particule. C'est une ambition qu'il partageait avec de Broglie lui-même, mais il existe plusieurs manières de procéder et celle de Schrödinger est toute singulière.

La fonction d'onde est maintenant, selon lui, le seul objet nécessaire pour représenter notre particule, ce qui signifie que cette dernière acquiert un caractère délocalisé. Max Born propose d'interpréter la fonction d'onde comme une amplitude de probabilité, de sorte à obtenir à partir de cette dernière une fonction de densité de probabilité

$$\rho(t, x) = \psi^*(t, x) \psi(t, x) = |\psi(t, x)|^2. \quad (4.21)$$

La probabilité de mesurer à un instant donné la particule entre les positions x et $x + dx$ est ainsi donnée par

$$P(t, x < X < x + dx) = \rho(t, x) dx. \quad (4.22)$$

Puisque la particule doit nécessairement se trouver quelque part dans l'espace, on peut alors normaliser cette probabilité en énonçant que son intégrale sur tout l'espace doit valoir 1

$$P(t, -\infty < X < +\infty) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \rho(t, x) = 1. \quad (4.23)$$



FIGURE 4.1 – Solutions pour le puits de potentiel infini. Les lignes pointillées représentent les niveaux d'énergie variant en n^2 .

Si l'on applique ce principe au cas d'une particule dans une boîte, on a

$$1 = \int_0^L dx \psi^*(t, x) \psi(t, x) = |\phi_0(k_n)|^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx = |\phi_0(k_n)|^2 \frac{L}{2}, \quad (4.24)$$

et il vient

$$|\phi_0(k_n)| = \sqrt{\frac{2}{L}}. \quad (4.25)$$

Cette équation présente quatre solutions distinctes pour ϕ_0 : l'amplitude peut être réelle, positive ou négative, ou imaginaire, également positive ou négative. Dans ce problème particulier, nous sommes totalement libres de choisir laquelle des quatre solutions utiliser pour la normalisation ; on fait donc le choix de prendre la solution réelle positive. La fonction d'onde est désormais entièrement définie et s'écrit

$$\psi_n(t, x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-i\frac{n^2\pi^2\hbar}{2mL^2}t}, \quad n \in \mathbb{N}^*. \quad (4.26)$$

Les premiers modes de ces solutions sont représentés sur la Figure 4.1, ainsi que les densités de probabilité associées. On pourra appliquer la règle de Born à toutes les solutions des futurs problèmes, mais on s'en abstiendra la plupart du temps dans ce cours car les intégrales à calculer pourront être très complexes excepté dans certains problèmes très spécifiques comme celui étudié ici.

4.1.4 Évolution temporelle

Nous avons utilisé la conservation de l'énergie pour réduire l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t, \vec{x})}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, \vec{x}) + V(\vec{x}) \psi(t, \vec{x}) \quad (4.27)$$

à une équation dite « aux valeurs propres », correspondant à une équation différentielle (de Laplace) sur la partie spatiale de la fonction d'onde

$$E\phi(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \phi(\vec{x}) + V(\vec{x}) \phi(\vec{x}). \quad (4.28)$$

Ainsi pour obtenir l'évolution temporelle de la fonction d'onde $\psi(t, \vec{x})$, il nous suffit de réaliser le procédé inverse en partant des solutions spatiales $\phi(\vec{x}) = \psi(t = 0, \vec{x})$

$$\psi(t, \vec{x}) = \phi(\vec{x})e^{-i\frac{Et}{\hbar}}. \quad (4.29)$$

Chaque solution stationnaire $\phi(\vec{x})$ oscille donc à une pulsation $\omega = \frac{E}{\hbar}$. Ce résultat est souvent érigé en principe de la mécanique quantique, mais nous voyons ici qu'il est très simple de le comprendre intuitivement avec l'aide des développements réalisés jusqu'ici.

Cette propriété des solutions de l'équation de Schrödinger a des conséquences remarquables. Si par exemple la solution $\phi(\vec{x})$ à un problème est donnée, à un instant $t = 0$, par la superposition de deux modes propres réels ϕ_1 et ϕ_2 d'énergies respectives E_1 et E_2 , alors chacun des deux modes évoluera avec sa propre fréquence

$$\psi(t, \vec{x}) = \phi_1(\vec{x})e^{-i\frac{E_1 t}{\hbar}} + \phi_2(\vec{x})e^{-i\frac{E_2 t}{\hbar}}. \quad (4.30)$$

Nous pouvons factoriser cette expression par $e^{-i\frac{E_1+E_2}{2\hbar}t}$, nous donnant

$$\psi(t, \vec{x}) = e^{-i\frac{E_1+E_2}{2\hbar}t} \left[\phi_1(\vec{x})e^{-i\frac{E_1-E_2}{2\hbar}t} + \phi_2(\vec{x})e^{+i\frac{E_1-E_2}{2\hbar}t} \right]. \quad (4.31)$$

La densité de probabilité associée à cette fonction d'onde dépend désormais du temps

$$\rho(t, \vec{x}) = |\psi(t, \vec{x})|^2 = \psi^*(t, \vec{x})\psi(t, \vec{x}) = \phi_1^2(\vec{x}) + \phi_2^2(\vec{x}) + 2\phi_1(\vec{x})\phi_2(\vec{x})\cos(\Omega_{12}t), \quad (4.32)$$

et l'on observe alors une oscillation entre les deux modes propres ϕ_1 et ϕ_2 ou, de manière équivalente, entre leur somme $\phi_1 + \phi_2$ et leur différence $\phi_1 - \phi_2$, à la pulsation $\Omega_{12} = \frac{E_2 - E_1}{2\hbar}$. En effet la densité de probabilité varie entre les valeurs $(\phi_1 + \phi_2)^2$ lorsque le cosinus est égal à 1, et $(\phi_1 - \phi_2)^2$ lorsqu'il est égal à -1 . Ce résultat important permet de comprendre de nombreux phénomènes, comme les oscillations de Rabi ou, de manière plus générale, le comportement des systèmes à deux niveaux comme les laser. Néanmoins le formalisme de Schrödinger n'est pas le plus approprié pour l'étude de ces systèmes, et il faudra revenir sur leur étude à l'aide du formalisme de Dirac.

4.2 Les puits et barrières de potentiel

Nous allons appliquer la théorie de Schrödinger à une poignée d'exemples intéressants.

4.2.1 Puits de potentiel carré fini

Reprenons le cas d'un puits de potentiel comme pour la particule dans une boîte, mais où le potentiel extérieur est maintenant fini. On a donc

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 < |x| < \frac{L}{2} \\ V_0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.33)$$

et on se concentrera sur les états liés pour lesquels $E < V_0$.

À l'intérieur comme à l'extérieur du puits, l'équation de Schrödinger s'écrit

$$\Delta\phi(x) + k^2\phi(x) = 0 \quad (4.34)$$

mais le nombre d'onde $k = \sqrt{\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}}$ est réel si $E > V$ et imaginaire dans le cas contraire. On utilisera donc deux nombres

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (4.35)$$

et

$$\alpha = i\sqrt{\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}} \quad (4.36)$$

qui seront utilisés respectivement pour les solutions à l'intérieur et à l'extérieur du puits. Nos solutions générales s'écrivent donc, en séparant le potentiel en trois régions

$$\phi_1(x) = Ae^{\alpha x} + Be^{-\alpha x} \quad (4.37)$$

$$\phi_2(x) = C \cos(kx) + D \sin(kx) \quad (4.38)$$

$$\phi_3(x) = Ee^{\alpha x} + Fe^{-\alpha x} \quad (4.39)$$

À l'intérieur d'un puits de potentiel, les solutions sont stationnaires et s'expriment en sinus ou cosinus. À l'extérieur du puits on peut distinguer deux cas. Si l'énergie est supérieure au potentiel, on a alors des ondes progressives $e^{\pm ikx}$. Si l'énergie est inférieure au potentiel, comme c'est le cas ici, on a alors des exponentielles réelles croissantes ou décroissantes. Dans chaque région, la solution générale s'écrit comme une combinaison linéaire des solutions possibles, ce qui explique le nombre de nos termes.

Souvenons-nous que la densité de probabilité doit pouvoir être normalisée à l'unité pour représenter une solution physique, la fonction d'onde doit donc être toujours finie si l'on veut assurer que son module au carré soit intégrable. Deux des termes exponentiels divergent dans les régions I et III, on a donc nécessairement $B = E = 0$ pour les étouffer. Nous pouvons maintenant écrire les équations de continuité des fonctions et de leurs dérivées, d'abord en $-L/2$

$$\phi_1\left(-\frac{L}{2}\right) = \phi_2\left(-\frac{L}{2}\right) \implies Ae^{-\frac{\alpha L}{2}} = C \cos\left(\frac{kL}{2}\right) - D \sin\left(\frac{kL}{2}\right) \quad (4.40)$$

$$\phi_1'\left(-\frac{L}{2}\right) = \phi_2'\left(-\frac{L}{2}\right) \implies \alpha Ae^{-\frac{\alpha L}{2}} = k\left(C \sin\left(\frac{kL}{2}\right) + D \cos\left(\frac{kL}{2}\right)\right) \quad (4.41)$$

et en $+L/2$

$$\phi_3\left(\frac{L}{2}\right) = \phi_2\left(\frac{L}{2}\right) \implies Fe^{-\frac{\alpha L}{2}} = C \cos\left(\frac{kL}{2}\right) + D \sin\left(\frac{kL}{2}\right) \quad (4.42)$$

$$\phi_3'\left(\frac{L}{2}\right) = \phi_2'\left(\frac{L}{2}\right) \implies \alpha Fe^{-\frac{\alpha L}{2}} = k\left(C \sin\left(\frac{kL}{2}\right) - D \cos\left(\frac{kL}{2}\right)\right) \quad (4.43)$$

La symétrie du problème nous permet de distinguer maintenant deux cas.

Cas symétrique $D = 0$

On voit en combinant les équations que l'on a $A = F$ et

$$k = \alpha \cot\left(\frac{kL}{2}\right). \quad (4.44)$$

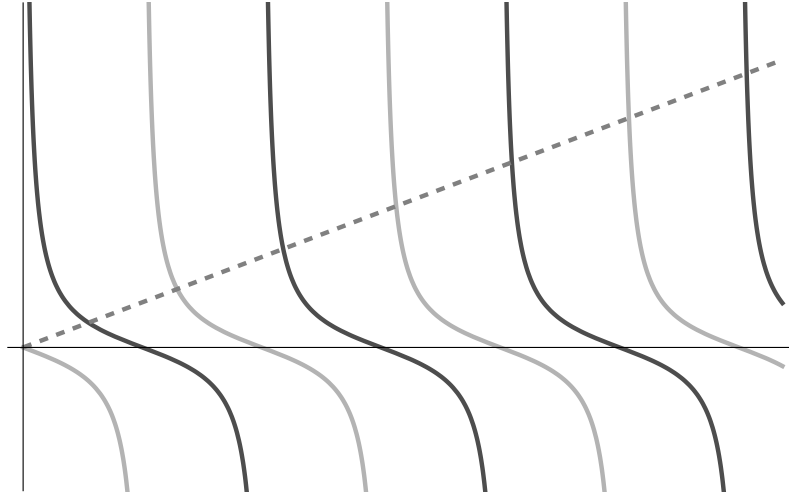


FIGURE 4.2 – Résolution graphique des valeurs autorisées pour les vecteurs d'onde dans le cas du potentiel fini.

Cas antisymétrique $C = 0$

On a de la même manière $A = -F$ et

$$k = -\alpha \tan\left(\frac{kL}{2}\right) \quad (4.45)$$

Ces relations sont des équations transcendentes sans solutions analytiques. On peut les résoudre numériquement ou, ce qui est plus intéressant pour nous ici, graphiquement. Cette résolution graphique apparaît sur la Figure 4.2, où sont tracées les fonctions $\alpha \cot(\frac{kL}{2})$ en trait sombre, $-\alpha \tan(\frac{kL}{2})$ en trait clair, et k en pointillés. Les points d'intersection entre la ligne en pointillés et les deux courbes en trait plein correspondent directement aux valeurs de k solutions des deux équations transcendentes. Les vecteurs d'onde, et par suite les énergies, sont donc quantifiés comme ils l'étaient dans le cas du puits de potentiel infini, avec néanmoins des valeurs légèrement différentes par rapport à ce dernier. Par ailleurs il y a une alternance entre les solutions symétriques et antisymétriques, qui sont de ce fait totalement indépendantes les unes des autres puisque leurs énergies sont différentes. Si le potentiel tend vers l'infini, on devrait retrouver le cas de la particule dans une boîte. Puisque, dans ce cas, α tend vers l'infini, il faut que les fonctions tangente et cotangente tendent vers 0 pour conserver une valeur finie de k . Graphiquement, si nous divisons les deux termes de nos équations par α , cette situation correspond à une ligne pointillée de pente nulle, de sorte que l'on recherche l'intersection des fonctions $\cot(\frac{kL}{2})$ et $-\tan(\frac{kL}{2})$ avec l'axe des abscisses. On doit donc avoir $kL/2 = (2n)\pi/2$ pour la tangente, et $kL/2 = (2n+1)\pi/2$ pour la cotangente, de sorte qu'en combinant les deux on retrouve bien $k = n\pi/L$.

Les six premières fonctions d'onde sont représentées sur la Figure 4.3. Nous voyons bien l'alternance entre les solutions symétriques et antisymétriques. De plus, nous pouvons constater qu'à mesure que n – c'est-à-dire l'énergie – augmente, la pénétration de la partie évanescence de l'onde dans les régions extérieures au puits augmente elle aussi. Enfin, la structure générale du mode n est une fonction présentant approximativement $\frac{n}{2}$ oscillations, mais les sinusoides sont coupées légèrement plus tôt pour se transformer en fonction exponentielle.

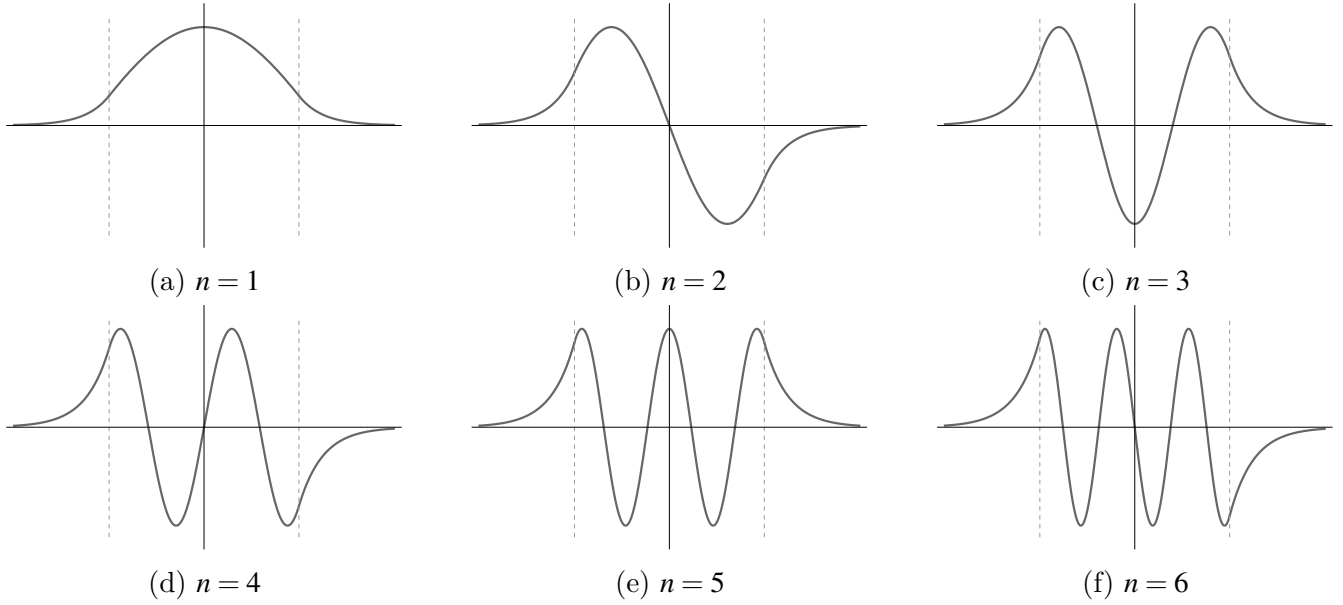


FIGURE 4.3 – Fonctions d'onde pour un puits de potentiel fini.

4.2.2 Potentiel harmonique

Le potentiel quadratique ou harmonique $V(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2$ est prépondérant en physique puisqu'il constitue une bonne approximation des extrema d'une fonction quelconque, que les lois de la physique tendent à favoriser. Son traitement pour la mécanique ondulatoire est cependant beaucoup plus complexe qu'en mécanique newtonienne, ou même que le cas du potentiel carré que nous venons d'étudier.

L'équation de Schrödinger s'écrit, pour les états $\phi(x)$ d'énergie constante $\hbar\omega$

$$\phi''(x) + \left(\frac{2m\omega}{\hbar} - \frac{m^2\omega_0^2}{\hbar^2} x^2 \right) \phi(x) = 0. \quad (4.46)$$

En introduisant les constantes $\alpha = \frac{m\omega_0}{\hbar}$ et $\beta = \frac{2m\omega}{\hbar}$, puis en effectuant le changement de variable $\xi = \sqrt{\alpha}x$, on simplifie l'écriture de l'équation différentielle

$$\phi''(\xi) + \left(\frac{\beta}{\alpha} - \xi^2 \right) \phi(\xi) = 0. \quad (4.47)$$

Résolution de l'équation différentielle

On a une équation différentielle de la forme

$$y''(z) + (a - z^2)y(z) = 0. \quad (4.48)$$

Si y tend vers l'infini, on approxime notre équation par

$$y''(z) - z^2 y(z) = 0. \quad (4.49)$$

Le comportement asymptotique de y doit donc être de la forme $e^{-\frac{1}{2}z^2}$, on vérifie en effet que cette expression vérifie l'équation dans la limite $z \ll z^2$. On introduit de cette manière une nouvelle fonction $v(z)$ pour écrire y sous la forme

$$y(z) = e^{-\frac{1}{2}z^2} v(z). \quad (4.50)$$

En injectant cette expression dans l'équation différentielle de départ, on se réduit à une équation sur v

$$v''(z) - 2zv'(z) + (a-1)v(z) = 0. \quad (4.51)$$

Cette nouvelle équation ne semble *a priori* pas plus simple que la précédente, mais il s'agit en fait d'une équation bien connue des physiciens et mathématiciens, l'équation de Hermite

$$H_n''(z) - 2zH_n'(z) + 2nH_n(z) = 0, \quad (4.52)$$

où n est un entier naturel et $H_n(z)$ sont des polynômes de z d'ordre n , les polynômes de Hermite. Cela ne fonctionne bien entendu que si $a-1 = 2n$. Souvenons-nous que a s'exprime comme le rapport entre β et α , de sorte que cette condition se transforme en une condition de quantification des fréquences et énergies

$$\omega = \omega_n = \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n \in \mathbb{N}^*. \quad (4.53)$$

C'est exactement l'expression qui avait été utilisée par Planck dans le rayonnement du corps noir, plus particulièrement sous sa seconde expression de 1911, et on voit même apparaître sans aucune ambiguïté l'énergie de point zéro qu'il avait prédite.

Nous disposons maintenant de tous les ingrédients pour reconstruire notre fonction d'onde. Il suffit de réinjecter les expressions de v , y , ξ , α et β et de calculer la constante de normalisation en intégrant selon la règle de Born. En faisant tout cela, on obtient après quelques lignes de calcul

$$\psi_n(t, x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \sqrt{\frac{m\omega_0}{\pi\hbar}} e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega_0}{\hbar} x^2} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} x \right) e^{-i\omega_0(n+\frac{1}{2})t}. \quad (4.54)$$

Les premiers modes propres ainsi que les densités de probabilités associées sont représentés sur la Figure 4.4. Remarquons qu'à mesure que n augmente, cette densité de probabilité va progressivement dessiner une enveloppe très piquée sur les bords et minimale en $x = 0$ comme le montre la Figure 4.4c pour $n = 100$. Cela correspond parfaitement à la limite classique, dans laquelle il est plus probable de mesurer une particule oscillante lorsqu'elle atteint le maximum de son amplitude d'oscillation car, sa vitesse y étant nulle, elle y passe plus de temps.

4.2.3 Marche de potentiel carrée

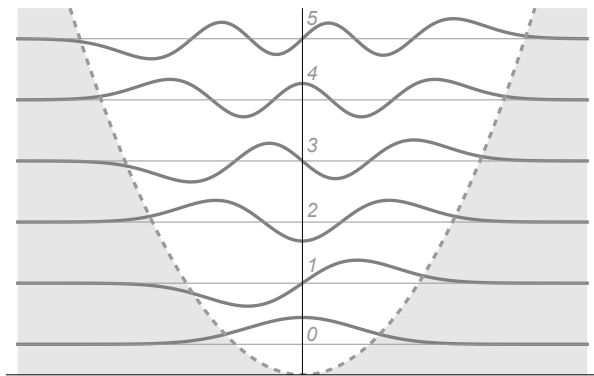
En plus des puits de potentiel considérés dans les deux sections précédentes, nous pouvons imaginer diverses barrières de potentiel. La première et la plus simple est une marche de potentiel carrée telle que

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0, \quad \text{région I} \\ V_0 & \text{si } x > 0, \quad \text{région II} \end{cases} \quad (4.55)$$

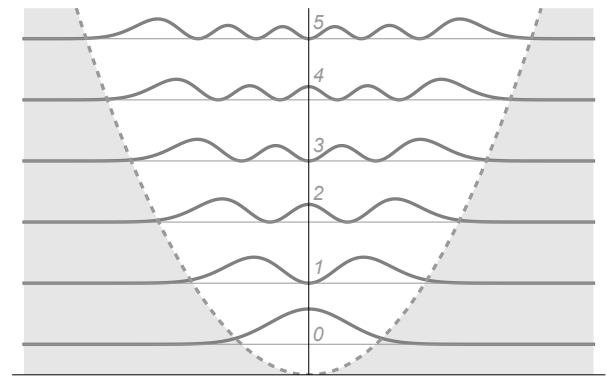
Comme pour le puits de potentiel carré, il faut distinguer les situations dans lesquelles l'énergie de la particule est supérieure ou inférieure à la valeur du potentiel V_0 .

Cas $E > V_0$

Cette situation est la plus simple mais n'en reste pas moins intéressante. La fonction d'onde n'a alors aucune condition de bord à respecter, elle doit donc s'écrire sous la forme d'une solution libre et progressive. L'onde ressentira malgré tout la présence du potentiel et sera modifiée en conséquence, regardons donc cela de plus près.



(a) Modes propres spatiaux.



(b) Densité de probabilité.

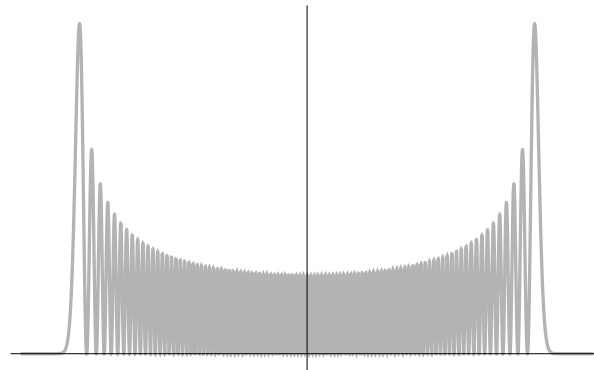
(c) Densité de probabilité pour $n = 100$.

FIGURE 4.4 – Premières solutions de l'oscillateur harmonique.

Les solutions propagatives sont de la forme

$$\psi(t, x) = \psi_0 e^{-i(\omega t - kx)} \quad (4.56)$$

avec $\omega = E/\hbar$ et $k = \sqrt{2m(E - V(x))}/\hbar$. On a en particulier

$$\phi_I(x) = \phi_{i,0} e^{ik_1 x} + \phi_{r,0} e^{-ik_1 x} \quad (4.57)$$

et

$$\phi_{II}(x) = \phi_{t,0} e^{ik_2 x} \quad (4.58)$$

avec $k_1 = \sqrt{2mE}/\hbar$ et $k_2 = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar$. Comme toujours, les équations de continuité en $x = 0$ nous donnent

$$\phi_{i,0} + \phi_{r,0} = \phi_{t,0} \quad (4.59)$$

$$k_1 (\phi_{i,0} - \phi_{r,0}) = k_2 \phi_{t,0} \quad (4.60)$$

dont on peut tirer

$$\phi_{r,0} = \phi_{i,0} \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \quad (4.61)$$

et

$$\phi_{t,0} = \phi_{i,0} \frac{2}{1 + \frac{k_2}{k_1}}. \quad (4.62)$$

La marche de potentiel a donc pour effet de réfléchir une partie de l'onde incidente, avec un coefficient de réflexion donné par

$$R = \left| \frac{\phi_{r,0}}{\phi_{i,0}} \right|^2 = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^2. \quad (4.63)$$

On voit que plus k_2 devient proche de k_1 , c'est-à-dire plus l'énergie E devient grande devant le potentiel V_0 , plus le coefficient de réflexion sera petit. À l'inverse lorsque l'énergie tend vers V_0 , et que donc k_2 tend vers 0, la réflexion tend vers une réflexion totale. Le coefficient de transmission sera quant à lui défini simplement par $T = 1 - R$ et aura ainsi le comportement inverse. Nous verrons comment définir ce coefficient plus rigoureusement dans le prochain chapitre.

Nous pouvons définir pour toute onde la vitesse de phase $v_\phi = \frac{\omega}{k}$. On notera cette vitesse $c = \sqrt{E/2m}$ dans la région I car il s'agit d'une propagation libre en l'absence de potentiel. Dans la région II, la vitesse de phase s'écrit alors

$$v_\phi = \frac{E}{\sqrt{2m(E - V_0)}} = \frac{E}{\sqrt{2mE} \sqrt{1 - \frac{V_0}{E}}} = \frac{c}{\sqrt{1 - \frac{V_0}{E}}}. \quad (4.64)$$

La vitesse de phase de l'onde sera donc modifiée. Par analogie avec ce que nous connaissons de l'optique, nous pouvons noter le terme au dénominateur n et l'appeler « indice de réfraction », obtenant ainsi une explication d'un analogue des phénomènes bien connus de l'optique géométrique pour les objets quantiques. Notons néanmoins que cet indice est ici inférieur à 1, ce qui est évidemment très inhabituel : si nous admettons que la présence d'un potentiel V_0 non nul indique la traversée d'un milieu matériel, alors l'onde quantique (du moins sa composante de phase) va accélérer au lieu de ralentir lorsqu'elle se propage dans ce dernier. Cette situation est représentée sur courbe du haut de la Figure 4.5.

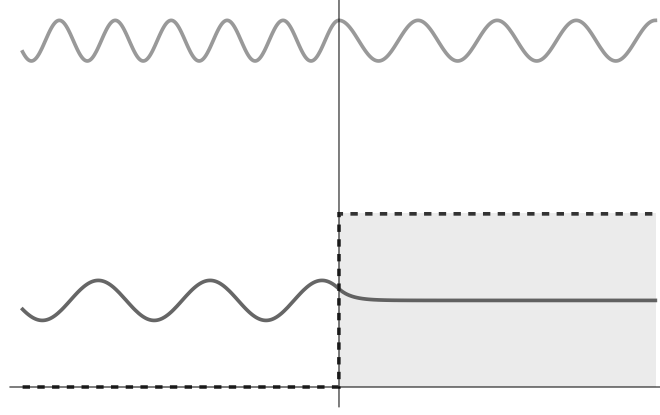


FIGURE 4.5 – Fonctions d'onde à deux énergies différentes pour une marche de potentiel.

Cas $E < V_0$

Si l'énergie est maintenant inférieure à la valeur du potentiel, les solutions de la région II font apparaître un vecteur d'onde imaginaire. Nous retrouvons ainsi les ondes évanescentes précédemment mentionnées. Plus particulièrement, si nous notons $\alpha = -ik = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$, la fonction d'onde sous la marche de potentiel s'écrit

$$\psi_{II}(t, x) = \psi_{0,II} e^{-i\omega t - \alpha x} \quad (4.65)$$

La solution $e^{+\alpha x}$ ne peut pas exister car elle diverge en $x \rightarrow \infty$. Dans la région I, deux ondes propagatives doivent être utilisées. La première correspond à l'onde incidente

$$\psi_i(t, x) = \psi_{0,i} e^{-i(\omega t - k_i x)} \quad (4.66)$$

et l'onde réfléchie

$$\psi_r(t, x) = \psi_{0,r} e^{-i(\omega t + k_r x)}, \quad (4.67)$$

en notant que les vecteurs d'onde des deux ondes doivent être égaux $k_i = k_r = k$, et l'onde totale est alors donnée par la superposition de ces deux solutions

$$\psi_I(t, x) = \psi_i(t, x) + \psi_r(t, x). \quad (4.68)$$

La continuité de la fonction d'onde à l'interface des régions I et II impose la condition que les deux solutions ψ_I et ψ_{II} doivent être égales en $x = 0$ à tout temps, et en particulier à $t = 0$:

$$\psi_{0,i} + \psi_{0,r} = \psi_{0,II}. \quad (4.69)$$

Par ailleurs, la continuité des dérivées premières nous donne la relation suivante :

$$ik\psi_{0,i} - ik\psi_{0,r} = -\alpha\psi_{0,II}. \quad (4.70)$$

En injectant l'expression obtenue pour $\psi_{0,II}$, il vient

$$\psi_{0,i}(ik + \alpha) = \psi_{0,r}(ik - \alpha). \quad (4.71)$$

Nous pouvons, pour conclure, multiplier cette équation par son expression conjuguée

$$|\psi_{0,i}|^2 (ik + \alpha)(ik - \alpha) = |\psi_{0,r}|^2 (ik + \alpha)(ik - \alpha), \quad (4.72)$$

d'où finalement l'égalité des modules au carré

$$|\psi_{0,i}|^2 = |\psi_{0,r}|^2. \quad (4.73)$$

Le coefficient de réflexion est défini comme précédemment ; or, puisque l'amplitude de l'onde réfléchie « $-ikx$ » est égale à celle de l'onde incidente « ikx », la réflexion est ici totale. Cette marche de potentiel agit comme un miroir parfait, mais il est important de noter l'existence d'ondes évanescentes, indiquant qu'une petite partie de l'énergie parvient à tout instant à pénétrer dans la région II, bien qu'elle finisse inexorablement par repartir d'où elle est venue. Cette situation apparaît clairement sur la courbe du bas de la Figure 4.5.

4.3 L'atome d'hydrogène

4.3.1 Équation générale

La résolution de l'atome d'hydrogène avec le formalisme de la fonction d'onde est très complexe mais a presque autant été étudié que l'oscillateur harmonique. La difficulté vient d'abord du fait que ce problème doit être traité en trois dimensions, mais aussi que la forme des solutions, bien que similaire aux polynômes de Hermite, est aussi plus complexe. Il est malgré cela intéressant de regarder la démonstration des solutions de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène.

Le potentiel dont nous devons partir est un potentiel coulombien attractif entre un électron de charge $-e$ et un proton de charge $+e$. On considère que le noyau est un centre immobile pour simplifier les calculs, mais en réalité nous pourrions introduire une masse réduite pour l'électron et caractériser son mouvement autour du centre de masse. Le proton étant mille fois plus massif que l'électron, c'est une approximation raisonnable, mais le développement rigoureux permet d'obtenir des corrections mesurables sur les observables comme l'énergie. L'équation de Schrödinger spatiale sur les états propres s'écrit

$$\Delta\phi(\vec{r}) + \frac{2m_e}{\hbar^2}(E - V(r))\phi(\vec{r}) \quad (4.74)$$

avec m_e la masse de l'électron,

$$V(r) = -\frac{\alpha\hbar c}{r} \quad (4.75)$$

le potentiel de Coulomb, et

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (4.76)$$

l'opérateur laplacien, le tout bien évidemment en coordonnées sphériques (r, θ, φ) en raison de la symétrie du problème.

On cherche des solutions propres avec séparation des variables sous la forme

$$\phi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Omega(\varphi). \quad (4.77)$$

Connaissant ces solutions « simples », nous pourrions construire des solutions plus générales par superposition de ces modes propres. On remplace donc l'expression de ϕ dans l'équation de Schrödinger, puis on divise par $R\Theta\Omega/r^2$ pour obtenir l'équation différentielle suivante

$$\frac{1}{R} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} r^2 \left(E - \frac{\alpha\hbar c}{r} \right) \right] R + \frac{1}{\Theta} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + \frac{1}{\Omega} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Omega}{d\varphi^2} = 0. \quad (4.78)$$

Nous avons ici une somme d'une fonction uniquement de la variable radiale r , et une autre uniquement des variables angulaires θ et φ , qui doit être nulle en tout point de l'espace. Ces deux fonctions doivent donc être opposées et égales chacune à une constante

$$\frac{1}{R} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} r^2 \left(E - \frac{\alpha \hbar c}{r} \right) \right] R = -C \quad (4.79)$$

$$\frac{1}{\Theta} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + \frac{1}{\Omega} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Omega}{d\varphi^2} = C \quad (4.80)$$

On peut, par le même procédé, introduire une constante m^2 pour séparer les équations sur θ et φ . On multiplie pour cela par $\sin^2 \theta$, et on obtient au final un système de trois équations indépendantes

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(\frac{2m_e E}{\hbar^2} - \frac{2m_e \alpha c}{\hbar r} + \frac{C}{r^2} \right) R = 0 \quad (4.81)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \left(C + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0 \quad (4.82)$$

$$\frac{d^2 \Omega}{d\varphi^2} + m^2 \Omega = 0. \quad (4.83)$$

4.3.2 Harmoniques sphériques

La troisième équation est très reconnaissable, c'est une équation harmonique avec pour solutions

$$\Omega(\varphi) = e^{im\varphi}. \quad (4.84)$$

Il n'est pas nécessaire de tenir compte de la constante d'intégration car nous pourrions en introduire une globale sur la fonction ϕ par des arguments de normalisation. Par ailleurs nous avons une condition de continuité $\Omega(\varphi) = \Omega(\varphi + 2\pi k)$ avec k un entier positif ou négatif, d'où l'on déduit que m doit également être un entier, positif ou négatif, $m \in \mathbb{Z}$.

Pour résoudre l'équation sur θ , nous allons réaliser le changement de variable $x = \cos \theta$. Puisque θ varie entre $-\pi$ et π , x varie à son tour entre -1 et 1 . Avec cette nouvelle variable, l'équation différentielle sur Θ devient

$$(1 - x^2)\Theta''(x) - 2x\Theta'(x) - \left(C + \frac{m^2}{1 - x^2} \right) \Theta(x) = 0. \quad (4.85)$$

Pour $m = 0$, on reconnaît une équation de Legendre. Nous ne tenterons pas ici de résoudre cette équation, excepté de mentionner qu'une analyse de la continuité des solutions et des divergences en $x = \pm 1$ permet de montrer que les seules valeurs acceptables pour C sont

$$C = -l(l+1), \quad \text{avec } l \in \mathbb{N}. \quad (4.86)$$

L'équation différentielle

$$(1 - x^2)\Theta''(x) - 2x\Theta'(x) + l(l+1)\Theta(x) = 0 \quad (4.87)$$

a pour solutions les polynômes de Legendre $P_l(x)$ définis (entre autres) par

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} [(x^2 - 1)^l]. \quad (4.88)$$

Les connaissant, il est alors possible de générer les solutions $P_l^m(x)$ de l'équation avec $m \neq 0$ par la relation suivante :

$$P_l^m(x) = (-1)^{|m|} (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x), \quad (4.89)$$

sous la condition que $|m| \leq l$. Bien que cela soit fastidieux, il est alors possible, analytiquement ou numériquement, de combiner ces expressions, calculer les dérivées, et réintroduire la variable θ par $x = \cos \theta$ pour calculer les solutions, qui ont par ailleurs été tabulées.

Nous avons déterminé les deux fonctions Ω et Θ , à partir desquelles nous définissons des fonctions angulaires globales bien connues, les harmoniques sphériques

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{(2l+1) \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (4.90)$$

Ces fonctions ont de très nombreuses propriétés intéressantes, par exemple la symétrie entre les valeurs positives et négatives de m , qui n'est pas évidente au premier abord. La propriété qui nous intéresse le plus ici est leur orthogonalité :

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi (Y_{l'}^{m'})^* \times (Y_l^m) = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}, \quad (4.91)$$

indiquant qu'elles forment une base, ce qui est extrêmement utile en mécanique quantique pour une description d'états propres : n'importe quelle fonction angulaire peut être décrite sur cette base, c'est-à-dire décomposée comme une somme pondérée des Y_l^m . Notons qu'il existe différentes manières de normaliser ces fonctions. Les deux plus courantes sont une normalisation à l'unité, et une normalisation à 4π , c'est-à-dire à la valeur de l'angle solide total.

4.3.3 Partie radiale

Ayant résolu deux des équations différentielles, il ne nous en reste plus qu'une (et non des moindres) à étudier pour obtenir la fonction d'onde totale. La partie radiale de ϕ est solution de l'équation du second degré suivante

$$R''(r) + \frac{2}{r} R'(r) + \left(A + \frac{2B}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R(r) = 0 \quad (4.92)$$

avec $A = 2m_e E / \hbar^2$ et $B = 2m_e \alpha c / \hbar$.

Nous allons utiliser les comportements asymptotiques de cette équation pour construire la solution générale par un procédé de raccordement. Regardons d'abord l'équation réduite pour $A = B \approx 0$, dominante autour de $r \approx 0$:

$$R''(r) + \frac{2}{r} R'(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) = 0. \quad (4.93)$$

On constate assez facilement que les solutions particulière de cette équation doivent faire intervenir des puissances de r , et on montre que ces dernières sont

$$R_1(r) = r^l \quad \text{et} \quad R_2(r) = r^{-(l+1)}. \quad (4.94)$$

Puisque l est un nombre entier strictement positif, seule la fonction R_1 sera correctement bornée en $r \rightarrow 0$.

Lorsque r tend vers l'infini, seuls la dérivée seconde et le terme en A sont dominants, et l'équation se réduit à

$$R'' + AR(r) = 0. \quad (4.95)$$

C'est une équation harmonique dont nous connaissons parfaitement les solutions, notamment dans le cas qui nous intéresse pour lequel A est négatif (puisque nous sommes dans un état lié et que l'énergie est négative) :

$$R_+(r) = e^{r\sqrt{-A}} \quad \text{et} \quad R_-(r) = e^{-r\sqrt{-A}} \quad (4.96)$$

. De nouveau, la fonction R_+ diverge en $+\infty$, seule la fonction R_- sera donc utilisée.

Nous disposons de deux fonctions R_+ et R_- correspondant aux comportements asymptotiques de la solution générale à notre équation différentielle. Cette dernière sera, d'une manière ou d'une autre, obtenue par un raccordement de ces deux solutions particulières. On montre qu'un tel raccordement ne peut avoir lieu que pour certaines valeurs particulières de A et B , plus spécifiquement celles qui respectent la condition

$$\frac{B}{\sqrt{-A}} = n_r + l + 1 \quad (4.97)$$

avec n_r un entier positif ou nul. La fonction radiale est donnée dans ce cas par le produit d'un polynôme de degré l , c'est-à-dire dont le terme dominant est $R_+(r)$, et la fonction $R_-(r)$. Les énergies E_n prennent des valeurs particulières satisfaisant la condition de raccordement. Si nous portons cette dernière au carré, nous obtenons

$$-\frac{B^2}{A} = -\frac{\alpha^2 m_e^2 c^2}{\hbar^2} \frac{\hbar^2}{2m_e E_n} = (n_r + l + 1)^2. \quad (4.98)$$

Il vient très simplement

$$E_n = -\frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 \frac{1}{(n_r + l + 1)^2} = \frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 \frac{1}{n^2} \quad (4.99)$$

où, puisque n_r et l sont des entiers, nous avons introduit un nouveau nombre entier strictement positif $n = n_r + l + 1$.

4.3.4 Fonction d'onde de l'atome d'hydrogène

Les solutions générales de l'équation d'onde pour des électrons dans le champ coulombien de l'atome d'hydrogène sont donc définies par trois nombres quantiques n , l et m , et sont données en coordonnées sphériques par

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \phi_0 R_{nl}(r) P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (4.100)$$

où les P_l^m sont les polynômes associés de Legendre, R_{nl} les solutions radiales, ϕ_0 une constante de normalisation (pouvant dépendre de n , l et m), et où les trois nombres entiers n , l et m doivent respecter les conditions suivantes :

$$n = 1, \dots, \infty \quad (4.101)$$

$$l = 0, \dots, n-1 \quad (4.102)$$

$$m = -l, \dots, +l. \quad (4.103)$$

| | $m = 0$ | $m = 1$ | $m = 2$ | $m = 3$ |
|---------|--------------------------|---|--------------|----------------------------|
| $l = 0$ | 1 | | | |
| $l = 1$ | x | $-(1-x^2)^{\frac{1}{2}}$ | | |
| $l = 2$ | $\frac{1}{2}(3x^2 - 1)$ | $-3x(1-x^2)^{\frac{1}{2}}$ | $3(1-x^2)$ | |
| $l = 3$ | $\frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$ | $-\frac{3}{2}(5x^2 - 1)(1-x^2)^{\frac{1}{2}}$ | $15x(1-x^2)$ | $-15(1-x^2)^{\frac{3}{2}}$ |

TABLE 4.1 – Premiers polynômes associés de Legendre

Comportement des harmoniques sphériques

Les harmoniques sphériques Y_l^m sont constituées de deux termes, une fonction de θ et une fonction de φ . La fonction de φ n'a pour effet que l'ajout d'une phase et ne nous intéresse donc pas pour l'instant. La fonction de θ fait quant à elle apparaître de nombreuses structures. Les expressions des premiers polynômes associés de Legendre $P_l^m(x)$ sont données dans la Table 4.1

Il existe plusieurs manières de représenter ces fonctions, l'une d'entre elles est de les tracer en représentation polaire, dans le plan (x, z) par exemple. Ces représentations sont dessinées dans la Table 4.2, avec les plans orbitaux associés du modèle de Sommerfeld.

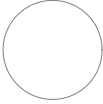
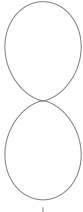
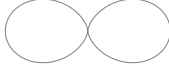

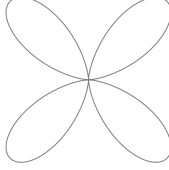
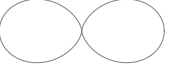





| Orbitale l | $s (l = 0)$ | $p (l = 1)$ | | $d (l = 2)$ | | |
|----------------|---|---|---|---|---|---|
| Projection m | $m = 0$ | $m = 0$ | $m = 1$ | $m = 0$ | $m = 1$ | $m = 2$ |
| Forme |  |  |  |  |  |  |
| Plan orbital | <i>aucun</i> |  |  |  |  |  |

TABLE 4.2 – Premières orbitales

Comportement de la partie radiale

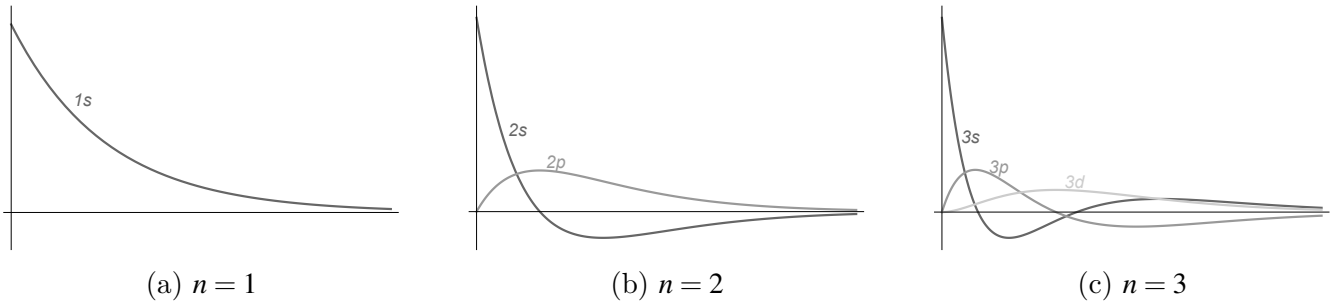
On peut montrer que la fonction radiale après le raccordement discuté précédemment s'écrit comme le produit d'un polynôme et d'une fonction exponentielle

$$R_{nl}(r) = F_n^l(\rho) e^{-\frac{1}{2}\rho}, \quad (4.104)$$

où l'on a introduit un rayon équivalent normalisé $\rho = 2r\sqrt{-A} = \frac{2r}{na_0}$, avec $a_0 = \frac{m_e \alpha c}{\hbar}$ le rayon de Bohr, et les fonctions F_n^l peuvent être évaluées en résolvant complètement l'équation différentielle, leurs premières expressions sont données dans la Table 4.3 et représentées sur la Figure 4.6. Ces fonctions présentent $n - (l + 1)$ nœuds, et on note par ailleurs que les fonctions des orbitales s ont une valeur non nulle en $r = 0$.

| n | l | Orbitale | Polynôme $F_n^l(\rho)$ | Fonction radiale $R_{nl}(r)$ |
|-----|-----|----------|--------------------------|---|
| 1 | 0 | 1s | -1 | $-e^{-\frac{r}{a_0}}$ |
| 2 | 0 | 2s | $2(\rho - 2)$ | $2\left(\frac{r}{a_0} - 2\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}$ |
| 2 | 1 | 2p | -6ρ | $-6\frac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{2a_0}}$ |
| 3 | 0 | 3s | $-3(\rho^2 - 6\rho + 6)$ | $-3\left(\left(\frac{2r}{3a_0}\right)^2 - 4\frac{r}{a_0} + 6\right)e^{-\frac{r}{3a_0}}$ |
| 3 | 1 | 3p | $24\rho(\rho - 4)$ | $16\frac{r}{a_0}\left(\frac{2r}{3a_0} - 4\right)e^{-\frac{r}{3a_0}}$ |
| 3 | 2 | 3d | $-120\rho^2$ | $-\frac{80}{3}\frac{r^2}{a_0^2}e^{-\frac{r}{3a_0}}$ |

TABLE 4.3 – Premières fonctions radiales

FIGURE 4.6 – Tracé des fonctions radiales $R_{nl}(r)$ pour les trois premiers niveaux d'énergie en fonction du rayon normalisé au rayon de Bohr $\frac{r}{a_0}$.

Densité de probabilité

Nous avons brièvement évoqué l'interprétation probabiliste de la fonction d'onde, et particulièrement le fait que $|\phi(r, \theta, \varphi)|^2$ représente une densité de probabilité. La probabilité complète s'obtient par intégration sur l'espace

$$P \sim \iiint r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \, \phi^*(r, \theta, \varphi) \phi(r, \theta, \varphi). \quad (4.105)$$

L'intégration sur les variables angulaires donne 1 ou 4π selon le critère de normalisation qui a été choisi, ce qui nous laisse uniquement la dépendance radiale

$$\int r^2 (R_{nl}(r))^2 \, dr = \int \rho_{nl}(r) \, dr, \quad (4.106)$$

où $\rho_{nl}(r)$ jouera le rôle de densité de probabilité de présence radiale. Le préfacteur r^2 , qu'il est aisé d'oublier, est crucial car il permet de supprimer la valeur en 0 des orbitales s , incompatible avec l'impossibilité pour un électron de se situer dans le noyau. Il est alors possible de donner une interprétation probabiliste à la fonction radiale, où nous voyons sur la Figure 4.7 que la densité de probabilité associée présente $n - l$ maxima et $n - (l + 1)$ minima (sans compter celui en 0). Ces points particuliers correspondent aux rayons auxquels il est le plus (respectivement le moins) probable de trouver l'électron. Pour les orbitales $l = n - 1$ (1s, 2p, 3d etc.), on remarque que les maxima sont situés à une distance $r = a_0 n^2$, en accord avec les rayons des orbites du modèle

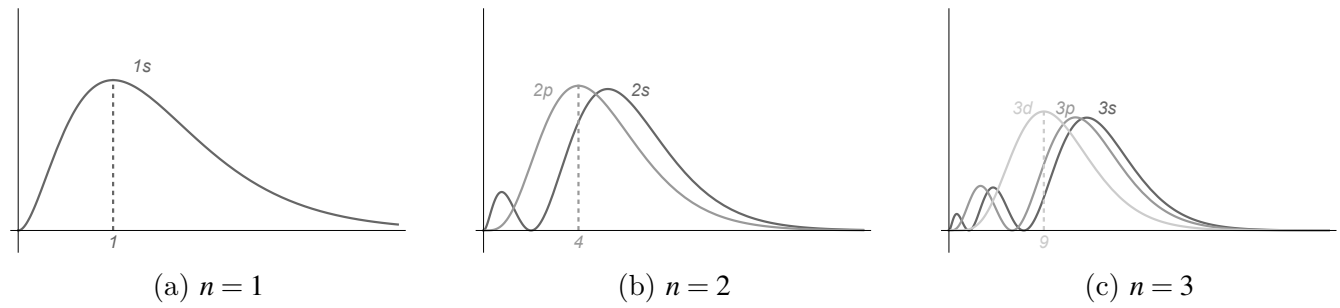


FIGURE 4.7 – Tracé des densités de probabilité radiales $\rho_{nl}(r)$ pour les trois premiers niveaux d'énergie en fonction du rayon normalisé au rayon de Bohr $\frac{r}{a_0}$.

de Bohr. Ces orbitales $l = n - 1$ correspondaient effectivement, dans le modèle semi-classique de Sommerfeld, aux cas des orbites circulaires et donc au modèle de Bohr.

Note sur la limite classique

Dans la limite classique, définie pour un moment cinétique maximal et un niveau d'énergie très élevé, $l = n - 1 \gg 1$, les fonctions radiales et angulaires vont tendre vers une orbite classique circulaire. En particulier la densité de probabilité sera répartie sur un tore très étroit autour de la trajectoire keplerienne de l'électron.

Chapitre 5

Compléments et applications

5.1 Statistiques et probabilités de l'équation d'onde

5.1.1 Les paquets d'onde

Nous avons vu que l'équation d'onde libre

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t, x)}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(t, x)}{\partial x^2} = 0 \quad (5.1)$$

admet des solutions sous forme d'ondes planes

$$\psi(t, x) = \psi_0 e^{-i(\omega t - kx)}. \quad (5.2)$$

Cependant ces solutions sont problématiques car la densité de probabilité n'est pas correctement normalisable. En effet, la fonction d'onde est totalement délocalisée sur l'intégralité de l'axe des réels.

L'idée pour pallier cette difficulté est d'imaginer que nous avons en réalité une densité de probabilité qui n'est pas constante. Si nous réalisons un grand nombre de mesures de la position de notre particule, nous savons que la distribution de ces mesures devra suivre une loi normale en vertu du théorème central limite. Nous proposons donc d'étudier directement des fonctions d'onde pour lesquelles la densité de probabilité est gaussienne à un instant donné, par exemple $t = 0$

$$\phi(x) = a_0 e^{-\frac{(x-\mu_0)^2}{2\sigma_0^2}} e^{ik_0 x}. \quad (5.3)$$

On peut vérifier qu'une telle fonction satisfait l'équation $\Delta \phi = \lambda \phi$ avec

$$\lambda = \left(\frac{x - \mu_0}{\sigma_0^2} - ik_0 \right)^2 - \frac{1}{\sigma_0^2}. \quad (5.4)$$

ϕ est la solution à $t = 0$, mais il faut désormais la laisser évoluer à l'aide de l'équation de Schrödinger. On montre après des calculs fastidieux que l'on conserve une solution à tout temps sous la forme d'un produit d'une onde plane par une enveloppe gaussienne

$$\psi(t, x) = a(t) e^{-\frac{1}{2} \frac{(x-\mu(t))^2}{\sigma(t)^2}} e^{-i(\omega t - kx)}. \quad (5.5)$$

Les paramètres de cette gaussienne dépendent désormais du temps

$$\mu(t) = \frac{\hbar k}{m}t + \mu_0 = vt + \mu_0, \quad (5.6)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sqrt{1 + \left(t \frac{\hbar}{m\sigma_0^2}\right)^2}, \quad (5.7)$$

$$a(t) = a_0 \frac{\sigma_0}{\sigma(t)}. \quad (5.8)$$

On constate plusieurs choses. D'abord le centre de cette gaussienne, c'est-à-dire la valeur moyenne des mesures de positions, se déplace à la vitesse de la particule ce qui est évidemment le comportement souhaité. La dispersion de ces mesures, c'est-à-dire l'écart-type, va augmenter. Autrement dit, à mesure que le temps avance les mesures seront de moins en moins précises et la gaussienne va s'étaler. L'amplitude diminuera pour maintenir une normalisation constante. Cela met en évidence un comportement très typique de l'équation de Schrödinger différent des équations d'onde habituelles : une forme de diffusion. Cela n'est en réalité pas surprenant puisque l'équation de Schrödinger a une forme d'équation de diffusion

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \Delta u, \quad (5.9)$$

mais le coefficient de diffusion D a ici une nature très différente de celui pour la chaleur par exemple car il est complexe.

5.1.2 Le principe d'incertitude

Reprenons le paquet d'onde gaussien à $t = 0$

$$\phi(x) = \phi_0 e^{\frac{1}{2} \frac{(x-x_0)^2}{\sigma_x^2}} e^{i \frac{p_0 x}{\hbar}}. \quad (5.10)$$

Rappelons que nous pouvons caractériser la distribution statistique à partir des moments de la variable aléatoire X associée à la position x

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \phi^*(x) x^n \phi(x). \quad (5.11)$$

On en déduit en particulier la valeur moyenne de x

$$\langle x \rangle = x_0, \quad (5.12)$$

et sa variance

$$(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{1}{2} \sigma_x^2. \quad (5.13)$$

On utilisera Δx pour caractériser l'incertitude sur notre mesure de position. Quelle est la valeur moyenne de la quantité de mouvement p ? On se souvient qu'en mécanique quantique on a $\hat{p} = \hbar \hat{k} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, dont on déduit

$$\langle p \rangle = -i\hbar \int dx \phi^* \frac{\partial}{\partial x} \phi = p_0. \quad (5.14)$$

On déduit de même la variance, ou l'incertitude sur p au carré

$$(\Delta p)^2 = \frac{\hbar^2}{2\sigma_x^2}. \quad (5.15)$$

On constate que p suit une distribution normale de moyenne p_0 et d'écart-type $\sigma_p = \hbar/\sigma_x$

$$\tilde{\phi}(p) = \tilde{\phi}_0 e^{-\frac{1}{2} \frac{(p-p_0)^2}{\sigma_p^2}} e^{-i \frac{p-p_0}{x_0}}. \quad (5.16)$$

La notation $\tilde{\phi}(p)$ n'est pas anodine, puisqu'on retrouve en fait le même résultat à l'aide d'une transformation de Fourier.

Nous pouvons remarquer que l'on a

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}. \quad (5.17)$$

C'est une constante pour les distribution gaussiennes, et une constante dans le temps également, mais cette relation n'est évidemment plus valable dans le cas de distributions plus générale. Pourtant, nous allons voir que les gaussiennes constituent en fait la limite basse d'une inégalité

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (5.18)$$

Prenons une fonction d'onde très générale ψ avec une distribution de probabilités qui nous est inconnue. Nous choisissons de nous concentrer sur les cas particuliers $\langle x \rangle = 0$ et $\langle p \rangle = 0$, que nous pouvons dans tous les cas obtenir par le changement de variable $x = x' - \langle x' \rangle$. L'intérêt est que les variances sont directement données par les seconds moments $\langle x^2 \rangle$ et $\langle p^2 \rangle$.

Prenons l'intégrale

$$I(\alpha) = \langle |\hat{x} + i\alpha\hat{p}|^2 \rangle = \int dx \psi^*(\hat{x} - i\alpha\hat{p})(\hat{x} + i\alpha\hat{p})\psi. \quad (5.19)$$

Par définition, $I(\alpha)$ est positif quelle que soit la valeur particulière de α . On peut développer le terme sous l'intégrale

$$I(\alpha) = \int \psi^*(x^2 + \alpha^2 p^2 + i\alpha(xp - px))\psi = \langle x^2 \rangle + \alpha^2 \langle p^2 \rangle + i\alpha \langle [x, p] \rangle. \quad (5.20)$$

Le commutateur $[x, p]$ appliqué à une fonction $f(x)$ nous donne

$$[x, p]f(x) = i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial x} f(x) - \frac{\partial}{\partial x} (xf(x)) \right) = -i\hbar f(x), \quad (5.21)$$

donc sa valeur moyenne vaut $-i\hbar$, et on a l'inégalité

$$(\Delta x)^2 \geq -\hbar\alpha - \alpha^2 (\Delta p)^2 \quad (5.22)$$

Cette inégalité est vraie pour toute valeur de α , et en particulier celle pour laquelle le membre de droite est minimum. Ce minimum apparaît pour

$$\alpha = -\frac{\hbar}{2(\Delta p)^2} \quad (5.23)$$

et le membre de droite vaut alors

$$-\hbar\alpha - \alpha^2(\Delta p)^2 = \frac{\hbar^2}{2(\Delta p)^2} - \frac{\hbar^2}{4(\Delta p)^2} = \frac{\hbar^2}{4(\Delta p)^2}. \quad (5.24)$$

On retrouve donc l'inégalité prévue

$$(\Delta x)(\Delta p) \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (5.25)$$

que l'on appelle relation d'incertitude de Heisenberg et qui peut être généralisée à N dimensions. Ce principe d'incertitude s'applique, comme nous l'avons vu avec nos hypothèses de départ, aux distributions statistiques lors de la mesure – et tout particulièrement d'un grand nombre de mesures. La réinterprétation de la mécanique quantique de l'École de Copenhague a néanmoins changé son statut en un principe d'indétermination selon lequel il ne s'agit pas simplement d'une dispersion statistique des mesures mais d'une réelle impossibilité pour un objet quantique de posséder à la fois une position et une quantité de mouvement déterminées avec une précision arbitrairement grande. Plus l'incertitude sur x est petite, plus l'incertitude sur p doit être grande. Notons que, d'un point de vue ondulatoire, cela n'a rien d'étonnant puisque les variables x et p sont conjuguées sous transformation de Fourier. Si on souhaite avoir une longueur d'onde très précise, c'est-à-dire une très grande périodicité de l'onde, cette dernière doit s'étaler sur un grand nombre de périodes et donc être fortement délocalisée. À l'inverse, si nous créons un paquet d'onde finement centré autour d'une valeur donnée, il devient difficile d'identifier une période unique dans l'onde.

5.1.3 Courants de probabilité

Nous avons vu que, dans le cas général, les coefficients de normalisation des états propres peut dépendre du temps et donc la densité de probabilité $\rho(t, x) = \psi^* \psi$ également. Comment cette fonction $\rho(t, x)$ évolue-t-elle dans le temps ? Nous calculons sa dérivée par rapport au temps

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}. \quad (5.26)$$

Les dérivées de ψ et ψ^* sont données respectivement par l'équation de Schrödinger et sa complexe conjuguée

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V \psi \quad (5.27)$$

et

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi^* + V \psi^*. \quad (5.28)$$

Il vient donc en injectant ces expressions dans l'équation sur ρ

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \left[\psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V \psi \right) - \psi \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi^* + V \psi^* \right) \right] = \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*). \quad (5.29)$$

On a par ailleurs

$$\psi^* \Delta \psi = \vec{\nabla} \cdot (\psi^* \vec{\nabla} \psi) - \vec{\nabla} \psi^* \cdot \vec{\nabla} \psi \quad (5.30)$$

et de même pour le complexe conjugué, de sorte que l'on réécrit l'équation sur ρ sous la forme d'une équation de continuité

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0, \quad (5.31)$$

avec \vec{j} un courant de probabilités

$$\vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*). \quad (5.32)$$

Particule libre

Prenons le cas d'une particule libre représentée par la fonction d'onde

$$\psi(t, \vec{x}) = \psi_0 e^{-i(\omega t - k\vec{x})}. \quad (5.33)$$

On calcule le courant

$$\vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi_0^* \psi_0 i\vec{k} + \psi_0^* \psi_0 i\vec{k}) = \rho \frac{\hbar \vec{k}}{m} = \rho \vec{v}. \quad (5.34)$$

La densité de probabilité se déplace donc à la même vitesse que la particule.

Particule dans une boîte 1D

On a cette fois des états liés représentés par les fonctions d'onde

$$\psi_n(t, x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-i\omega t} \quad (5.35)$$

qui nous donnent un courant nul

$$j = 0. \quad (5.36)$$

Cela vient du fait que nous considérons des états stationnaires dont l'amplitude ne dépend pas du temps, mais ne signifie pas pour autant que la particule est immobile dans la boîte¹, seulement sa fonction d'onde.

Coefficients de réflexion et de transmission

Si une fonction d'onde est définie dans deux régions de l'espace, par exemple aux abords d'une barrière de potentiel, il est possible de définir des coefficients de transmission et de réflexion à l'aide des courants de probabilité. Prenons pour illustrer cela une fonction d'onde définie par

$$\phi_1(x) = A e^{ik_1 x} + B e^{-ik_2 x} \quad \text{dans la région 1} \quad (5.37)$$

$$\phi_2(x) = C e^{ik_2 x} \quad \text{dans la région 2.} \quad (5.38)$$

L'onde associée au coefficient A se déplace vers la droite et représente l'onde incidente, tandis que l'onde B est l'onde réfléchie et C l'onde transmise. Les coefficients de réflexion R et transmission T sont simplement définis par les rapports entre les courants de probabilité dans les deux régions

$$R = \left| \frac{B}{A} \right|^2 \quad (5.39)$$

$$T = \frac{k_2}{k_1} \left| \frac{C}{A} \right|^2. \quad (5.40)$$

Nous voyons que pour l'onde réfléchie qui est définie dans la même région que l'onde incidente, ou si les vecteurs d'onde sont égaux dans les régions 1 et 2 (si le potentiel y a la même valeur), ces coefficients sont aussi égaux aux rapports des densités de probabilité.

1. Selon l'interprétation que l'on fait de la fonction d'onde, voir en particulier la mécanique bohémienne.

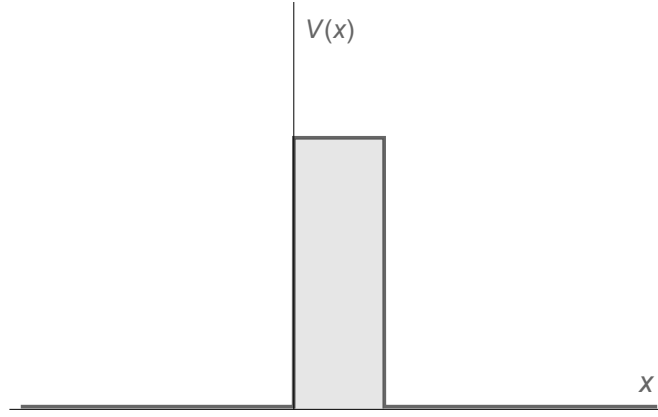


FIGURE 5.1 – Barrière de potentiel.

5.2 Effet tunnel

5.2.1 Barrière de potentiel carrée

Prenons le cas d'un potentiel nul partout sauf sur une distance L , représenté sur la Figure 5.1 et dont l'expression est

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{si } 0 < x < L \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (5.41)$$

L'équivalent classique serait un mur : si l'on envoie une balle avec une énergie cinétique inférieure à l'énergie potentielle (de cohésion) du mur, elle rebondit. Si son énergie est supérieure, elle peut traverser le mur en le cassant. Il est bien connu que la situation est différente en mécanique quantique. On se placera dans tout ce qui suit dans la situation $E < V_0$.

À gauche de la barrière, la fonction d'onde sera la superposition de deux ondes, l'une se propageant vers la droite et l'autre vers la gauche. Nous pouvons dès à présent choisir astucieusement les amplitudes de ces ondes de telle manière que l'amplitude de la première vaut 1, c'est-à-dire que l'intensité incidente est normalisée à l'unité, tandis que l'amplitude de la seconde vaut r , nous permettant d'en extraire plus tard le coefficient de réflexion $R = |r|^2$:

$$\phi_1(x) = e^{ikx} + re^{-ikx}, \quad (5.42)$$

avec $k = \sqrt{2mE}/\hbar$

À l'intérieur de la barrière, le vecteur d'onde devient imaginaire et les ondes sont évanescentes. On introduit alors le coefficient $\alpha = \sqrt{2m(V_0 - E)}$, et la solution dans cette région de l'espace s'écrit

$$\phi_2(x) = Ae^{\alpha x} + Be^{-\alpha x}. \quad (5.43)$$

Contrairement aux cas d'ondes évanescentes étudiés précédemment, nous ne pouvons pas supprimer l'une ou l'autre des solutions par un argument de normalisation. En effet, la région évanescence est cette fois-ci limitée dans l'espace, et nous ne regardons pas les comportements asymptotiques $x \rightarrow \pm\infty$.

Enfin, dans la troisième zone à droite de la barrière, une seule onde est présente, celle se déplaçant vers la droite et dont l'amplitude t , reliée au coefficient de transmission par $T = |t|^2$.

$$\phi_3(x) = te^{ikx}. \quad (5.44)$$

Puisque le potentiel a la même valeur qu'à gauche de la barrière, le vecteur d'onde k est aussi identique.

Nous pouvons maintenant imposer les conditions de continuité en 0 et L de la fonction d'onde

$$\phi_1(0) = \phi_2(0) \quad (5.45)$$

$$\phi_2(L) = \phi_3(L) \quad (5.46)$$

et de sa dérivée

$$\phi_1'(0) = \phi_2'(0) \quad (5.47)$$

$$\phi_2'(L) = \phi_3'(L) \quad (5.48)$$

Cela nous donne quatre équations

$$1 + r = A + B, \quad (5.49)$$

$$t = Ae^{\alpha L} + Be^{-\alpha L}, \quad (5.50)$$

$$ik(1 - r) = \alpha(A - B), \quad (5.51)$$

$$ikte^{ikL} = \alpha(Ae^{\alpha L} - Be^{-\alpha L}). \quad (5.52)$$

En divisant l'équation 5.51 par ik et en l'ajoutant à l'équation 5.49 on obtient

$$2 = A\left(1 - i\frac{\alpha}{k}\right) + B\left(1 + i\frac{\alpha}{k}\right), \quad (5.53)$$

tandis qu'en divisant l'équation 5.52 par α et en l'ajoutant ou la soustrayant à l'équation 5.50 il vient deux autres équations

$$2Ae^{\alpha L} = te^{ikL}\left(1 + i\frac{k}{\alpha}\right) \quad (5.54)$$

$$2Be^{-\alpha L} = te^{ikL}\left(1 - i\frac{k}{\alpha}\right) \quad (5.55)$$

Nous pouvons alors simplement combiner ces trois expressions pour faire disparaître les termes en A et B

$$2 = \frac{1}{2}te^{ikL}\left[e^{-\alpha L}\left(1 + i\frac{k}{\alpha}\right)\left(1 - i\frac{\alpha}{k}\right) + e^{\alpha L}\left(1 - i\frac{k}{\alpha}\right)\left(1 + i\frac{\alpha}{k}\right)\right]. \quad (5.56)$$

Après d'autres manipulations algébriques, on peut séparer les parties réelle et imaginaire du membre de droite

$$\frac{4e^{-ikL}}{t} = [2e^{\alpha L} + 2e^{-\alpha L}] + i\left[e^{\alpha L}\left(\frac{\alpha}{k} - \frac{k}{\alpha}\right) - e^{-\alpha L}\left(\frac{\alpha}{k} - \frac{k}{\alpha}\right)\right]. \quad (5.57)$$

Nous pouvons réécrire les termes entre parenthèses $\left(\frac{\alpha}{k} - \frac{k}{\alpha}\right) = \frac{\alpha^2 - k^2}{\alpha k}$, et introduire les fonctions hyperboliques $\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$ et $\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$, il vient

$$\frac{e^{-ikL}}{t} = \cosh(\alpha L) + i\frac{\alpha^2 - k^2}{2\alpha k} \sinh(\alpha L). \quad (5.58)$$

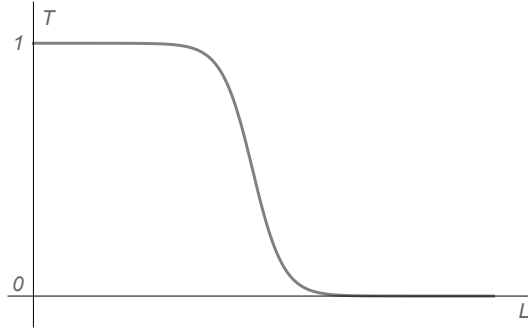


FIGURE 5.2 – Coefficient de transmission en fonction de l'épaisseur de la barrière.

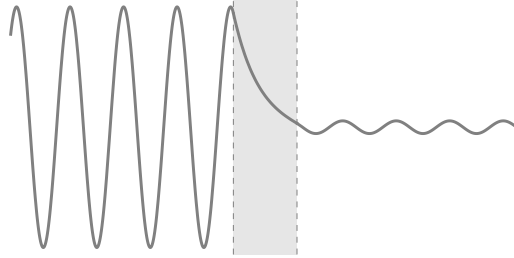


FIGURE 5.3 – Partie réelle de la fonction d'onde autour de la barrière.

Enfin, en multipliant cette dernière expression par son expression conjuguée, nous obtenons

$$|t|^2 = T = \frac{1}{\cosh^2(\alpha L) + \left(\frac{\alpha^2 - k^2}{2\alpha k}\right)^2 \sinh^2(\alpha L)}. \quad (5.59)$$

En utilisant la propriétés des fonctions hyperboliques $\cosh[2]x - \sinh[2]x = 1$, nous pouvons écrire le coefficient de transmission T sous une forme plus commune

$$T = \frac{1}{1 + \beta^2 \sinh^2(\alpha L)} \quad (5.60)$$

avec

$$\beta^2 = 1 + \left(\frac{\alpha^2 - k^2}{2\alpha k}\right)^2 = \left(\frac{\alpha^2 + k^2}{2\alpha k}\right)^2 = \frac{1}{4} \frac{V_0}{E} \frac{1}{1 - \frac{E}{V_0}}. \quad (5.61)$$

Nous voyons sur la Figure 5.2 que le coefficient de transmission présente une variation très abrupte entre les valeurs 1, c'est-à-dire une transmission totale, et 0, aucune transmission. Nous observons également sur la Figure 5.3 la fonction d'onde dans les différentes régions, avec notamment la partie évanescence dans la région grise correspondant à la barrière de potentiel. L'amplitude à droite est plus petite qu'à gauche mais pas nulle, traduisant bien le fait qu'une partie de l'onde est transmise, même si l'énergie est inférieure à la valeur du potentiel. Notons que ce phénomène, comme de nombreux autres, n'est pas seulement présent en mécanique quantique mais aussi dans toute la physique ondulatoire, même macroscopique, par exemple en acoustique. La différence ici est l'interprétation qui est faite de l'onde, reliée à la densité de probabilité de présence (et de mesure) d'une particule quantique.

5.2.2 Radioactivité alpha

L'interaction forte entre les nucléons au sein du noyau atomique assure la cohésion de ce dernier. Du point de vue de l'équation de Schrödinger, le noyau agit comme un puits de potentiel dans lequel les nucléons évoluent. Néanmoins il est connu que certains noyaux sont instables et se désintègrent, notamment par radioactivité α , découverte par Ernest Rutherford en 1899. Ce processus de désintégration d'un noyau X vers un noyau plus léger Y se résume par l'équation suivante

$${}^A_ZX \longrightarrow {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^4_2He, \quad (5.62)$$

où l'on constate l'émission d'un noyau d'hélium, la particule α qui a donné son nom à cette désintégration. De manière remarquable, cette désintégration est probabiliste, et peut être comprise par la mécanique quantique de Schrödinger. Chaque élément instable possède une constante de désintégration, la probabilité de se désintégrer par unité de temps. La difficulté, comme nous le verrons, réside dans la grande variabilité de ces constantes en fonction de l'élément, qui peut varier de quelques nanosecondes à plusieurs milliards d'année. De ce point de vue, la force de la mécanique quantique est précisément qu'elle peut prédire ces nombreux ordres de grandeur avec un unique modèle.

Prenons un instant le point de vue inverse, celui d'un noyau d'hélium que l'on approche du noyau Y pour les faire fusionner et reformer X . À mesure que l'on diminue la distance entre ces deux éléments, le noyau d'hélium ressentira la répulsion coulombienne en $1/r$ entre la charge positive de ses deux protons, et celle des $Z-2$ protons de l'élément Y . Le potentiel associé s'écrit

$$V(r) = \frac{2e(Z-2)e}{4\pi\epsilon_0 r} = V_1 \frac{r_1}{r} \quad (5.63)$$

où $V_1 = V(r_1)$ et r_1 est un point particulier que nous allons discuter maintenant.

Si nous communiquons suffisamment d'énergie à la particule α pour remonter le potentiel électrostatique et l'amener à portée de l'interaction forte, cette dernière, très fortement attractive, va prendre le dessus sur la répulsion. La portée de l'interaction forte correspondra à cette valeur r_1 , et est typiquement de l'ordre du femtomètre ($1 \text{ fm} = 10^{-15}$), aussi appelé fermi, qui est la taille caractéristique des noyaux atomiques (en réalité plus proche de 10 fm pour les plus gros noyaux susceptibles de se désintégrer par voie α). La profondeur V_0 du puits de potentiel sera déterminée par la différence entre l'énergie du noyau père instable X et celle du noyau fils Y plus stable. En résumé, nous avons deux régions situées de part et d'autre du rayon r_1 . Pour $r < r_1$, nous sommes dans un puits de potentiel que nous supposons carré de profondeur $V_0 < 0$. Pour $r > r_1$ le potentiel est coulombien sous la forme $V_1 r_1/r$, représenté sur la Figure 5.4. Nous considérons la particule α sous la forme d'une fonction d'onde vivant dans le puits à un certain niveau d'énergie positif E_α . L'expérience montre que cette énergie est néanmoins inférieure à la valeur maximale du potentiel V_1 , nous renseignant ainsi sur la nature du phénomène qui permet au noyau de se désintégrer : ce doit être de l'effet tunnel.

Il est très difficile de résoudre l'équation de Schrödinger dans la région à droite du puits car le potentiel n'y est pas constant. On choisit donc de simplifier la situation à l'aide d'un modèle de puits et barrière de potentiel rectangulaires, tel que représenté sur la Figure 5.5. Nous utiliserons cette forme simplifiée du potentiel dans un premier temps, avant de raffiner les résultats.

Fonctions d'onde solutions du problème

Nous séparons l'espace en trois régions, la première correspondant au puits entre 0 et r_1 , la seconde à la barrière de potentiel de hauteur V_1 et de largeur $a = r_2 - r_1$, où r_2 est le rayon à partir

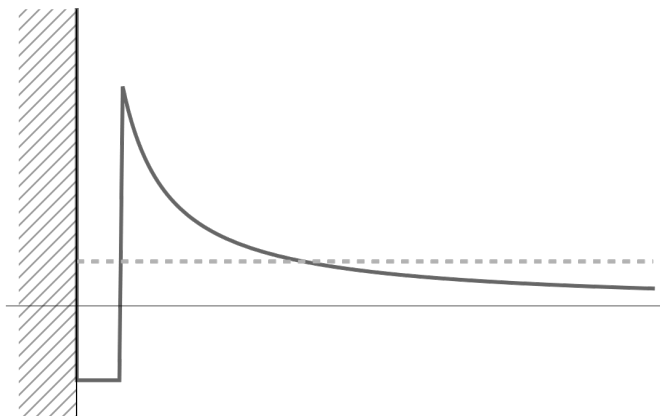


FIGURE 5.4 – Potentiel électrostatique ressenti par la particule α au sein d'un noyau instable. L'énergie de la particule E_α , tracée en pointillés, est inférieure à la valeur de la barrière de potentiel.

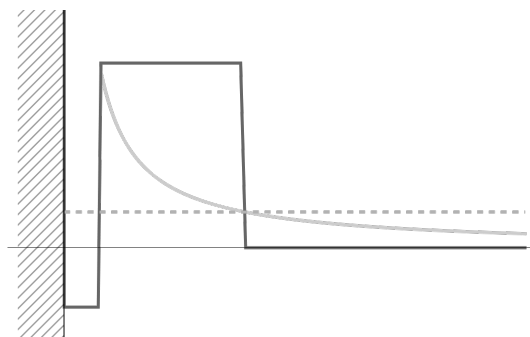


FIGURE 5.5 – Modélisation du potentiel intervenant dans la désintégration α .

duquel l'énergie de l' α redevient supérieure à $V(r)$, c'est-à-dire le rayon qui satisfait l'équation $V(r_2) = E_\alpha$. Enfin, pour $r > r_2$, le potentiel est nul et la particule est libre et considérée comme sortie de l'influence du noyau Y , c'est-à-dire que la désintégration a eu lieu. En résumé, nous avons

$$V(r) = \begin{cases} V_0 & \text{si } 0 < r < r_1, \\ V_1 & \text{si } r_1 < r < r_2, \\ 0 & \text{si } r_2 < r, \end{cases} \quad (5.64)$$

et $V_0 < 0 < E_\alpha < V_1$.

Nous allons résoudre l'équation d'onde à une dimension

$$\phi''(r) + \frac{2m_\alpha(V(r) - E_\alpha)}{\hbar^2} \phi(r) = 0, \quad (5.65)$$

mais il faut noter qu'une certaine attention doit être portée à la bonne équation à utiliser pour ce problème. Si nous raisonnons en coordonnées sphériques, le rayon est strictement positif et il faudrait en réalité utiliser le laplacien sphérique. Néanmoins nous pouvons aussi raisonner en coordonnées cartésiennes, auquel cas la variable r est en réalité une des trois coordonnées de position, par exemple x , qui peut prendre des valeurs négatives, auquel cas le potentiel devient symétrique $V(x) = V(-x)$. Notre approche sera à mi-chemin entre ces deux possibilités : nous nous limitons à des valeurs positives de r , mais garderons en tête qu'il faudra alors doubler le nombre de modes. Puisque nous ne considérons qu'un seul mode d'énergie E_α dont nous admettons l'existence et que nous avons pour objectif de déterminer le coefficient de transmission par effet tunnel plutôt que de détailler l'ensemble des fonctions d'onde, cela n'aura pas d'impact ici. Les solutions générales à l'équation d'onde s'écrivent dans chaque région

$$\phi_1(r) = Ae^{ik_1 r} + Be^{-ik_2 r} \quad (5.66)$$

$$\phi_2(r) = Ce^{k_2 r} + De^{-k_2 r} \quad (5.67)$$

$$\phi_3(r) = Fe^{ik_3 r}, \quad (5.68)$$

avec

$$k_1 = \frac{\sqrt{2m_\alpha(E_\alpha - V_0)}}{\hbar} \quad (5.69)$$

$$k_2 = \frac{\sqrt{2m_\alpha(V_1 - E_\alpha)}}{\hbar} \quad (5.70)$$

$$k_3 = \frac{\sqrt{2m_\alpha E_\alpha}}{\hbar}. \quad (5.71)$$

Dans la région 1, les solutions sont des modes stationnaires, tandis que dans la 2 ce sont des modes évanescents. Enfin, dans la région 3 nous avons immédiatement supprimé le terme $e^{-ik_3 r}$ car nous ne considérons que les situations où un α est émis par désintégration, c'est-à-dire se déplaçant dans la direction $+r$.

Les relations de continuité en r_1 et $r_2 = r_1 + a$ sont au nombre de quatre

$$Ae^{ik_1 r_1} + Be^{-ik_1 r_1} = Ce^{k_2 r_1} + De^{-k_2 r_1} \quad (5.72)$$

$$ik_1(Ae^{ik_1 r_1} - Be^{-ik_1 r_1}) = k_2(Ce^{k_2 r_1} - De^{-k_2 r_1}) \quad (5.73)$$

$$Ce^{k_2 r_2} + De^{-k_2 r_2} = Fe^{ik_3 r_2} \quad (5.74)$$

$$k_2(Ce^{k_2 r_2} - De^{-k_2 r_2}) = ik_3 Fe^{ik_3 r_2} \quad (5.75)$$

Le coefficient de transmission T sera donné par le rapport des normes des courants de probabilité dans les régions 1 et 3, soit

$$T = \frac{|j_3|}{|j_1|} = \frac{k_3}{k_1} \left| \frac{F}{A} \right|^2. \quad (5.76)$$

Nous voulons donc utiliser les équations de continuité pour exprimer F en fonction de A , selon un procédé similaire à ce qui a été fait sur l'effet tunnel simple. En divisant par ik_1 l'équation 5.73, puis en l'ajoutant à 5.72, nous obtenons l'expression de A en fonction de C et D

$$2Ae^{ik_1r_1} = Ce^{k_2r_1} \left(1 - i\frac{k_2}{k_1} \right) + De^{-k_2r_1} \left(1 + i\frac{k_2}{k_1} \right). \quad (5.77)$$

De même, en divisant par k_2 l'équation 5.75 puis en la soustrayant ou l'ajoutant à 5.74, nous obtenons les expressions de C et D en fonction de F :

$$C = \frac{1}{2}F e^{ik_3r_2} e^{-k_2r_2} \left(1 + i\frac{k_3}{k_2} \right) \quad (5.78)$$

$$D = \frac{1}{2}F e^{ik_3r_2} e^{k_2r_2} \left(1 - i\frac{k_3}{k_2} \right), \quad (5.79)$$

que nous pouvons alors réintroduire dans l'équation sur A pour obtenir

$$2Ae^{ik_1r_1} = e^{ik_3r_2} \left[e^{k_2(r_1-r_2)} \left(1 + i\frac{k_3}{k_2} \right) \left(1 - i\frac{k_2}{k_1} \right) + e^{-k_2(r_1-r_2)} \left(1 - i\frac{k_3}{k_2} \right) \left(1 + i\frac{k_2}{k_1} \right) \right]. \quad (5.80)$$

On sépare les parties réelle et imaginaire et on rassemble les termes pour former les fonctions hyperboliques

$$2\frac{A}{F} = e^{ik_3r_2} \left[\left(1 + \frac{k_3}{k_1} \right) \cosh(k_2a) - i \left(\frac{k_3}{k_2} - \frac{k_2}{k_1} \right) \sinh(k_2a) \right]. \quad (5.81)$$

Enfin, en prenant le module au carré de cette expression, et après quelques lignes de calcul, il vient

$$T = \frac{k_3}{k_1} \left| \frac{F}{A} \right|^2 = 4 \frac{k_3}{k_1} \frac{k_1^2 k_2^2}{k_2^2 (k_1 + k_3)^2 + (k_1^2 + k_2^2)(k_2^2 + k_3^2) \sinh(k_2a)^2} \quad (5.82)$$

Si k_2a est très grand devant 1, on peut appliquer l'approximation $\sinh(k_2a) \approx e^{k_2a}$, et le coefficient de transmission devient

$$T \approx 16 \frac{k_3}{k_1} \frac{k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 + k_2^2)(k_2^2 + k_3^2)} e^{-2k_2a} \approx e^{-2k_2a}. \quad (5.83)$$

Pour le Polonium 210, qui suit la loi de désintégration



on propose les valeurs suivantes : $r_1 = 7.6 \text{ fm}$, $V_0 = -10 \text{ MeV}$, $E_\alpha = 6 \text{ MeV}$, on obtient un coefficient de transmission $T \approx 7.531 \times 10^{-70}$.

Le temps de demi-vie

Connaissant le coefficient de transmission, nous pouvons en déduire le temps de demi-vie. On considère que la particule α fait des allers-retours dans le puits à une vitesse $v_\alpha = \sqrt{\frac{2E_\alpha}{m}}$. Elle rencontre la barrière de potentiel à chaque fois qu'elle parcourt une distance égale au diamètre du noyau, soit $2r_1$, à une fréquence $\frac{1}{\Delta t} = \frac{v_\alpha}{2r_1}$. Par ailleurs, à chaque fois que la particule approche de la barrière de potentiel, elle a une probabilité T de passer de l'autre côté par effet tunnel. On a donc une fréquence de traversée, c'est-à-dire une probabilité de désintégration par seconde $\lambda = \frac{T}{\Delta t}$. Ce λ est ce qu'on appelle la constante de désintégration, qui permet d'obtenir la loi de désintégration exponentielle nous donnant le nombre $N(t)$ de noyaux restants après un temps t , connaissant le nombre initial de noyaux

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}. \quad (5.85)$$

On définit le temps de demi-vie $t_{1/2}$ comme le temps à partir duquel on a perdu la moitié du nombre initial de noyaux, soit $N(t_{1/2})/N_0 = 1/2$, ce qui nous donne

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{2r_1 \ln 2}{T} \sqrt{\frac{m_\alpha}{2E_\alpha}}. \quad (5.86)$$

Toujours pour le Polonium 210, on obtient $t_{1/2} = 5.09 \times 10^{71} s$. Le temps de demi-vie théorique de ce noyau étant d'une centaine de jours, notre calcul nous donne donc un résultat très incorrect.

Modélisation plus fine du potentiel

La modélisation du potentiel en $1/r$ par une barrière rectangulaire est évidemment très douteuse. Une possibilité est de considérer cette courbe comme une succession de plateaux, dont nous ferons tendre l'épaisseur vers zéro. Nous avons déjà résolu le problème au sein d'un plateau unique, et les résultats seront les mêmes. Par exemple, le coefficient de transmission lors du passage d'un plateau situé en x et d'épaisseur dx au suivant sera proportionnel à $e^{-\frac{2}{\hbar} \int \sqrt{2m_\alpha(V(x)-E_\alpha)} dx}$. Le coefficient de transmission global sera le produit de chacun de ces termes exponentiels, c'est-à-dire l'exponentielle de la somme. Si dx devient un infinitésimal, la somme devient une intégrale et on a

$$T = e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} dr \sqrt{2m_\alpha(V(r)-E_\alpha)}}. \quad (5.87)$$

Intéressons-nous à cette intégrale en remarquant en premier lieu que, par définition, $V(r_2) = E_\alpha$, d'où $V(r) = E_\alpha \frac{r_2}{r}$, nous permettant de factoriser par $\sqrt{2m_\alpha E_\alpha}$. Il nous reste ainsi à calculer l'intégrale

$$I = \int_{r_1}^{r_2} dr \sqrt{\frac{r_2}{r} - 1}. \quad (5.88)$$

On procède au changement de variable $r = r_2 \cos^2(u)$, $dr = -2r_2 \cos(u) \sin(u) du$, où la variable u varie entre $b = \arccos\left(\sqrt{\frac{r_1}{r_2}}\right)$ et 0 lorsque r varie entre r_1 et r_2 . Ceci nous donne²

$$I = 2r_2 \int_0^b \sqrt{\frac{1}{\cos^2(u)} - 1} \sin(u) \cos(u) du = 2r_2 \int_0^b \sin^2(u) du = r_2 \int_0^b (1 - \cos(2u)) du. \quad (5.89)$$

2. b est nécessairement inférieur à $\frac{\pi}{2}$ car $r_1 > 0$, ce qui nous permet de ne pas nous préoccuper des signes des sinus et cosinus, notamment vis-à-vis de la racine.

Après intégration, nous obtenons

$$I = r_2 \left[b - \frac{1}{2} \sin(2b) \right] = r_2 [b - \sin(b) \cos(b)], \quad (5.90)$$

et en notant que $\cos(\arccos(x)) = x$ et $\sin(\arccos(x)) = \sqrt{1-x^2}$, il vient

$$I = r_2 \left[\arccos \left(\sqrt{\frac{r_1}{r_2}} \right) - \sqrt{\frac{r_1}{r_2}} \sqrt{1 - \frac{r_1}{r_2}} \right]. \quad (5.91)$$

Une dernière approximation peut être utilisée en remarquant que r_2/r_1 est en général suffisamment petit pour utiliser des développements limités des fonctions cosinus et racine. On a enfin

$$I \approx r_2 \left(\frac{\pi}{2} - 2\sqrt{\frac{r_1}{r_2}} \right), \quad (5.92)$$

et pour le coefficient de transmission

$$\ln T = -2 \frac{\sqrt{2m_\alpha E_\alpha}}{\hbar} r_2 \left(\frac{\pi}{2} - 2\sqrt{\frac{r_1}{r_2}} \right). \quad (5.93)$$

En injectant dans cette dernière équation l'expression de r_1 , on peut la réécrire sous la forme

$$\ln T = -\frac{2(Z-2)k_C e^2 \pi \sqrt{2m_\alpha}}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{E_\alpha}} + \frac{4\sqrt{4m_\alpha(Z-2)k_C e^2}}{\hbar} \sqrt{r_1} = -b_1(Z) \frac{1}{\sqrt{E_\alpha}} + b_2(Z, A), \quad (5.94)$$

où la dépendance en A du coefficient b_2 provient de celle du rayon du noyau r_1 .

Pour le Polonium 210, nous obtenons avec cette dernière formule un coefficient de transmission $T \approx 3.373 \times 10^{-27}$, et un temps de demi-vie $t_{1/2} \approx 224$ *ans*, toujours incorrect mais infiniment plus proche de la valeur théorique. Néanmoins il n'est pas possible de prendre ce résultat au sérieux, en raison de son extrême sensibilité aux valeurs des différents paramètres, particulièrement de l'énergie E_α . Une modification de seulement 10% dans un sens ou dans l'autre sur cette quantité se traduit par une variation de deux ou trois ordres de grandeur sur la valeur du temps de demi-vie. Deux points plus positifs peuvent cependant être mentionnés. La sensibilité est aussi un élément très utile pour justifier les grands écarts de demi-vie des noyaux, variant comme nous l'avons dit sur plusieurs dizaines d'ordres de grandeur. Par ailleurs, la forme du coefficient de transmission de l'équation 5.94 est vérifiée expérimentalement avec une grande précision. Il s'agit de la loi de Geiger-Nuttall, découverte dès 1911. Comme pour la prédiction de la constante de Rydberg expliquée dans le modèle de Bohr, les coefficients b_1 et b_2 sont ici exprimés en fonction des constantes de la physique et en bon accord avec les valeurs mesurées expérimentalement. Ceci constitue un autre des grands succès de la théorie quantique, particulièrement la formulation de Schrödinger, démontrée en 1928 sur cet exemple par George Gamow, confirmant au passage que notre modèle, bien que simpliste, est relativement robuste.