

MÉCANIQUE QUANTIQUE

Bibliographie

- [1] Cours perso
- [2] Mécanique quantique, tome 1, Aslangul
- [3] Physique atomique, tome 2, Cagnac
- [4] Optique quantique 1 : lasers, Aspect, Fabre Grynberg
- [5] Les lasers, cours et travaux dirigés, Dangoisse
- [6] Garing
- [7] Source de photons uniques et interférences à un seul photon, thèse de Vincent Jacques
- [8] <https://www.youtube.com/watch?v=PaTgZrc5iYk>
- [9] Mécanique quantique, tome I, Cohen-Tannoudji
- [10] Mécanique quantique, Basdevant
- [11] 12 leçons de mécanique quantique, Basdevant
- [12] Épreuve A 2015
- [13] New Journal of Physics, Volume 15, March 2013
- [14] <http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/divers/qboite.html>
- [15] <http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/divers/qbarr.html>
- [16] BUP n°699
- [17] Mines PC 2016
- [18] Centrale PC 2016
- [19] <https://www.futura-sciences.com/sciences/actualites/mecanique-quantique-tout-quantique-spin-particule-devoile-experience-90937/>
- [20] https://www-fourier.ujf-grenoble.fr/~faure/enseignement/meca_q/cours_chap4.pdf
- [21] https://www.youtube.com/watch?v=zaEzZaz9wEU&ab_channel=ManuelMoreiraBaptista
- [22] Physique quantique, fondements, tome I
- [23] Mécanique quantique, Le Bellac, tome I
- [24] Imagerie de résonance magnétique : bases physiques et méthodes, Michel Décorps
- [25] https://www.youtube.com/redirect?event=video_description&redir_token=QUFFLUhqbE5meDRRUv9kajRoSktuRnlSDLhkWkZVRINEZ3xBQ3Jtc0tuSGhqa m1pU1lYdi1WMkdaSTdTeH1zcWRZRzlfFeFg4MHBTsy1FRWFRWXp2bHBFx1RHm2hxxy0zZVU3S0jhVjBJM25CdVYwaXpXbDNUa20wd292bUcwWWJOMXjQWVZUZ 0VZTGR1SFYta0FsTTJZZG9YOA&q=https%3A%2F%2Fphet.colorado.edu%2Fen%2Fsimulation%2Flegacy%2Fmri
- [26] Physique tout-en-un, PC/PC*, Dunod

I Aspects corpusculaires du rayonnement (voir [1] à [8])

Max Planck a résolu le problème de la catastrophe ultraviolette (divergence de l'énergie aux faibles longueurs d'ondes de la loi Rayleigh-Jeans) en introduisant la quantification des échanges d'énergie. On va voir dans ce cours qu'on peut aller encore plus loin en introduisant la notion de photon.

1) L'effet photoélectrique

a) Expérience

L'effet photoélectrique est l'émission d'électrons par un matériau soumis à l'action de la lumière. On peut le mettre en évidence grâce à une expérience :



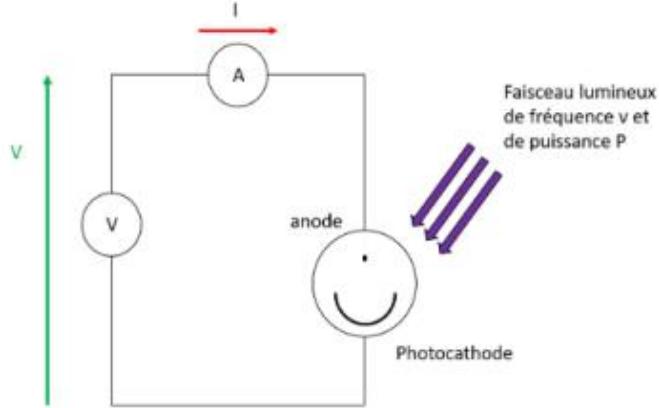
Préparation de l'électroscopie :

- remplacer la partie supérieure de l'électroscopie par la plaque de zinc
- on charge une baguette positivement par frottement, ce qui arrache les électrons (le plastique marche très bien quand on préfère éviter la peau de chat !)
- on établit le contact baguette-plaque, surplus de charge positive, l'aiguille est repoussée et s'incline
- on pose un instant un doigt sur la plaque, le corps sert de masse, l'électroscopie redevient électriquement neutre et l'aiguille redéveloppe sa charge et s'incline à nouveau
- on retire la baguette, qui repart avec ses charges positives, l'électroscopie est chargé négativement et l'aiguille s'incline à nouveau

On peut maintenant mettre en évidence l'effet photoélectrique

- éclairer la plaque de zinc avec une lampe à vapeur de mercure en plaçant une plaque de verre à la sortie de la lampe. Rien ne se passe.
- retirer la plaque de verre. L'aiguille remonte, les électrons ont bien été arrachés par la lumière. Par ailleurs on met aussi en évidence le fait que ce phénomène dépend de la longueur d'onde.

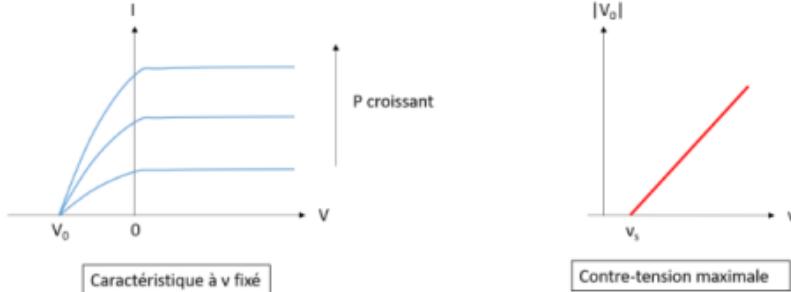
Pour que l'expérience fonctionne, il faut placer l'aiguille dans le bon sens, il faut que sa seule position d'équilibre stable soit quasi-verticale, et pas qu'elle ait deux positions d'équilibres, une verticale et une horizontale. Par ailleurs le mieux est d'utiliser une lampe à vapeur de mercure cylindrique. Cette expérience est qualitative, si on veut mieux comprendre l'effet photoélectrique il faut en réaliser une quantitative. Le montage proposé pour cela est le suivant :



La photocathode est une plaque métallique sensible à la lumière. L'anode une électrode destinée à recueillir les électrons. L'ensemble des deux est placé dans un tube à vide. La photocathode est éclairée par un faisceau lumineux de fréquence ν et de puissance P . On place l'électrode à un potentiel V par rapport à la photocathode, ce qui a pour effet d'accélérer les éventuels électrons arrachés par effet photoélectrique, et donc de les repousser ou de les attirer selon le signe de la tension.

On relève le courant et la tension.

Les résultats de cette expérience sont de la forme suivante :



On voit sur la caractéristique à ν fixé que le courant finit par atteindre une valeur fixée à V grand, proportionnelle à la puissance P . Par ailleurs le courant est non nul pour une tension nulle. Il s'annule pour une tension négative V_0 . Sa valeur absolue, $|V_0|$ représente la contre-tension maximale au delà de laquelle aucun courant ne passe plus car l'anode repousse tous les électrons. Elle est telle que :

- Sa valeur dépend uniquement de ν et pas de P
- elle augmente linéairement avec ν de pente indépendante du matériau
- Il existe une fréquence seuil ν_s en-dessous de laquelle il n'y a pas d'effet photoélectrique. ν_s dépend du matériau

On va voir comment la notion de corpuscule de lumière permet d'expliquer ces résultats à priori étonnantes.

b) Interprétation d'Einstein

Il faut fournir un travail pour arracher les électrons du métal, noté W_s .

Si l'énergie de l'onde lumineuse est communiquée sous forme de corpuscules nommés photons et d'énergie $h\nu$, celle-ci ne pourra arracher les électrons que si $h\nu \geq W_s = h\nu_s$
On explique ainsi le seuil, qui dépend bien du matériau.

Si $\nu \geq \nu_s$ l'excédent d'énergie est emporté par l'électron sous forme d'énergie cinétique $h\nu = W_s + \frac{1}{2}mv^2$

C'est cette énergie cinétique qui permet aux électrons d'atteindre l'anode même s'ils sont repoussés lorsque la tension est négative. La contre-tension maximale $|V_0|$ est donc telle que : $e|V_0| = \frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W_s = h(\nu - \nu_s)$

$$\text{soit } |V_0| = \frac{h}{e}(\nu - \nu_s)$$

On retrouve bien le fait que la pente est indépendante du matériau. Cela a été confirmé expérimentalement, on retrouve bien la même valeur de h que Planck !

Si on introduit la longueur d'onde seuil $\lambda_s = \frac{c}{\nu_s}$ la longueur d'onde au-dessus de laquelle il n'y a plus d'effet photoélectrique et qu'on présente quelques valeurs pour différents matériaux :

Métal	Ni	Fe	Zn	Na	Rb	Cs
λ (nm)	248	258	365	496	564	590

On remarque que pour le Zinc, la longueur d'onde seuil est dans l'UV ce qui explique pourquoi dans l'expérience introductive il fallait des UV pour arracher les électrons.
On voit donc que la notion de photon permet d'expliquer l'effet photoélectrique de façon satisfaisante.

2) Le photon : caractéristiques et applications

a) Masse et impulsion

Les photons, "grains de lumières" se déplacent à priori à c , la célérité de la lumière. Ils sont donc nécessairement relativistes. Or on rappelle que l'énergie d'une particule relativiste est $E = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4}$ où p est l'impulsion de la particule et m sa masse.

On en déduit donc que $h\nu = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4}$.

Cette relation est valable pour toute fréquence donc en faisant tendre la fréquence vers 0 : $(\sqrt{p^2c^2 + m^2c^4})_{\nu=0} = 0$. d'où $\begin{cases} (p^2c^2)_{\nu=0} = 0 \\ (m^2c^4)_{\nu=0} \end{cases}$

Comme la masse et la célérité de la lumière sont indépendantes de la fréquence, on en déduit que $m = 0$. Le photon est une particule de masse nulle !

On a alors $E = pc$ pour un photon.

Remarque : Pour le photon on n'écrit pas $\vec{p} = \gamma m \vec{v}$ car γ tend vers l'infini et la masse est nulle.

On a donc $h\nu = pc$ soit $\lambda = \frac{h}{p}$. C'est la relation de De Broglie.

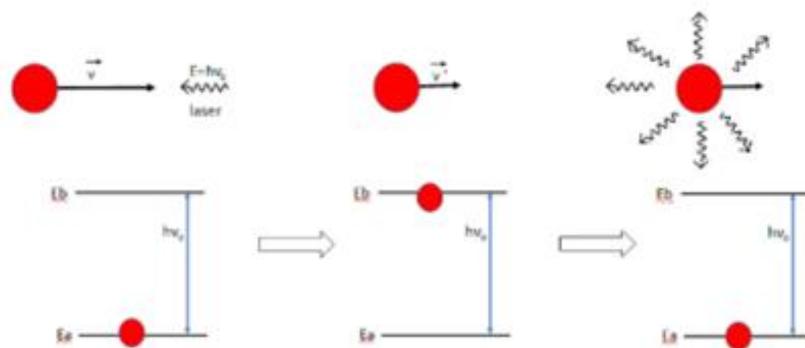
On peut sinon écrire $\vec{p} = \hbar \vec{k}$

Application : refroidissement Doppler

Par refroidissement, on entend diminuer l'agitation thermique, donc si on considère un gaz d'atomes par exemple, diminuer la vitesse thermique de ces atomes.

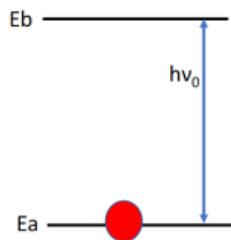
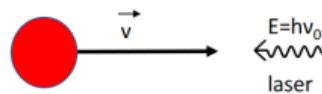
On considère un atome dans un niveau d'énergie E_a , avec un niveau excité au-dessus d'énergie E_b telle que $E_b - E_a = h\nu_0$. Si on envoie à l'aide d'un laser un photon de fréquence ν_0 sur l'atome, il va pouvoir l'absorber et passer dans le niveau excité. Or par conservation de l'impulsion, si le photon se propage en sens inverse de l'atome, l'atome va être ralenti.

Sa vitesse va être à nouveau modifiée par émission spontanée d'un photon lors de la désexcitation mais ce processus étant isotrope, après un très grand nombre de cycle absorption-émission spontanée, la modification de la vitesse par émission spontanée sera nulle en moyenne. C'est ainsi que l'atome peut être ralenti.

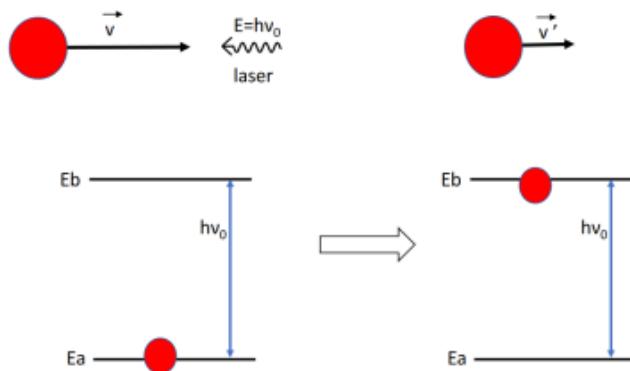


Par conservation de la quantité de mouvement, la variation de vitesse de l'atome lors de l'absorption est $\Delta v = -\frac{h\nu_0}{mc}$

Refroidissement laser



Refroidissement laser

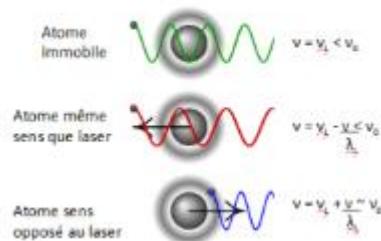


Pour un atome de rubidium (atome typique lors de ce type d'expérience) : $\begin{cases} m = 1.45 \times 10^{-25} kg \\ \nu_0 = 3.86 \times 10^{14} Hz \end{cases}$
donc $\Delta v = -6 \text{ mm.s}^{-1}$

Typiquement, la vitesse thermique d'un gaz d'atome de rubidium à température ambiante est de quelques centaines de mètres par seconde. On voit qu'il va falloir beaucoup de cycles d'absorption-émission spontanée pour ralentir significativement l'atome, mais ça permet de justifier pourquoi on peut négliger l'influence de l'émission spontanée par moyennage.

Cependant on peut remarquer qu'un des problèmes de ce procédé est qu'il faut connaître la direction de propagation de l'atome pour placer le laser en face, et aussi qu'il faut arrêter le laser au bon moment car sinon l'atome va commencer à se déplacer dans le même sens que le sens de propagation du laser au bout d'un certain temps.

Le procédé précédent est complété par utilisation de l'effet Doppler : en plaçant deux lasers face à face dans la direction de propagation de l'atome de fréquence $\nu_l < \nu_0$, si le laser se propage dans le même sens que l'atome, la fréquence perçue sera encore plus faible, mais s'il se propage en sens opposé, la fréquence perçue sera plus élevée que ν_l et donc plus proche de ν_0 . L'atome absorbe le photon avec une probabilité beaucoup plus grande s'il se dirige en sens opposé à celui-ci, i.e si l'absorption du photon va le ralentir.



L'atome absorbe le photon avec une probabilité beaucoup plus grande s'il se dirige en sens opposé à celui-ci, i.e si l'absorption du photon va le ralentir.

b) Moment cinétique

Comme l'électron qui possède un spin 1/2, le photon possède également un moment cinétique intrinsèque. Son spin est de 1.

Si à priori 3 projections sont possibles, la projection de spin 0 est interdite par la théorie quantique des champs car le photon a une masse nulle.

Les projections correspondent aux polarisations : $\begin{cases} m_s = -1 : \text{polarisation circulaire gauche notée } \sigma^- \\ m_s = +1 : \text{polarisation circulaire droite notée } \sigma^+ \end{cases}$

La polarisation rectiligne π est la superposition d'une circulaire droite et d'une circulaire gauche.

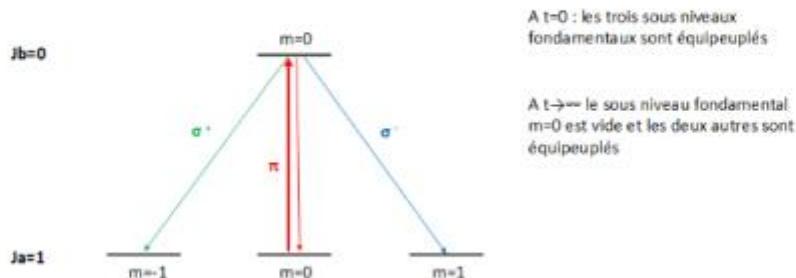
Application au pompage optique :

L'hamiltonien d'interaction d'un atome avec un champ électrique est (approximation aux grandes longueurs d'ondes) $H_{EM} = -\vec{D} \cdot \vec{E}$ où \vec{D} est l'opérateur moment dipolaire électrique de l'atome et \vec{E} le champ électrique extérieur.

Le rayonnement ne peut provoquer la transition entre deux états atomiques $|a\rangle$ et $|b\rangle$ au 1er ordre de la théorie des perturbations que si $\langle a | H_{EM} | b \rangle \neq 0$. Si on écrit $|a\rangle$ et $|b\rangle$ dans la base $|n, l, m\rangle$ on peut aboutir à des règles de sélections. En considérant que $E_b > E_a$:

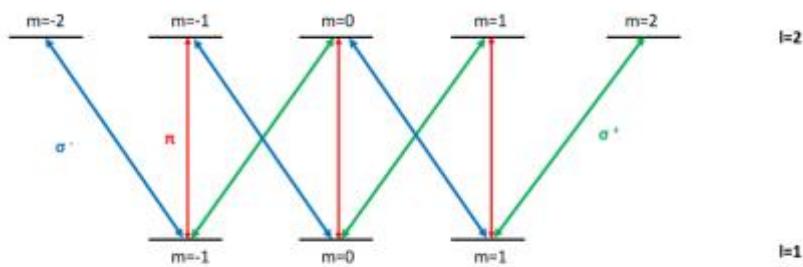
- $l_b - l_a = \pm 1$
- $\begin{cases} \sigma^- : m_b - m_a = -1 \\ \sigma^+ : m_b - m_a = +1 \\ \pi : m_b = m_a \end{cases}$

Si on considère la transition entre un niveau fondamental de moment cinétique total $J_a = 1$ et un excité $J_b = 0$ et qu'on éclaire avec des photons de polarisations π :



Une des utilités du pompage optique est de préparer un état quantique.

Règles de sélection



On voit que le modèle du photon a permis d'expliquer des phénomènes comme l'effet photoélectrique, et que ses caractéristiques donnent lieu à de nombreuses applications. Mais a-t-on des vraies preuves de leur existence ? C'est ce que nous allons voir maintenant.

3) Photons uniques

a) Réalisation d'une source propre

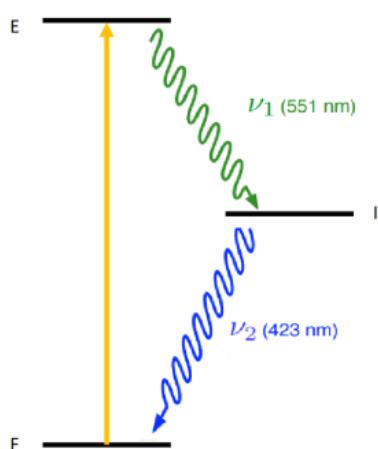
La première démonstration expérimentale d'une source pouvant émettre des impulsions lumineuses à un seul photon a été réalisée par Philippe Grangier, Alain Aspect et Gérard Roger à l'Institut d'Optique en 1986.

Cette expérience consistait à isoler l'émission de fluorescence d'un atome de calcium. Un atome de calcium initialement au repos puis excité va se désexciter en émettant successivement 2 photons de fréquence ν_1 ($\lambda_1=551$ nm) puis ν_2 ($\lambda_2=423$ nm).

On détecte le premier photon émis, on sait alors que dans un intervalle de temps T de l'ordre de 5ns, correspondant à la durée de vie de l'état intermédiaire, le deuxième photon va être émis. On peut alors isoler ce deuxième photon !

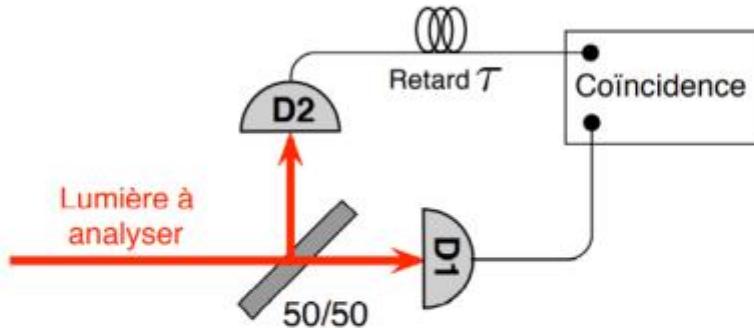
Il existe d'autres types de sources de photons uniques, comme les centres NV par exemple.

Source de photon unique



b) Anti-corrélation

On cherche à prouver que la source obtenue émet bien les photons un par un. Pour ça, un interféromètre de Hanbury Brown et Twiss a été mis en place



D1 et D2 sont des photodétecteurs.

On note :

$P_1(t)$ la probabilité qu'un photon soit détecté par D1 à l'instant t

$P_2(t + \tau)$ la probabilité qu'un photon soit détecté par D2 à l'instant $t + \tau$

$P_{1,2}(t, t + \tau)$ la probabilité qu'un photon soit détecté par D1 à l'instant t et un autre par D2 à l'instant $t + \tau$

On définit alors la fonction de corrélation $g^{(2)}(\tau) = \frac{P_{1,2}(t, t + \tau)}{P_1(t)P_2(t + \tau)}$

On note l'anticorrélation $A = g^{(2)}(0) = \frac{P_{1,2}(t, t)}{P_1(t)P_2(t)}$

On voit que si la source émet des photons un par un, $A=0$ car il est impossible de détecter un photon à la fois en D1 et en D2 au même instant t : s'il est unique il passe soit par la branche 1 soit par la branche 2 de l'interféromètre.

Pour une source classique en revanche, on peut écrire $A = g^{(2)}(0) = \frac{\langle I_1(t)I_2(t) \rangle}{\langle I_1(t) \rangle \langle I_2(t) \rangle}$. Or, d'après l'inégalité de Cauchy-Schwartz, on a $A \geq 1$.

L'équipe qui a réalisé la source de photons uniques décrites précédemment a utilisé cette source pour mesurer le coefficient d'autocorrélation. Ils ont obtenu une valeur $A = 0.18 < 1$, ce qui contredit le caractère ondulatoire de la lumière, et est considéré comme une preuve suffisante du caractère corpusculaire du rayonnement bien que A ne soit pas strictement nul.

Ainsi, le rayonnement présente un caractère corpusculaire ! Néanmoins, cela ne veut pas dire que ce qui est connu sur son aspect ondulatoire est faux, il faut prendre les deux aspects en compte. Cette dualité onde-corpuscule est mise en évidence dans des expériences d'interférences avec des photons uniques.

II Aspects ondulatoires de la matière (voir [9] à [13])

A la fin du 19ème siècle, on a deux théories bien distinctes pour décrire deux objets de la physique : la théorie de Maxwell pour l'électromagnétisme et la mécanique newtonienne pour les corps matériels. Nous avons déjà vu que certains phénomènes inexplicés dans le cadre de ces théories avaient conduit Einstein au début du 20ème siècle à proposer la théorie de la dualité onde-corpuscule de la lumière, introduisant à cette occasion la notion de photons (des corpuscules de lumière d'énergie bien déterminée). C'est une découverte fondamentale, point de départ de la théorie quantique. Mais ça ne s'est pas arrêté là. En effet, en 1912, Niels Bohr postule que les énergies des édifices atomiques et moléculaires n'adoptent que des valeurs discrètes et ceci est ensuite mis en évidence expérimentalement par Franck et Hertz dans les atomes (en 1914). Cependant, une telle quantification des énergies de la matière semblait impliquer un aspect discontinu dans les lois de la nature et ceci heurtait la sensibilité de plusieurs physiciens dont Einstein. L'origine fondamentale de la quantification restait mystérieuse. Et une des façons de la comprendre, c'est de se tourner vers une description tout à fait innovante de la matière, une description ondulatoire.

1) Comportement ondulatoire de la matière

En 1923, Louis De Broglie fait l'hypothèse que les particules matérielles, tout comme les photons peuvent avoir un comportement ondulatoire.

Avec ce postulat, on est très content pour deux raisons. On peut désormais interpréter la quantification des niveaux d'énergies des atomes en terme d'ondes stationnaires et de modes propres d'une onde confinée dans une cavité. La continuité tant désirée par Einstein est restaurée ici. De plus, on rétablit ainsi la symétrie entre onde et particule : il n'y a pas que les phénomènes qu'on pensait ondulatoires qui peuvent être vus comme corpusculaires, mais tous les phénomènes relèvent de la dualité onde-corpuscule.

Regardons les ordres de grandeur des longueurs d'onde de De Broglie associée à quelques objets courants :

- Pour montrer que les propriétés ondulatoires de la matière sont impossibles à mettre en évidence dans le domaine macroscopique, on peut prendre l'exemple de la pomme de Newton de rayon 2 cm et de masse $m = 100 \text{ g}$, qui tombe d'un arbre à une hauteur de 2 m du sol à une vitesse de $v = 6.3 \text{ m/s}$. On trouve alors une longueur d'onde de De Broglie : $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34}}{6,3 \cdot 10^{-1}} \simeq 10^{-33} \text{ m}$. Ce qui est très négligeable devant la taille de la pomme. Il n'y a donc pas de manifestation du caractère ondulatoire de la matière à cette échelle.
- En revanche, pour un électron non relativiste de masse $m_e = 9 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, et de charge $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ qu'on accélère par une différence de potentiel V en volts, on a par conservation de l'énergie,

$$E = qV = \frac{p^2}{2m_e} \text{ soit } p = \sqrt{2m_e qV}$$

donc

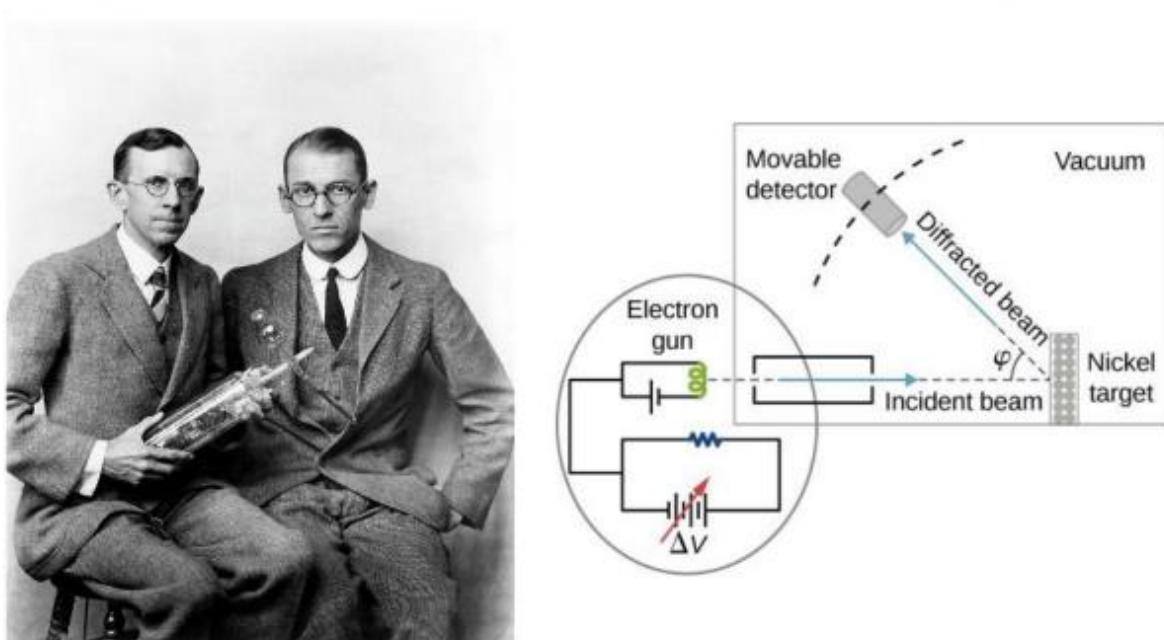
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e qV}} = \frac{1,23}{\sqrt{V}} \text{ en nm}$$

(voir Cohen p43)

Avec des différences de potentiel de quelques centaines de volts au millième de volts, on obtient cette fois des longueurs d'onde comparables à l'ordre de grandeur de la distance entre atomes d'un réseau cristallin, avec lesquels il est possible de faire de la diffraction par des rayons X ($\lambda_X \in [0,01, 5] \text{ nm}$). Ainsi, on imagine que l'on va pouvoir mettre en évidence des phénomènes de diffraction sur des cristaux ou des poudres cristallines avec des électrons pour valider l'hypothèse d'une onde.

On va s'intéresser à la diffraction des électrons :

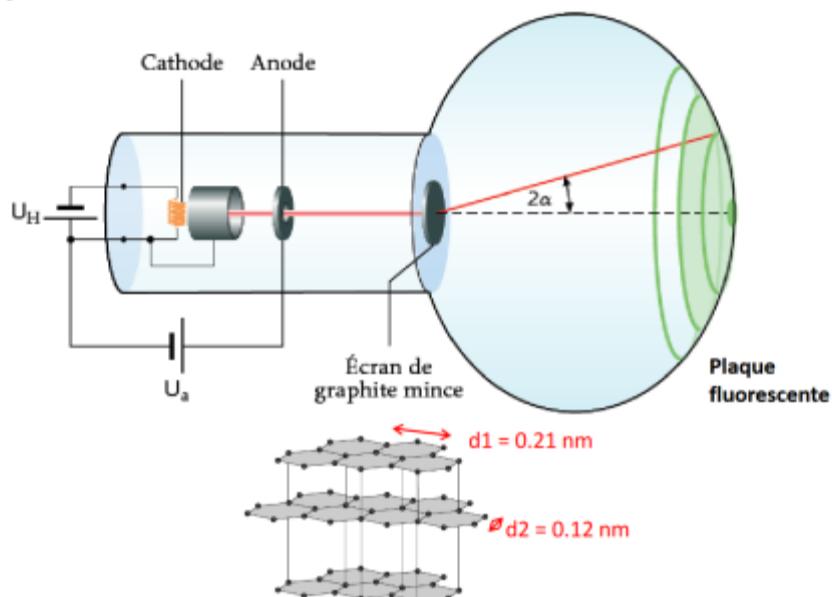
Expérience de Davisson et Germer (1927)



Davisson et Germer avec leur appareil utilisé pour la diffraction des électrons

En 1927, Davisson et Germer réussissent à mettre en évidence ce caractère ondulatoire de la matière. Leur expérience consiste à envoyer sur un cristal de nickel ($d=0.216 \text{ nm}$) un faisceau d'électrons obtenus par extraction à partir d'un filament métallique chauffé et accélérés sous une tension de 54 V. Au delà du cristal, on recevra les électrons sur un détecteur après diffusion. On ne va pas exposer ici leurs résultats simplement parce qu'on va faire comme eux.

Expérience : Tube de diffraction



On a le même type de dispositif . Des électrons sont extraits d'un filament de tungstène chauffé et accélérés ici sous une tension allant jusqu'à 6000 V (attention à ce qu'ils soient bien non relativistes quand on fait l'expérience, je n'ai pas dépassé 4000 V). Ils sont alors diffractés par une poudre de graphite (plans de graphites disposés aléatoirement) ce qui donne une figure de diffraction invariante par rotation et deux anneaux correspondants aux deux dimensions caractéristiques du graphite.

Comparaison des figures de diffraction obtenues

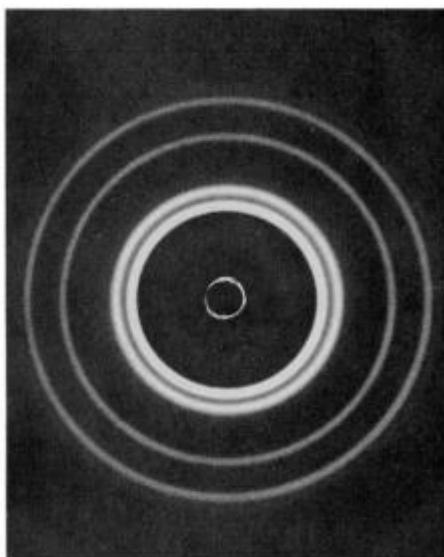


Figure de diffraction avec des rayons X sur de l'aluminium (poudre métallique)

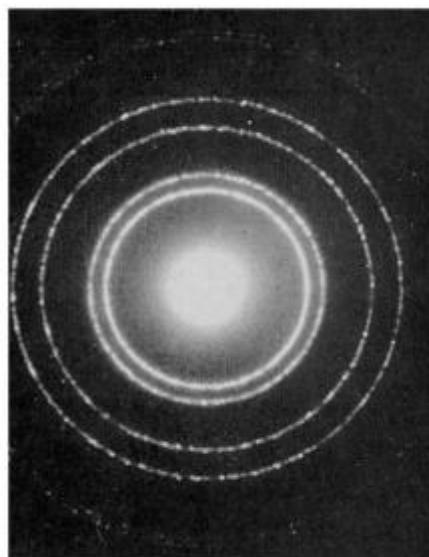


Figure de diffraction avec des électrons sur de l'aluminium (poudre métallique)

(voir Basdevant p32)

On observe une figure de diffraction, semblable à celle que l'on obtient avec des rayons X sur le même cristal. Mais cela va plus loin encore. Si on fait varier la vitesse v des électrons, la figure de diffraction change de dimension en restant identique. Pour une implusion bien choisie des électrons, on constate qu'elle se superpose exactement avec celle des rayons X de longueur d'onde λ_X . Cette impulsion vérifie la relation :

$$p_e = \frac{h}{\lambda_X}$$

c'est-à-dire la relation prédictive par Louis De Broglie. Cette dernière se voit donc confirmée par l'expérience. De plus, cette expérience peut être réalisée avec d'autres particules (on peut aller jusqu'à du carbone C_{60} fullerènes). Dans tous les cas, pour un cristal donné, les figures de diffraction obtenues sont semblables et la condition de superposabilité avec la figure issue des rayons X demeure.

Donc si l'on résume ce que l'on vient de montrer jusque là, la matière a donc un comportement ondulatoire et obéit aux relations écrites plus haut. On se demande alors si comme on en a l'habitude, il est possible d'établir une équation d'onde sur ces ondes de De Broglie

2) Équation de Schrödinger

On se restreint ici à une particule libre non relativiste. Son énergie va donc se résumer à son énergie cinétique telle que $E_c = \frac{p^2}{2m}$ (dont l'énergie potentielle est nulle). Comme il s'agit d'une particule quantique, cette dernière vérifie les équations suivantes qui consistent à décrire son comportement ondulatoire :

$$E = \hbar\omega \text{ et } \vec{p} = \hbar\vec{k}$$

Ceci nous permet d'écrire la conservation de l'énergie mécanique : $\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ce qui peut se réécrire : $\hbar\omega - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = 0$. Cette relation entre k et ω ressemble alors fortement à une relation de dispersion classique lorsque l'on étudie des phénomènes ondulatoires. C'est donc à partir de celle-ci que l'on va trouver l'équation d'onde.

On prend alors une forme d'OPPH telle que : $\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - wt)}$. (En 1926, Schrödinger cherche l'opérateur différentiel associé à la relation de dispersion qu'il applique sur une certaine fonction qu'il prend dépendante de r et de t pour ne pas avoir de tautologie du type 0=0).

On sait que : $i\frac{\partial \psi}{\partial t} \leftrightarrow w\psi$ et $\Delta\psi \leftrightarrow -k^2\psi$ avec $\Delta\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}$ en coordonnées cartésiennes, donc on trouve l'équation de Schrödinger pour une particule libre :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi$$

Le même raisonnement peut être effectué pour une particule dont le mouvement est influencé par un potentiel extérieur $V(\vec{r}, t)$, et de la même façon en rajoutant ce terme dans la conservation de l'énergie, on arrive à l'équation de Schrödinger généralisée.

Généralisation : Equation de Schrödinger

Pour une particule matérielle de masse m non relativiste d'énergie potentielle V ,

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

[]
[]
[]

[]
[]
[]

Energie
cinétique
Energie
potentielle

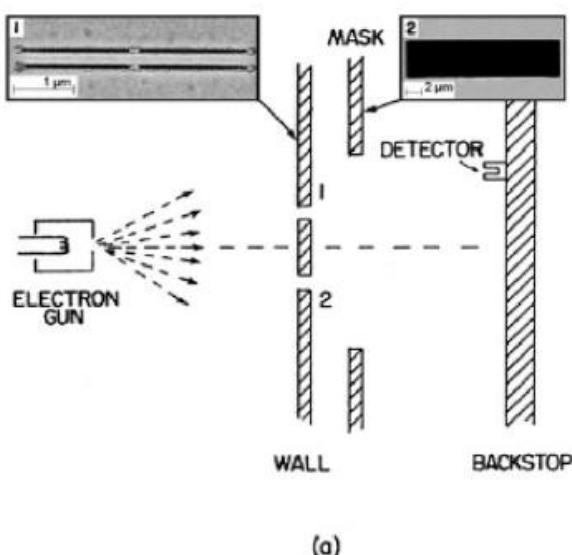
Cette équation mathématique décrit parfaitement les phénomènes. Cependant, on arrive ici face à un "problème" : qu'est ce que cette fonction introduite dans l'équation d'onde qui régit si bien le comportement des objets quantiques ?

3) Interprétation probabiliste : notion de fonction d'onde

a) Aspect probabiliste de la diffraction d'électrons

Il y a bien davantage qu'un simple phénomène ondulatoire dans l'expérience de diffraction des électrons. Comme en physique ondulatoire habituelle, on envoie sur un écran E percé de deux fentes un faisceau d'électrons de longueur d'onde λ . Que se passe-t-il si nous envoyons les électrons un par un de la même façon sur deux fentes ? Ceci est tout à fait concevable en pratique : l'électron a une charge déterminée et la proposition "un seul électron est passé" est parfaitement décidable.

Diffraction contrôlée d'électrons à double fente

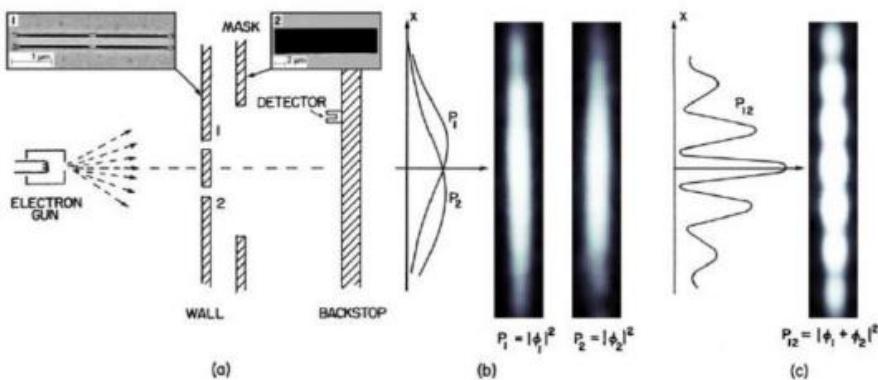


(a)

Roger Bach, Damian Pope, Sy-Hwang Liou and Herman Batelaan
Published 13 March 2013

[New Journal of Physics, Volume 15, March 2013](#)

Diffraction d'électrons contrôlée à double fente



Roger Bach, Damian Pope, Sy-Hwang Liou and Herman Batelaan
Published 13 March 2013
[New Journal of Physics, Volume 15, March 2013](#)

Tout d'abord, chaque électron est capté en un point bien précis du détecteur. L'électron ne se sépare pas en morceau : il s'agit bien d'une particule physique et ceci illustre son aspect corpusculaire. Le phénomène n'est donc pas purement ondulatoire puisqu'une onde aurait empli tout l'espace. Toutefois, le point d'impact est aléatoire : différents électrons indépendants préparés dans les mêmes conditions ont des impacts différents. Si on prépare les N électrons dans le même état, alors les N résultats de mesure de la position z suivent la probabilité : $P(z) = I(z)_{\lambda_X=\frac{h}{p}}$
 ⇒ le phénomène est de nature fondamentalement probabiliste. Un grand nombre d'électrons se répartit sur le détecteur pour donner une figure d'interférences, de la même forme que celle que l'on obtiendrait avec des rayons X de longueur d'onde égale à la longueur d'onde de de Broglie des électrons. Born a proposé cette interprétation probabiliste en 1926.

Cette vision des électrons comme d'un phénomène aléatoire à petit nombre d'événements (de chocs), puis d'une réalisation à grand nombre d'événements nous fait penser que nous sommes ici en présence d'un phénomène de nature fondamentalement probabiliste. Mais attention cet aléatoire est différent d'un aléatoire classique, puisque si l'on bouche une des fentes, on obtient une distribution centrée sur une des fentes. Classiquement, le résultat obtenu en ouvrant les deux trous devrait être la somme des deux distributions. Il n'en est rien.

On peut donc en tirer deux conclusions fondamentales :

- 1) Les électrons n'ont plus de trajectoire au sens classique : observant les interférences, nous ne pouvons pas dire par où les électrons sont passés. On peut même imaginer que c'est par les deux trous à la fois. Ainsi, en mécanique quantique, la notion de trajectoire s'effondre. A la notion classique de trajectoire, succession de divers états du corpuscule classique au cours du temps, doit être substitué la notion de propagation de l'onde associée à la particule.
- 2) Si l'on ne mesure pas par quel trou passent les électrons, ceux-ci sont capables d'interférer après cette mesure, ils ne le sont plus. Ils ont été dérangés par la mesure. En physique quantique, une mesure perturbe le système. La distribution que l'on a en sortie dépend de la mesure (liée au processus de détection).

Comparaison avec l'électromagnétisme

	Electromagnétisme	Mécanique quantique
Grandeur accessible lors de la mesure (interférences)	Eclairement $\epsilon = s_1 + s_2 ^2$	Probabilité de présence $P = \psi_1 + \psi_2 ^2$
Amplitude du champ considéré	Vibration scalaire lumineuse $s(\vec{r}, t)$	Amplitude de probabilité de présence $\psi(\vec{r}, t)$

b) Fonction d'onde

La description d'une particule de masse m à t se fait par l'intermédiaire d'une fonction d'onde complexe $\psi(\vec{r}, t)$ dont l'interprétation physique est telle que la probabilité de trouver la particule à l'instant t dans le volume $d^3\vec{r}$ entourant le point \vec{r} est : $dP(\vec{r}) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r}$ où $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ est la densité de probabilité de présence en \vec{r} . $\psi(\vec{r}, t)$ est l'amplitude de probabilité de présence (la description quantique exige de remplacer six variables \vec{r} et \vec{p} par un champ scalaire $\psi(\vec{r}, t)$ lié au processus de détection).

Conséquences :

- 1) La probabilité totale de trouver la particule en n'importe quel point de l'espace est : $\int_{R^3} d^3P = 1$
soit $\int_{R^3} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = 1$. $\psi(\vec{r}, t)$ doit donc être de carré sommable (normalisable)
- 2) La dimension de ψ est alors donnée par $[\psi] = L^{-3/2}$

Cependant, si on regarde l'onde sur laquelle on avait abouti plus haut, $\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$, on a que $|\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi_0|^2$ uniforme dans tout l'espace. Cette onde plane monochromatique ne peut pas représenter une particule car elle n'est pas normalisable.

4) Paquet d'ondes libres

a) Définition

Si on revient à l'équation de Schrödinger, on voit que cette dernière est linéaire.

Principe de superposition

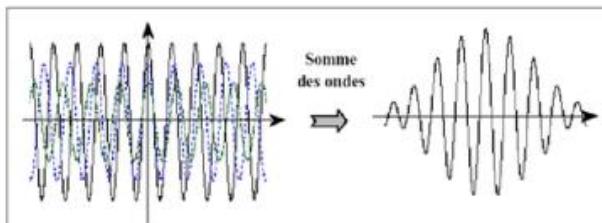
Équation de Schrödinger linéaire :

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

Principe de superposition :

Toute superposition linéaire de fonction d'onde solutions de l'équation de Schrödinger est une fonction d'onde solution de l'équation

Paquet d'ondes



On en déduit donc de la même façon que dans le cours sur les ondes, qu'il faut considérer un paquet d'onde tel que $\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int g(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} d^3\vec{k}$ solution de l'équation de Schrödinger avec $g(\vec{k})$ un coefficient éventuellement complexe qui représente pour chaque \vec{k} le poids de sa composante.

A une dimension, on peut écrire : $\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int g(k) e^{ikx - \omega t} dk$

(voir Cohen p23)

b) Évolution temporelle

On regarde la propagation libre de ce paquet d'onde. On déroule les résultats par analogie avec le cours sur la physique des ondes

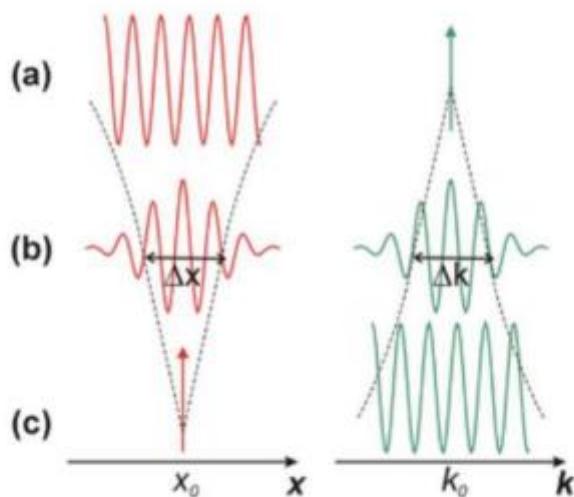
- Relation de dispersion de l'onde de De Broglie : $\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ donc $w = \frac{\hbar k^2}{2m}$
- Vitesse de phase : $v_\phi = \frac{w}{k} = \frac{w}{\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar^2}}} = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2m}}$ où v_ϕ dépend de ω donc le milieu est dispersif.
Les différentes composantes se propagent à des vitesses de phases différentes. Il y a un élargissement du paquet d'onde au cours de la propagation.
- Vitesse de groupe (vitesse de propagation de l'enveloppe de ce paquet d'onde) : on prend une composante $|g(k)|^2$ très piquée dans l'espace des k autour de k_o (de largeur $\Delta k \ll k_o$)
 $v_g = (\frac{dw}{dk})_{k_o}$. Ainsi, $\frac{2\hbar dk}{2m} = dw$ ainsi, $v_g = \frac{k_o}{m}$ avec $\overrightarrow{p_{moy}} = \hbar \vec{k}_o$
Donc, $v_g = \frac{\overrightarrow{p_{moy}}}{m}$. On retrouve la vitesse classique de la particule, ce qui lie donc la mécanique classique et la mécanique quantique.

c) Relation d'incertitude/d'indétermination d'Heisenberg

Valeur moyenne des résultats : $\langle x \rangle = \int x |\psi(\vec{r}, t)|^2 dx$

Ecart type : $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$

Relations d'indétermination de Heisenberg



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

D'après les propriétés de construction du paquet d'onde, on obtient l'inégalité suivante :

$$\Delta x \Delta k \geq \frac{1}{2} \text{ soit } \Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

L'indétermination que l'on a sur la position de la particule et celle sur sa quantité de mouvement ne peuvent pas être arbitrairement aussi petites que l'on veut. Il y a une limitation intrinsèque à la précision que l'on peut avoir sur la position et l'impulsion d'une particule et qui ne dépend pas de l'appareil de mesure utilisé. Cette limitation est due à la valeur non nulle de \hbar et n'a pas d'équivalent en mécanique classique.

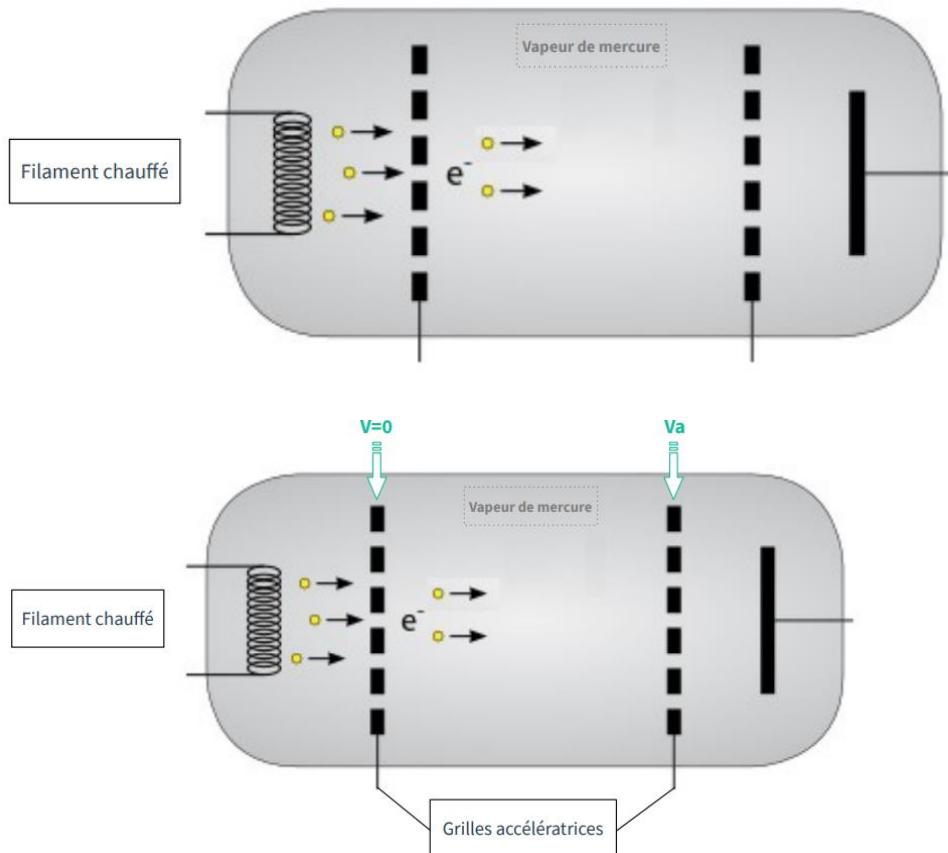
Applications (voir Cohen p46, B1) :

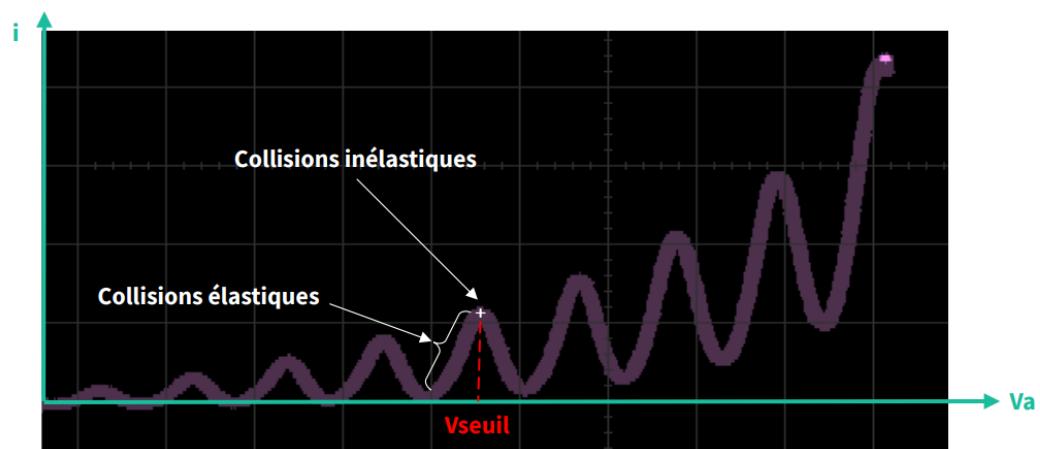
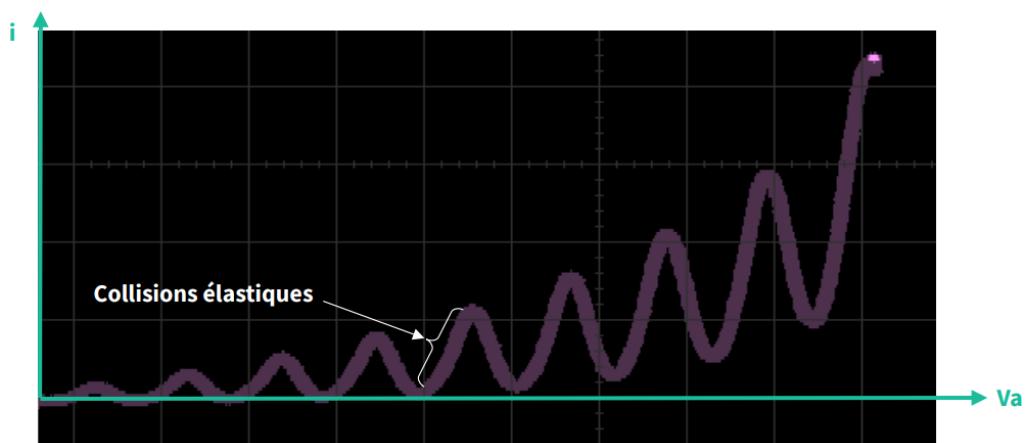
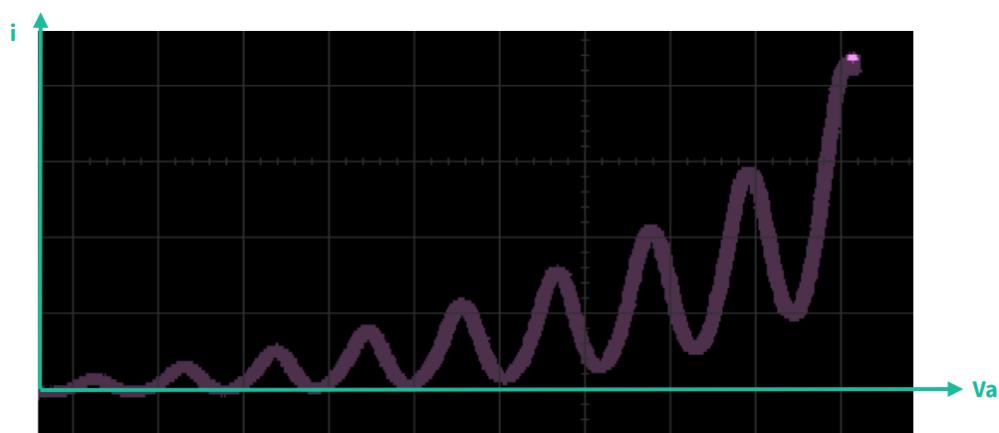
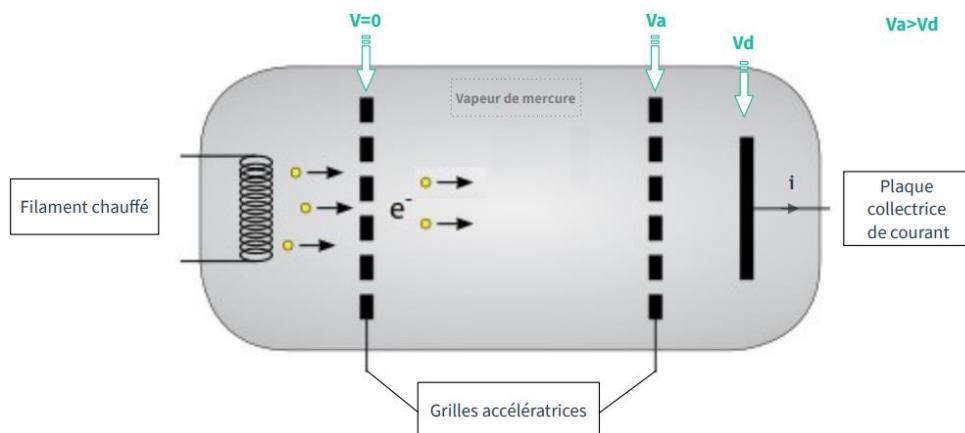
- Onde plane de De Broglie $\psi(\vec{r}, t) = Ae^{i(wt - \vec{k} \cdot \vec{r})}$ où \vec{k} est parfaitement connu et $\Delta p = 0$. La fonction d'onde a une extension infinie et la particule a une probabilité de présence égale à $|A|^2$ partout dans l'espace soit $\Delta x = +\infty$!
- Pomme de Newton : $p = 100 \cdot 10^{-3} * 6.3 = 0.63 \text{ kg.m/s}$. On a $\Delta x \simeq 1 \text{ mm}$ et $\Delta p \geq \frac{\hbar}{\Delta x} = 10^{-31} \text{ kg.m/s}$ ce qui n'est donc pas gênant.

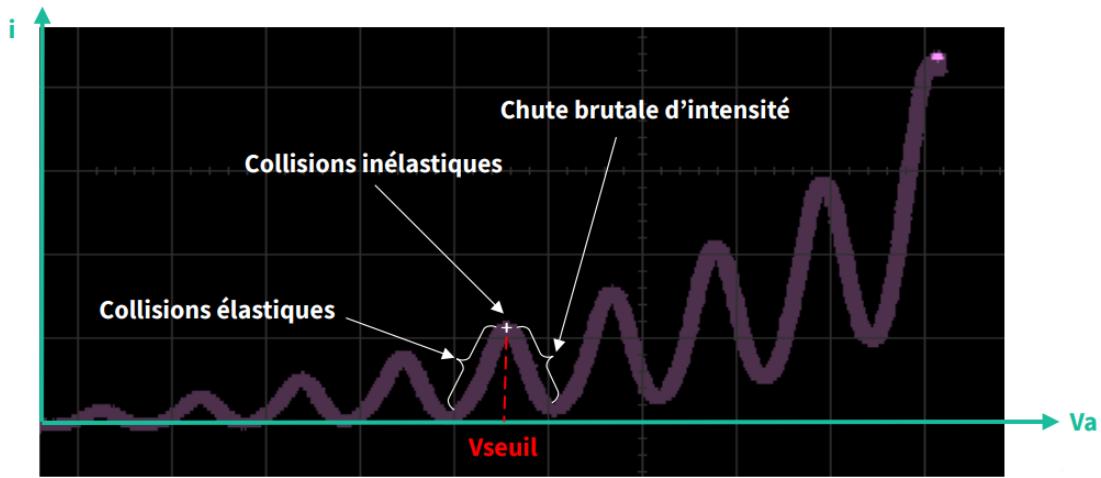
La mécanique quantique semble être reliée essentiellement à des phénomènes peu intuitifs qui échappent à notre perception quotidienne. Il est important néanmoins de rappeler que cette théorie est née au début du 20^e siècle, et qu'elle a jusqu'à présent passé avec succès la totalité des tests expérimentaux imaginés par les physiciens. Cela en fait l'une des théories les plus vérifiées de nos jours. Dans les faits, la mécanique quantique est bien ancrée dans notre quotidien : on considère que ces applications prennent part à 30% du PIB des États-Unis.

III Confinement d'une particule (voir [1], [2], [10])

Il existe un lien fort entre confinement spatial d'une particule et quantification de ses énergies accessibles. Les enjeux du début du XXe siècle sont de décrire la matière au niveau atomique. De nombreuses expériences rapportent des résultats surprenants et décrivant un phénomène singulier : la quantification de l'énergie : l'énergie d'un atome ou d'une molécule ne peut prendre qu'une de ces valeurs quantifiées, il s'agit d'un résultat pour le moins singulier (voir expérience de Franck et Hertz, en 1914). A cette époque, le modèle de Bohr existe mais la quantification de l'énergie n'est qu'un postulat : on va essayer de voir d'où ça sort dans cette leçon.







1) Effets du confinement sur une particule

a) Définitions

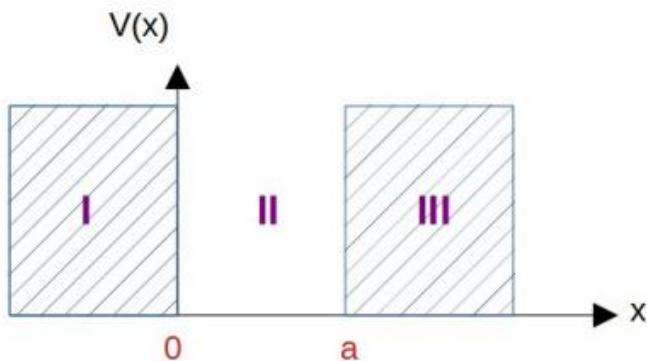
Une particule est dite confinée lorsqu'elle est contrainte de rester dans une région restreinte de l'espace, sous l'effet d'une force ou d'un potentiel (particule dans une boîte).

L'équation de Schrödinger s'écrit : $H\psi = E\psi$ avec $H = \frac{p^2}{2m} + V$, V traduit le confinement de la particule. On suppose qu'il est stationnaire.

Si on considère un électron confiné dans cette salle, il y a peu de chance pour que de quelconques effets quantiques apparaissent. Il faut préciser un peu : on calcule la longueur d'onde de de Broglie d'un électron libre à température ambiante : $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg, $v = 10^5$ m.s⁻¹ donc $\lambda_{dB} = 7$ nm. Par conséquent il faudra que V ait des variations sur des distances nanométriques.

b) Modèle du puits carré infini

Première modélisation : parois qui confinent parfaitement la particule (fictif)



Avec ce modèle on peut directement écrire que dans I et III : $\Psi(x) = 0$ car il faudrait une énergie infinie pour faire sortir la particule de la zone, ce qui est impossible.

On écrit l'équation de Schrödinger dans II :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = E\Psi \text{ soit } \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + k^2 \Psi = 0 \text{ où } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

On résout et on obtient : $\Psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx)$

Ψ doit être continue donc les conditions aux limites s'écrivent : $\Psi(0) = 0$ et $\Psi(a) = 0$.

On trouve ainsi $A = 0$ et $k_n = \frac{n\pi}{a}$ avec n un entier naturel non nul (sinon on aurait Ψ nulle partout).

On trouve donc finalement :

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} = n^2 E_1$$

Remarque : l'énergie est quantifiée ! E_1 est non nulle (contre-intuitif : ex d'une bille dans un verre, son énergie minimale est nulle).

Avec un électron à température ambiante et a de l'ordre du nm on trouve $E_1 = 400\text{meV}$ (énergie dans l'IR).

On peut aussi calculer les fonctions d'ondes associées : $\psi_n(x) = B \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$

La condition de normalisation donne : $B = \sqrt{\frac{2}{a}}$

Finalement : $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$

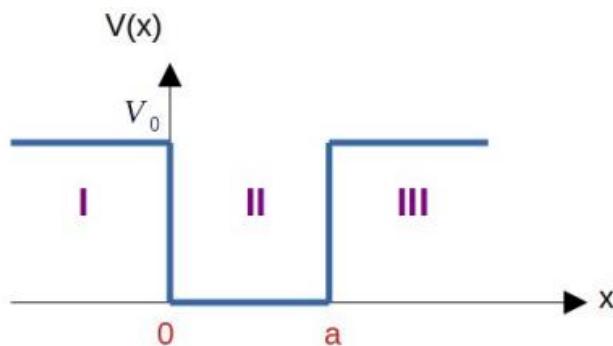
Animation : tracé des niveaux d'énergies et fonctions d'ondes associés. On remarque que Ψ s'annule en certains points : là encore contre-intuitif (retour sur l'exemple de la bille dans un verre : si on lui donne une vitesse, elle va rebondir sur les parois mais aura toutes les positions accessibles). On remarque aussi que les énergies se rapprochent quand la largeur a du puits augmente : c'est cohérent. Si le puits est grand devant λ_{dB} , on a plus quantification.

(voir [14])

Il s'agit d'un exemple fictif mais qui permet de faire émerger du confinement la quantification de l'énergie. Intéressons-nous maintenant à une modélisation plus réaliste.

2) Le confinement en pratique

a) Modèle du puits carré fini



On considère dans un premier temps $E < V_0$:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + (E - V_0)\Psi = 0 \text{ dans I et III} \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + E\Psi = 0 \text{ dans II} \end{cases}$$

On écrit les conditions aux limites : cette fois ce sont Ψ et Ψ' qui sont continues donc :

$$\begin{cases} \Psi \text{ continue en } \pm \frac{a}{2} \\ \Psi' \text{ continue en } \pm \frac{a}{2} \end{cases}$$

Expression des fonctions d'ondes :

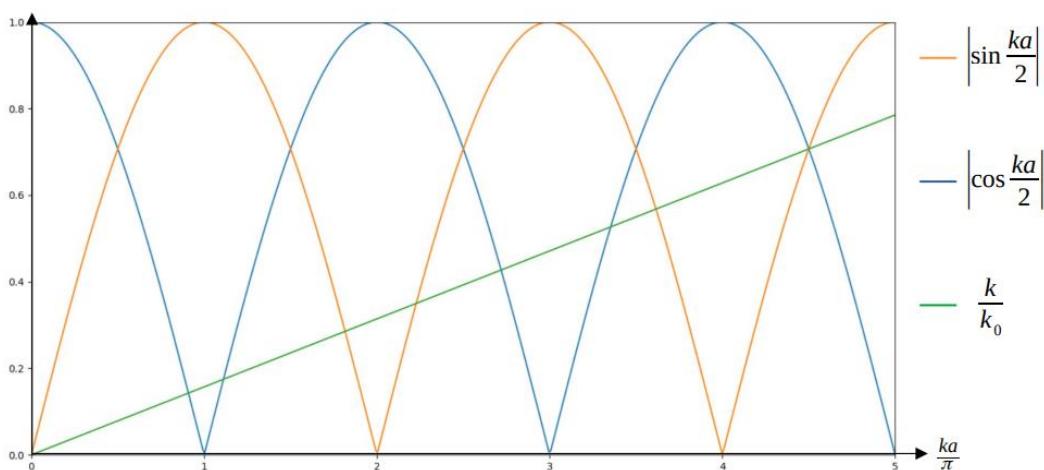
$$\begin{cases} \Psi_I = A e^{qx} \\ \Psi_{II} = B \cos(kx) + C \sin(kx) \\ \Psi_{III} = D e^{-qx} \end{cases}$$

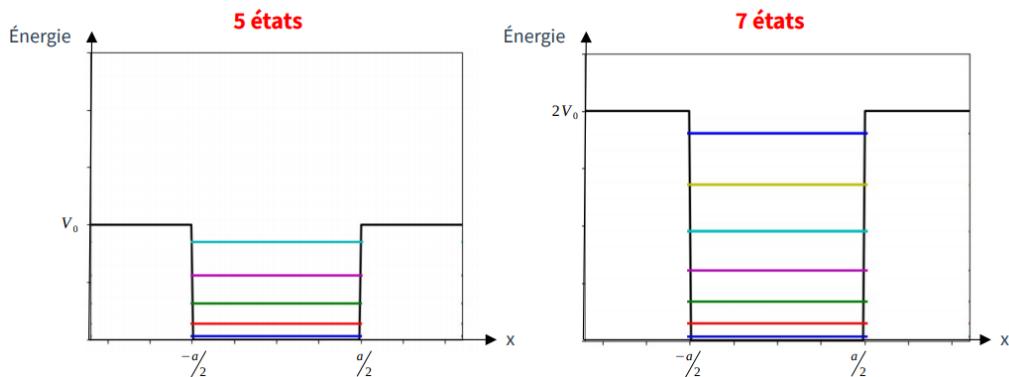
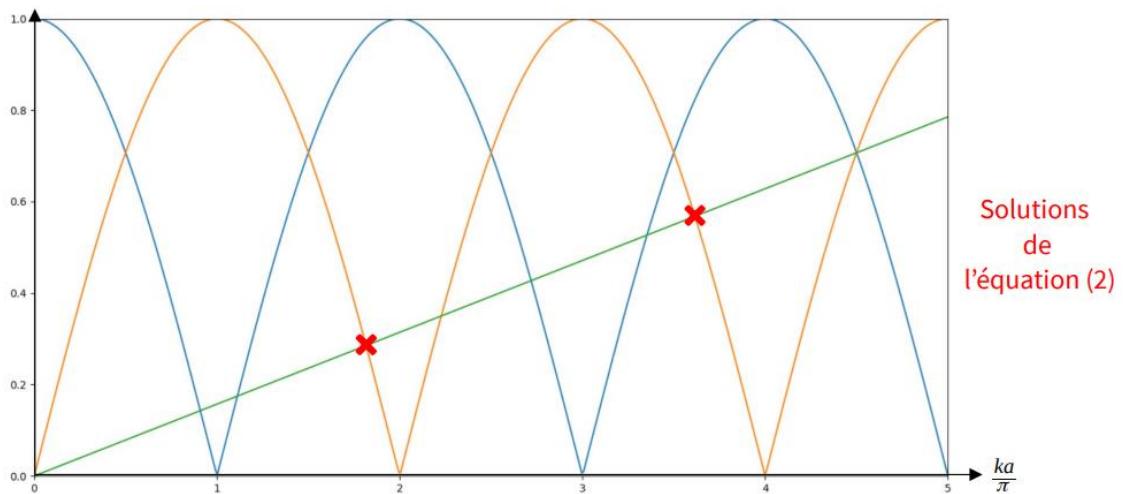
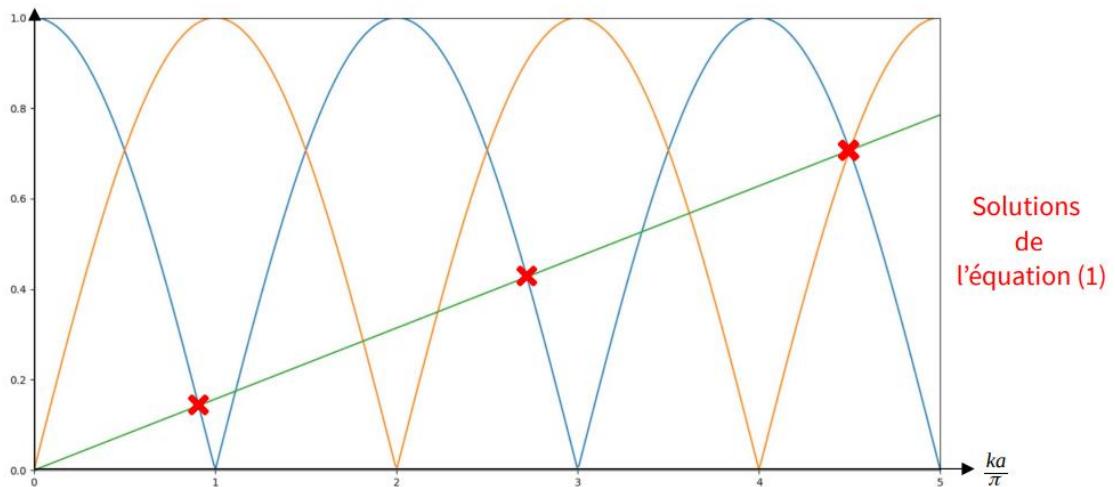
$$\text{avec } q = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar} \quad \text{et} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Équations transcendantes :

$$\begin{cases} \left| \cos \frac{ka}{2} \right| = \frac{k}{k_0} \quad \text{et} \quad \tan \frac{ka}{2} > 0 & (1) \\ \left| \sin \frac{ka}{2} \right| = \frac{k}{k_0} \quad \text{et} \quad \tan \frac{ka}{2} < 0 & (2) \end{cases}$$

$$\text{où } k_0 = \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar}$$





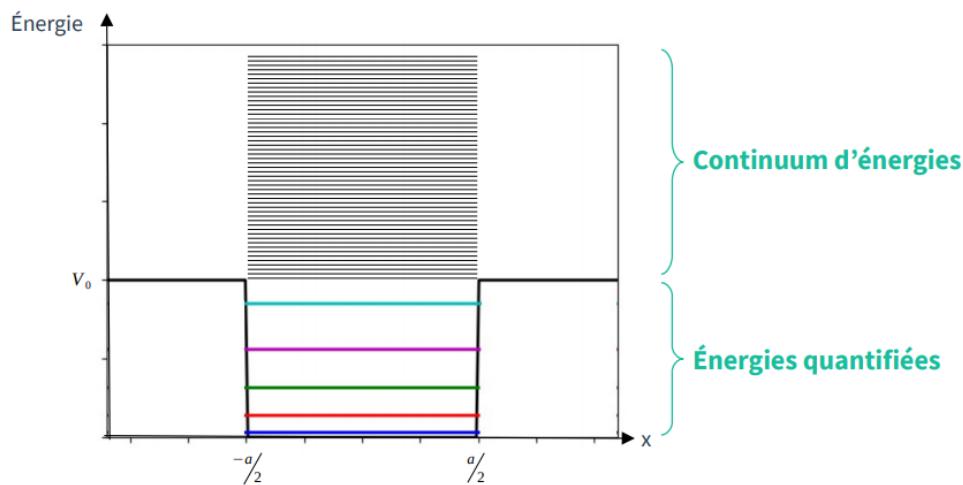
Pour $E < V_0$:

- L'énergie est de nouveau quantifiée (ouf !)
- Le nombre d'états liés augmente avec V_0

$$V_0 < V_{lim} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

- En particulier pour , on a uniquement un état lié

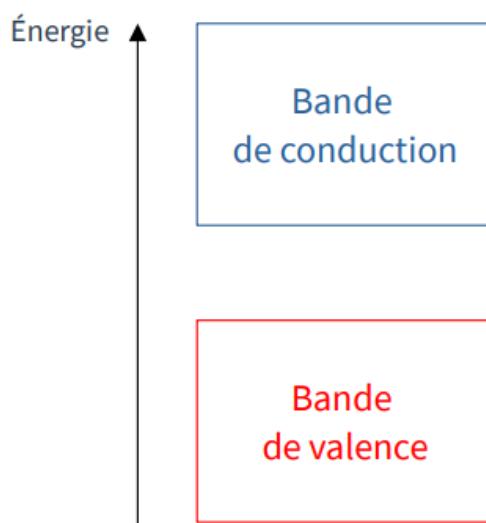
On considère maintenant que $E > V_0$: cette fois l'énergie n'est pas quantifiée, on parle d'états de diffusion.



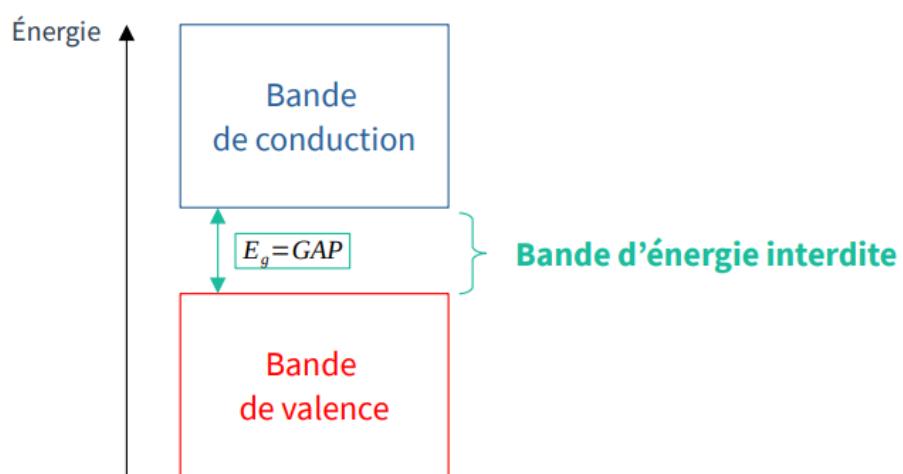
b) Réalisation d'un puits carré

Pour réaliser un puits carré on utilise des matériaux semi-conducteurs :

Qu'est ce qu'un semi-conducteur ?

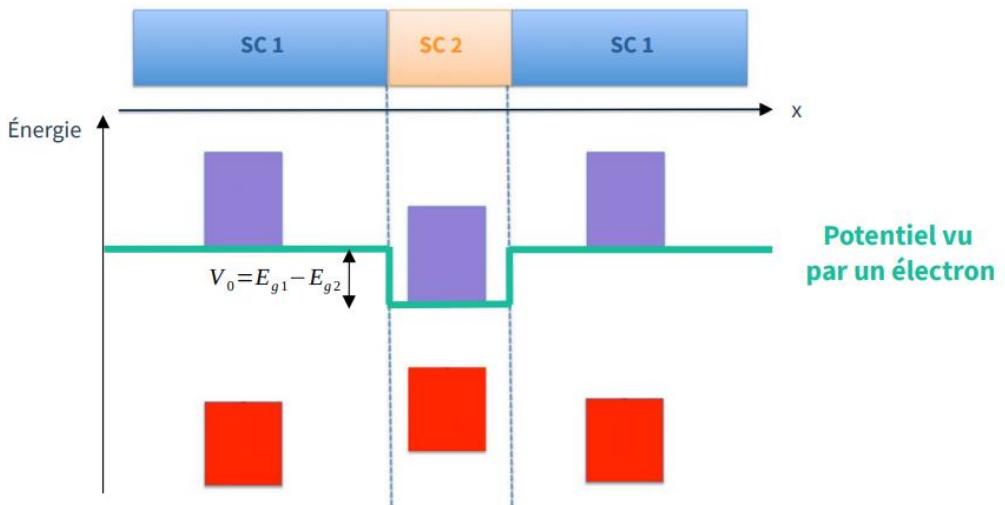
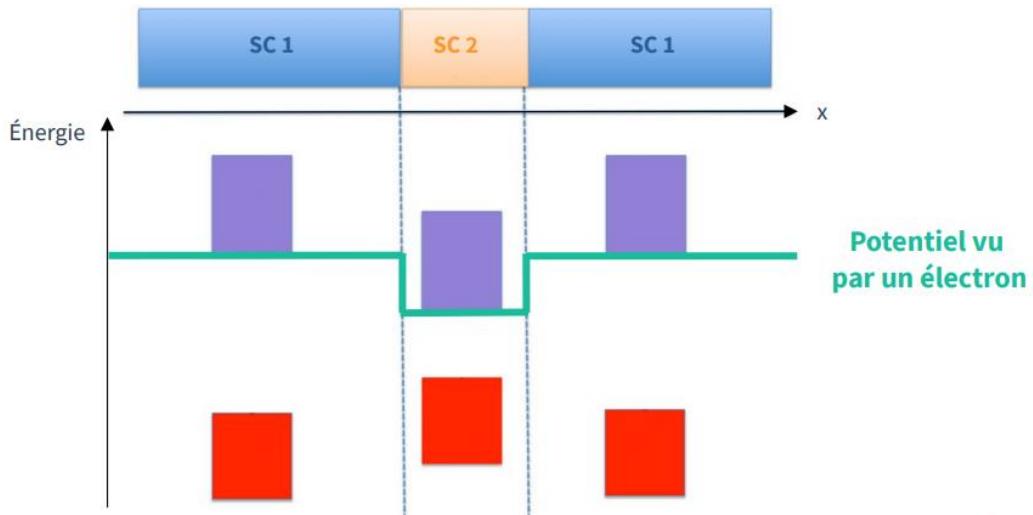
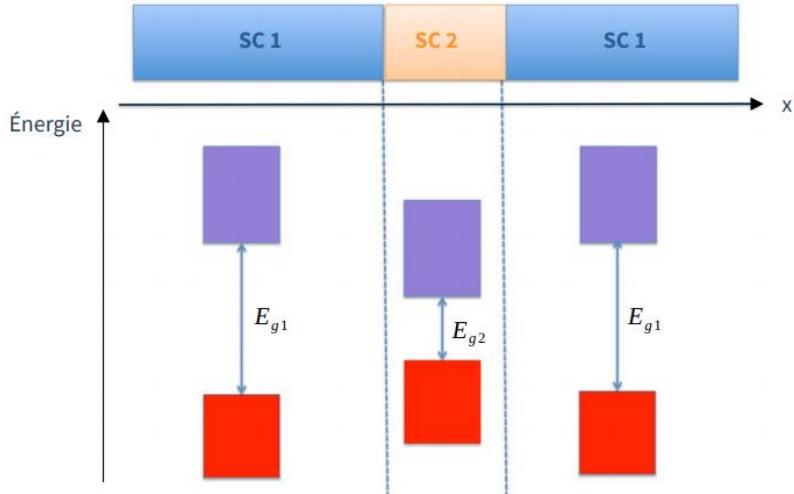


Qu'est ce qu'un semi-conducteur ?





avec $E_{g1} > E_{g2}$



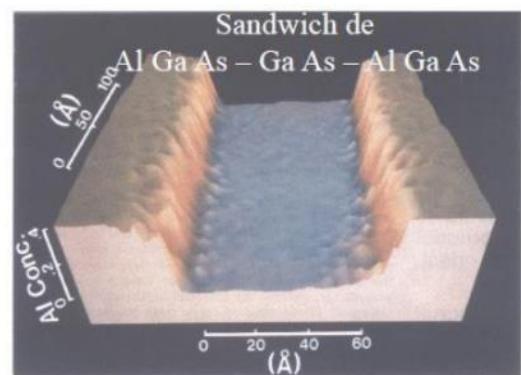
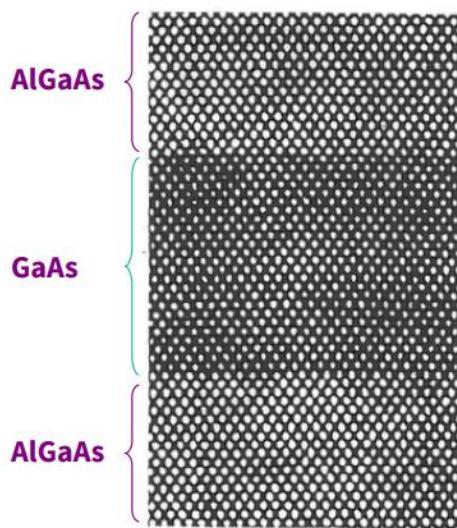
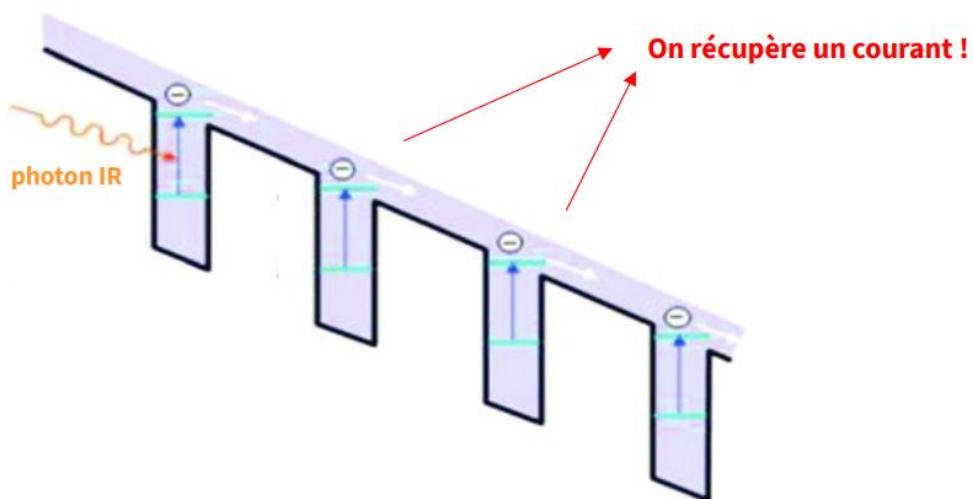
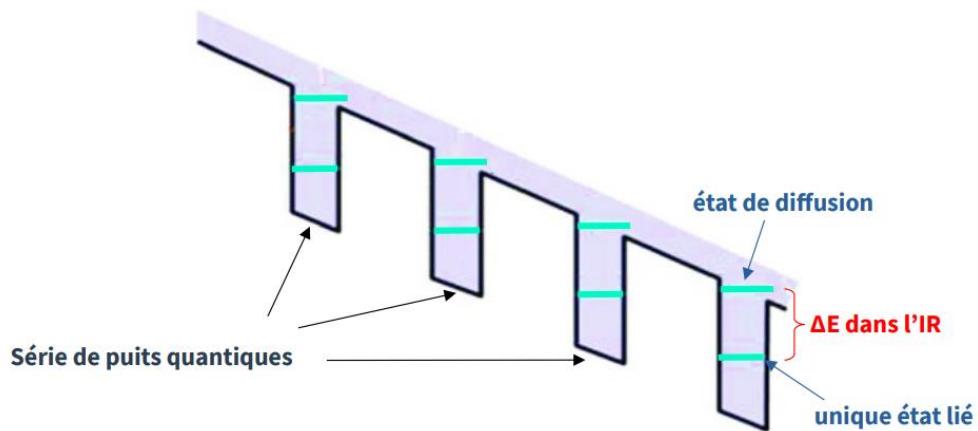


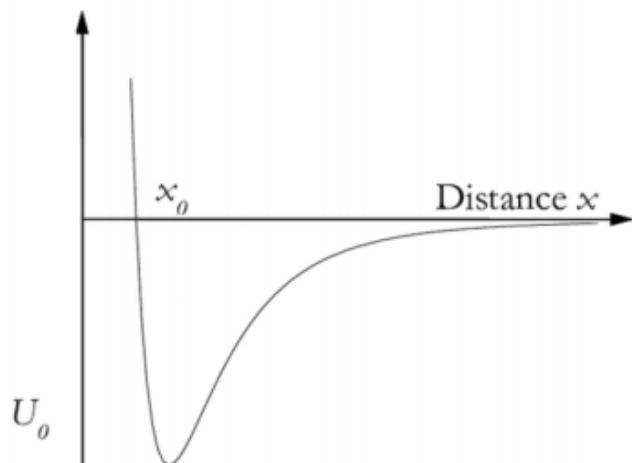
Image du potentiel vu par l'électron

c) Application au détecteur infrarouge

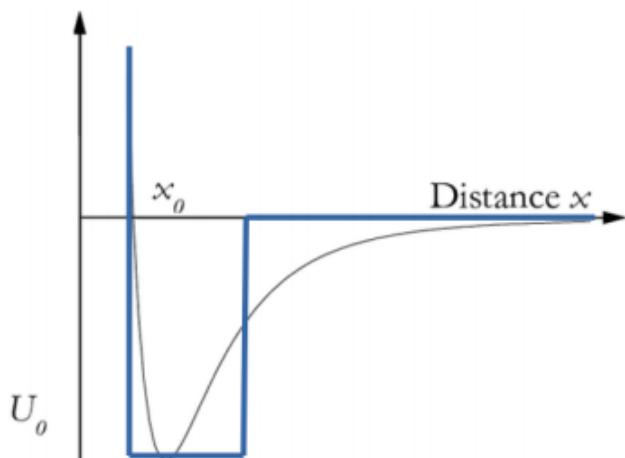


d) Retour sur l'expérience de Franck et Hertz

On sait que pour l'atome d'hydrogène, le potentiel auquel est soumis l'électron ressemble à ça :

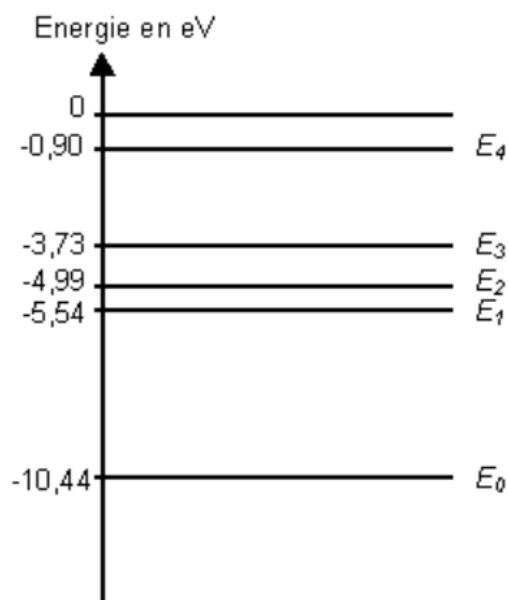


On peut l'approcher par :

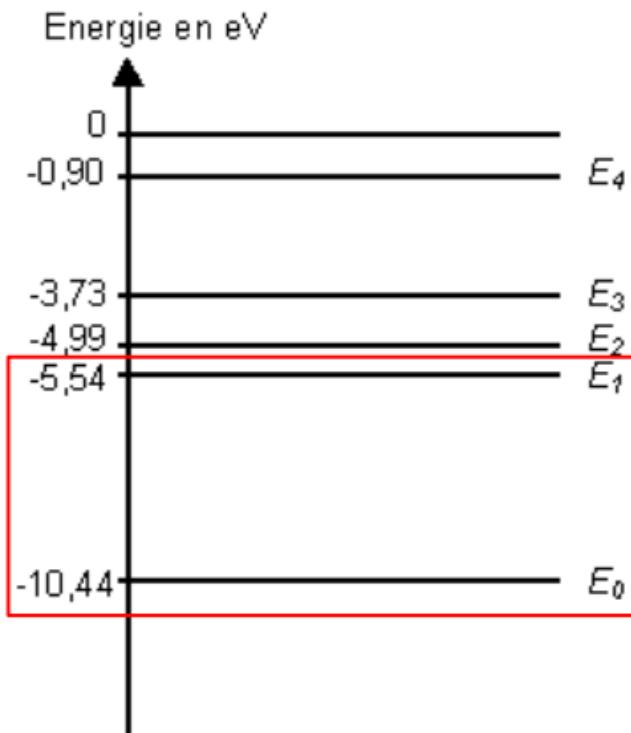


En appliquant les résultats précédents on montre que les énergies au sein des atomes sont quantifiées.

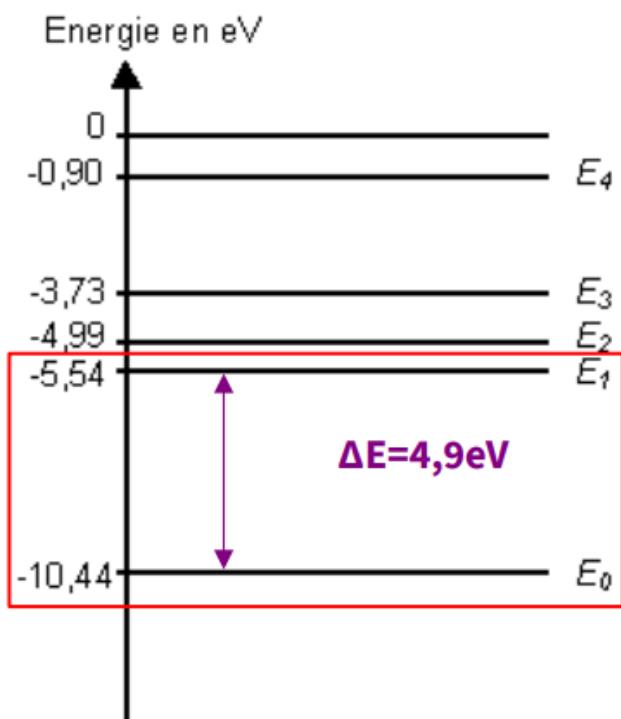
Spectre simplifié du mercure



Spectre simplifié du mercure



Spectre simplifié du mercure

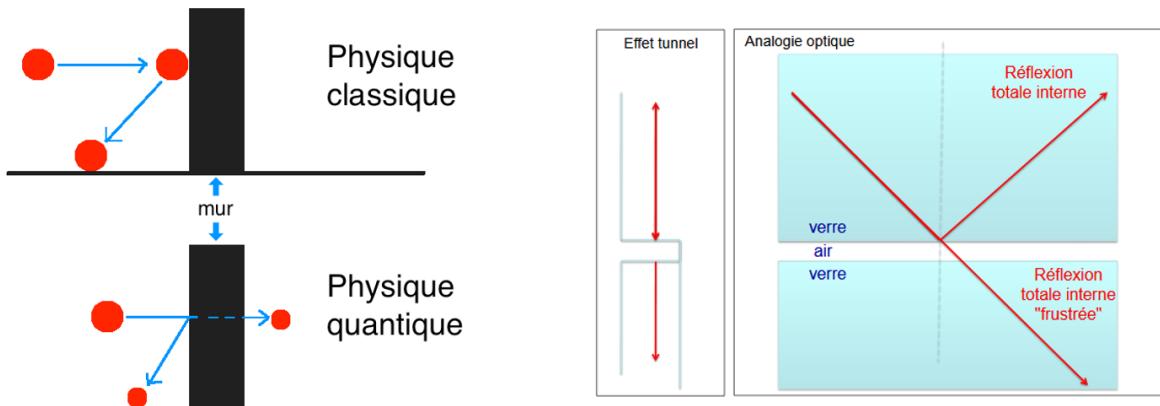


On a réussi à montrer le lien entre confinement et quantification de l'énergie. Notons qu'il est possible de confiner plus de dimensions : 2D : nanofils, 3D : boîtes quantiques (quantum dots).

IV Effet tunnel (voir [1], [10], [15], [16], [17], [18])

L'effet tunnel est un phénomène découvert au début du XXe siècle avec l'avènement de la mécanique quantique. Il est responsable de nombreux phénomènes physiques comme la radioactivité alpha, la fusion nucléaire, la liaison chimique, l'inversion de la molécule d'ammoniac, etc... Il a également de nombreuses applications (microscope à effet tunnel, MASER, jonction entre deux supraconducteurs).

L'effet tunnel intervient lorsqu'on envoie une particule sur une barrière de potentiel avec une énergie E plus petite que la hauteur de la barrière de potentiel. En mécanique newtonienne, la particule ne peut pas accéder aux zones où $V(x) > E$ puisque $E = E_c + V(x)$ avec $E_c > 0$. En mécanique quantique, la particule possède une probabilité non nulle de traverser la barrière. Notons qu'il existe un domaine de la physique classique où une sorte d'effet tunnel est possible, c'est la physique ondulatoire. En effet, en accolant deux prismes et en envoyant un rayon lumineux avec un angle d'incidence plus grand que l'angle de réflexion totale, on observe tout de même un rayon lumineux en sortie du deuxième prisme. L'optique géométrique ne prévoit pas cet effet mais l'électromagnétisme prédit l'existence d'une onde évanescante entre les deux prismes, qui a une amplitude suffisante pour pouvoir atteindre le second prisme. L'onde se propage alors dans le second prisme. On va retrouver ce même type de phénomène, en particulier l'existence d'ondes évanescentes sous la barrière, où $E < V_0$.



L'effet tunnel n'est pas compréhensible à l'aide de la mécanique classique mais l'est parfaitement grâce à la physique ondulatoire

1) Barrière de potentiel en mécanique quantique

En mécanique quantique, l'état d'une particule est décrit par sa fonction d'onde $\psi(x, t)$. Son évolution est donnée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Lorsque le potentiel est indépendant du temps, on peut séparer les variables et on obtient alors un état stationnaire qui s'écrit :

$$\psi(x, t) = \phi(x) \exp(-i \frac{E}{\hbar} t)$$

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

On résout cette équation dans les trois zones avec V constant par morceaux. On voit que selon le signe de E-V(x), on aura soit des solutions exponentielles complexes si E > V, soit des solutions exponentielles réelles si E < V. On en déduit directement les 3 solutions :

$$\begin{cases} \phi_1(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} \\ \phi_2(x) = A_2 e^{qx} + B_2 e^{-qx} \\ \phi_3(x) = A_3 e^{ikx} + B_3 e^{-ikx} \end{cases}$$

Interprétons maintenant les solutions obtenues. Si on regarde la solution dans la zone 1, la fonction d'onde totale prenant en compte l'aspect temporel s'écrit :

$$\psi_1(x, t) = A_1 \exp(-i(\frac{E}{\hbar}t - kx)) + B_1 \exp(-i(\frac{E}{\hbar}t + kx))$$

On interprète donc facilement le terme en A_1 comme une OPPH se propageant dans le sens des x croissants (c'est l'onde incidente), alors que B_1 représente une OPPH se propageant dans le sens des x décroissants (c'est l'onde transmise). La solution dans la zone 2 a une forme différente. En effet, elle ne présente pas de terme de propagation, c'est une onde évanescante. La solution dans la zone 3 est similaire à celle dans la zone 1. On remarque que la résolution de l'équation fait apparaître une onde se déplaçant dans la zone 3 vers les x décroissants. Or il n'y a pas d'onde venant de la droite puisque le potentiel est nul sur toute la zone 3 donc cette onde n'a pas d'existence physique, on prendra donc par la suite $B_3 = 0$.

2) Coefficient de transmission

On peut réécrire l'équation de Schrödinger dépendante du temps sous la forme d'une équation de conservation :

On peut réécrire l'équation de Schrödinger dépendante du temps sous la forme d'une équation de conservation

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0$$

avec

$$\rho = |\psi|^2$$

la densité de probabilité de présence de ψ et

$$J = i \frac{\hbar}{2m} (\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - c.c)$$

le courant de probabilité de ψ . On peut calculer ψ pour l'onde incidente, l'onde réfléchie et l'onde transmise et on obtient :

$$\begin{cases} J_i = \frac{\hbar k}{m} |A_1|^2 \\ J_r = \frac{\hbar k}{m} |B_1|^2 \\ J_t = \frac{\hbar k}{m} |A_3|^2 \end{cases}$$

On peut alors définir le coefficient de transmission et le coefficient de réflexion T et R :

$$\begin{aligned} R &= \frac{J_r}{J_i} = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2} \\ T &= \frac{J_t}{J_i} = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} \end{aligned}$$

Enfin, pour calculer T, il nous faut déterminer les constantes apparaissant dans les expressions de ψ . Pour cela, on utilise la propriété suivante : ψ et ψ' sont continues au voisinage d'une discontinuité finie du potentiel, ce qui est le cas ici. On obtient alors les relations suivantes :

$$\begin{cases} A_1 + B_1 &= A_2 + B_2 \\ ik(A_1 - B_1) &= q(A_2 - B_2) \\ A_2 e^{qa} + B_2 e^{-qa} &= A_3 e^{ika} \\ q(A_2 e^{qa} - B_2 e^{-qa}) &= ikA_3 e^{ika} \end{cases}$$

A_1 est une caractéristique de l'onde incidente, ce n'est pas une inconnue, ce qui nous intéresse c'est le rapport $\frac{|A_3|^2}{|A_1|^2}$. On peut donc prendre $A_1 = 1$. On a alors un système de quatre équations à quatre inconnues, qu'il est possible de résoudre. On obtient après quelques lignes de calculs :

$$T = \frac{1}{1 + \frac{V_o^2}{4E(V_o - E)} \operatorname{sh}^2(qa)}$$

On peut regarder cette expression dans l'approximation de la barrière épaisse : $qa \gg 1$ implique que $\operatorname{sh}^2(qa) \approx \frac{e^{2qa}}{4} \gg 1$. Le terme en facteur devant l'exponentielle est toujours plus grand que $\frac{1}{4}$ (on peut étudier la fonction $x(1-x)$ avec $x = E/V_o < 1$ (maximum pour $x = 0,5$ et vaut 0,25)). On peut négliger le 1 au dénominateur et on obtient :

$$T = 16 \frac{E(V_o - E)}{E^2} e^{-2qa}$$

Le préfacteur de l'exponentielle est toujours plus petit que 4. On va être amené à travailler avec $\ln(T)$ par la suite, on voit que le préfacteur va être négligeable devant qa . On oublie donc ce préfacteur et obtient finalement une expression très simple du facteur de transmission :

$$T = e^{-2qa}$$

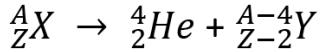
On a réussi à calculer T dans le cas d'une barrière rectangulaire. Or, en pratique les barrières sont rarement rectangulaires. Nous allons voir comment calculer le coefficient de transmission lorsque le potentiel est plus compliqué.

3) Radioactivité alpha

a) Présentation

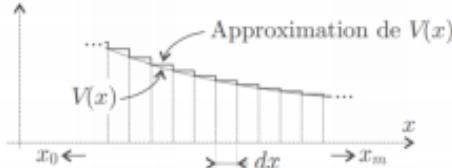
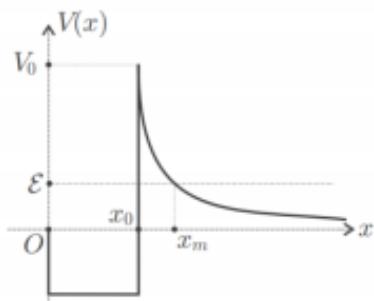
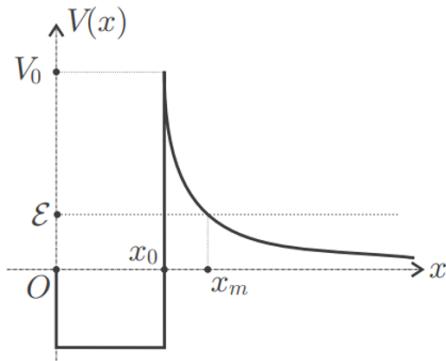
La radioactivité α consiste en l'émission d'un noyau d'hélium et d'un noyau fils à partir d'un noyau père : découvert au début du XXe siècle, elle reste inexplicable jusqu'en 1928. C'est Gamow qui parvient à l'expliquer en inventant à l'occasion l'effet tunnel. Pour cela, il fait l'hypothèse que la particule α et le noyau Y préexistent au sein du noyau père X. La particule α doit alors vaincre le potentiel coulombien d'interaction avec le noyau Y pour être émise. Classiquement, la particule α ne devrait pas être émise car la barrière de potentiel qu'elle doit passer est supérieure à l'énergie des particules α qui est mesurée.

Application à la radioactivité alpha



$$V_o = \frac{2(Z-2)e^2}{4\pi\epsilon_0 x_0} = 74 \text{ MeV}$$

$$E_\alpha = 4 \text{ MeV} < V_o$$



Par exemple, pour l'Uranium 238 ($Z = 92$, $x_0 = 3,5 \text{ fm}$) :

$$V_o = \frac{2(Z-2)e^2}{4\pi\epsilon_0 x_0} \simeq 74 \text{ MeV}$$

Expérimentalement, on mesure 4 MeV pour la particule α .

Gamow a été le premier à imaginer que la particule α puisse traverser la barrière de potentiel par effet tunnel. On va suivre les traces du raisonnement de Gamow afin d'expliquer la radioactivité α .

b) Temps de demi-vie

La particule α doit traverser une barrière de potentiel coulombienne qui a une forme plus compliquée que la barrière de potentiel rectangulaire. Néanmoins, cette barrière a une forme régulière, et on peut découper cette barrière en barrières rectangulaires tout simplement avec la méthode des rectangles. Cherchons alors à calculer la probabilité $P(x+dx)$ pour que la particule α traverse la barrière jusqu'à $x+dx$. Pour que la particule arrive jusqu'en $x+dx$, il faut qu'elle soit déjà arrivée jusqu'en x , puis il faut qu'elle réussisse à traverser la barrière de potentiel entre x et $x+dx$. Or cette barrière de largeur dx est rectangulaire et le coefficient de transmission vaut tout simplement (en négligeant le préfacteur) :

$$T(x) = \exp(-2q(x)dx), \text{ avec } q(x) = \frac{\sqrt{2m(V(x)-E)}}{\hbar}$$

Comme dx est petit, on peut développer $T(x)$ à l'ordre 1 : $T(x) = 1 - 2q(x)dx$, $P(x+dx) = P(x)T(x)$

On effectue un développement de Taylor à l'ordre 1 de P , on obtient alors : $\frac{dP}{P} = -2q(x)dx$

On intègre cette expression entre le début et la fin de la barrière de potentiel et on obtient pour le coefficient de transmission de la barrière : $T = \frac{P(x_m)}{P(x_0)}$

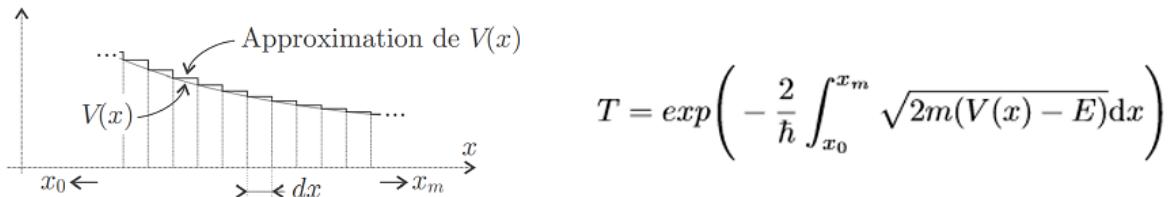
$$T = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_0}^{x_m} \sqrt{2m(V(x) - E)} dx\right)$$

Cette expression du coefficient de transmission peut être appliquée pour une barrière de potentiel quelconque (elle doit être néanmoins suffisamment régulière pour que le découpage en rectangles soit valable, mais en pratique ce sera toujours le cas). Dans notre cas, le potentiel considéré est le potentiel coulombien $V(x)$ correspondant à l'interaction entre le noyau d'hélium et le noyau fils Y, il est donné par :

$$V(x) = \frac{K}{4\pi\epsilon_0 x}, \text{ avec } K = 2(Z-2)e^2$$

On remplace l'expression de V dans l'intégrale intervenant dans l'expression du coefficient de transmission, on intègre entre x_0 et x_m . On peut calculer l'intégrale analytiquement si la barrière est épaisse, en faisant tendre x_m vers l'infini (c'est bien le cas pour la radioactivité alpha). On obtient la loi de Gamow-Condon-Gurney, qui s'écrit :

$$\ln(T) = a - \frac{b}{\sqrt{E}}$$



On considère une barrière épaisse et donc $x_m \rightarrow \infty$

$$\int_{x_0}^{x_m} \sqrt{\frac{x_m}{x} - 1} dx \approx x_m \left(\frac{\pi}{2} - 2\sqrt{\frac{x_0}{x_m}}\right)$$

$$\boxed{\ln(T) = a - \frac{b}{\sqrt{\mathcal{E}}}}$$

Loi de Gamow-Condon-Gurney

Les expressions de a et b ne sont pas très intéressantes en soi, ce qui compte c'est la dépendance de $\ln(T)$ en fonction de E , car c'est ça qui intervient dans les résultats expérimentaux et c'est donc ça qui prouve que l'effet tunnel permet de décrire la radioactivité α . On peut enfin relier T au temps de demi-vie $\tau_{1/2}$ de la radioactivité (on doit passer par cette dernière étape car expérimentalement, c'est $\tau_{1/2}$ qui a été mesuré). Pour cela, il suffit de faire le raisonnement suivant : à l'intérieur du noyau, la particule α se cogne un certain nombre de fois à la barrière de potentiel avant de réussir à la traverser. Estimons d'abord le nombre de collisions par seconde. Pour cela, on suppose que l'on peut utiliser l'expression classique de l'énergie de la particule : $E_c = \frac{1}{2}mv^2$

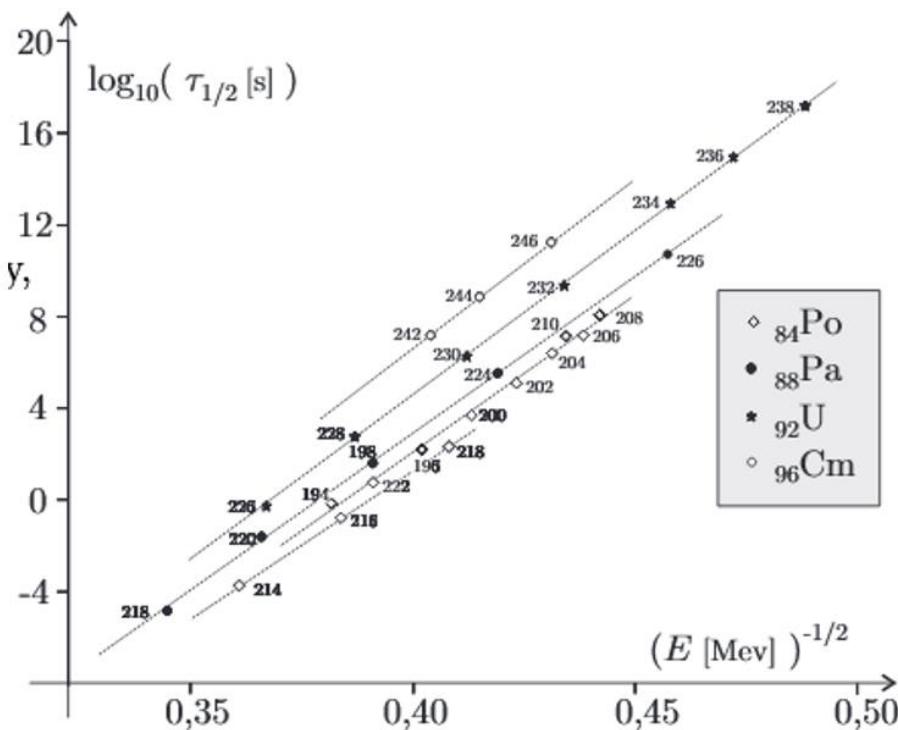
Le temps entre deux chocs est donc donné par $t_{chocs} = \frac{2x_0}{v}$. On en déduit que le nombre de chocs par unité de temps est $\frac{dN}{dt} = \frac{1}{t_{chocs}}$. La probabilité de désintégration du noyau est donc le produit du nombre de collisions par seconde et de la probabilité qu'une collision permette à la particule de traverser la barrière. Cette dernière est simplement le coefficient de transmission T calculé précédemment : $\lambda = \frac{T}{t_{chocs}}$

Si on note $M(t)$ le nombre de noyaux à l'instant t , on fait l'hypothèse que la variation dM du nombre de noyaux est proportionnelle aux nombre de noyaux à l'instant t (autrement dit on fait l'hypothèse d'un ordre 1) : $dM = -\lambda M(t)dt$, ce qui conduit à $M(t) = M(0)e^{-\lambda t}$

Le temps de demi-vie est donné par : $\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda}$ (comme en chimie pour une réaction d'ordre 1), ainsi :

$$\ln(\tau_{1/2}) = \ln(\ln(2)) - \ln\left(\frac{T}{t_{chocs}}\right) = \ln(\ln(2)) + \ln(t_{chocs}) - a + \frac{b}{\sqrt{E}}$$

On voit que t_{chocs} dépend aussi de E , mais on ignore cette dépendance car elle fait intervenir $\ln(E)$, dont la variation est probablement négligeable devant la variation de $\ln(\tau_{1/2})$ due au terme en $\frac{1}{\sqrt{E}}$. Finalement, au détail précédent près, on trouve bien une dépendance affine de $\ln(\tau_{1/2})$ en fonction de $\frac{1}{\sqrt{E}}$, ce qui confirme que l'effet tunnel c'est pas de la flûte !

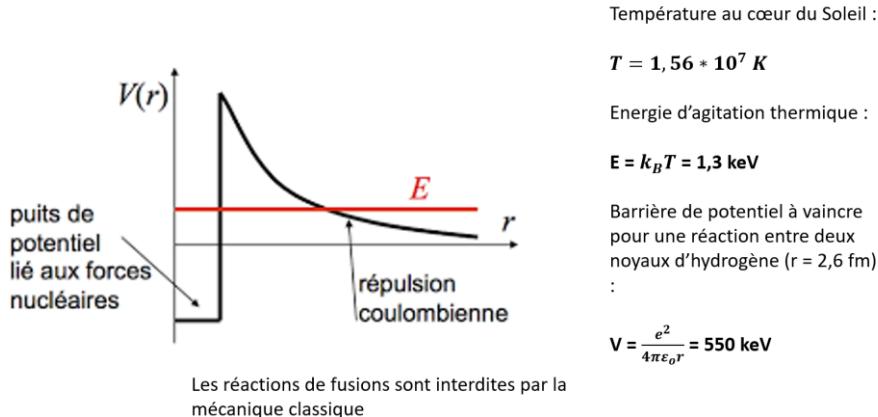


La loi de Geiger-Nuttall (1911)

L'effet tunnel intervient dans les processus radioactifs en général et par exemple dans les réactions de fusion, qui ont lieu dans le cœur des étoiles. Le problème de la vie des étoiles est un problème qui a été résolu tardivement (en 1938, par Bethe, entre autres). On se doutait que les étoiles tiraient leur

énergie des réactions de fusion mais on ne pouvait pas expliquer classiquement comment celles-ci pouvaient démarrer. En effet, au cœur du Soleil, il fait très chaud ($T = 10^7$ K) mais pas assez chaud par exemple pour que deux noyaux d'hydrogène puissent espérer se rencontrer et déclencher des réactions de fusion. En effet, si on calcule la barrière coulombienne entre deux protons à une distance de $r = 2,6$, on trouve $V_0 = 553$ keV.

Une barrière coulombienne infranchissable ?



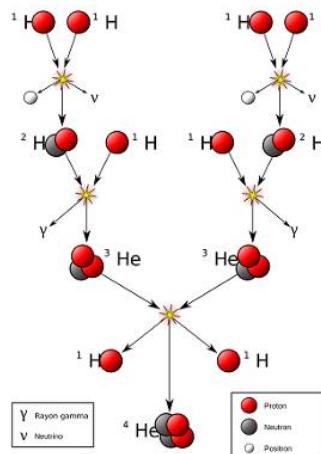
L'énergie d'agitation thermique est quant à elle de l'ordre de $k_B T = 1,3$ keV $< V_0$. C'est donc grâce à l'effet tunnel que ces réactions ont lieu. On a ainsi pu expliquer par exemple la phase dite de « séquence principale » d'une étoile durant laquelle elle consomme de l'hydrogène pour former de l'hélium. Il existe plusieurs chaînes de réactions conduisant de l'hydrogène à l'hélium, la chaîne « pp » comme proton-proton (en réalité il y a 4 sous catégories de chaînes pp) et le cycle CNO qui fait intervenir des réactions de fusion de l'hydrogène avec du carbone, de l'azote et de l'oxygène.

1901-1903 : Ernest Rutherford et Frédéric Soddy découvrent la radioactivité alpha.

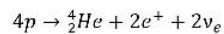
1920 : Eddington suggère que l'énergie des étoiles résulte de la fusion nucléaire.

1928 : Gamow découverte l'**effet tunnel**, qui démontre la probabilité non nulle de réactions nucléaires dans les étoiles.

1938 : Bethe, Critchfield & von Weizsaecker découvrent les chaînes pp et le cycle CNO.

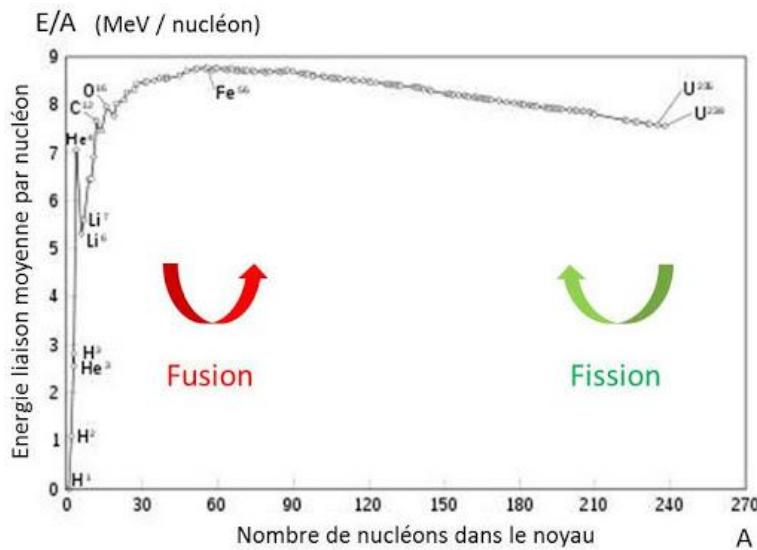


Cycle « pp » permettant la formation d'Hélium au sein du Soleil



Pour information, l'étoile continue sa vie en brûlant l'hélium en carbone, puis le carbone brûle à son tour en oxygène, etc... L'étoile fusionne aux éléments lourds jusqu'au fer (certaines s'arrêtent avant

mais on va faire simple). La fusion du fer nécessite de l'énergie contrairement aux éléments plus légers, les processus de fusion au cœur de l'étoile s'arrêtent, l'étoile n'a plus d'énergie pour lutter contre la gravité, elle va s'effondrer sur elle-même !



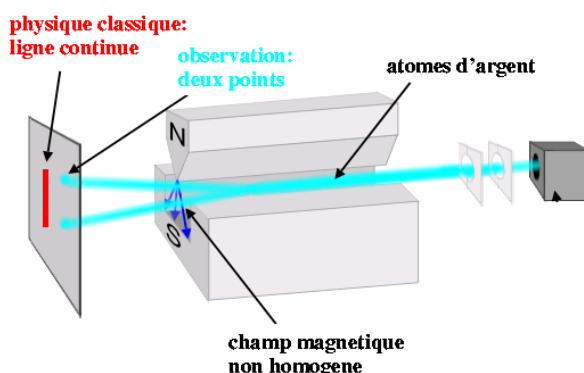
L'effet tunnel a de nombreuses applications : le microscope à effet tunnel (permet de faire la topographie de surfaces métalliques avec une résolution latérale de 1 Å et une résolution verticale de 0,1 Å), détection de la molécule d'ammoniac dans le milieu interstellaire, réalisation d'un maser (qui a permis à Penzias et Wilson de détecter accidentellement le rayonnement fossile à 3 K).

V Expérience de Stern-Gerlach (voir [1], [19], [20])

1) Description

L'expérience de Stern et Gerlach est une expérience de mécanique quantique, mettant en évidence l'existence du spin. L'expérience a été mise au point par Otto Stern et Walther Gerlach en février 1922. Elle consiste à faire passer des atomes d'argent dans un champ magnétique non uniforme de direction verticale. Les atomes d'argent dans leur état fondamental ayant un moment cinétique orbital nul, leur moment magnétique orbital associé est nul également. Ainsi, le faisceau ne devrait classiquement pas subir l'influence du champ magnétique.

(voir [19])



Cependant, l'expérience montre que le faisceau se sépare en deux. On ne peut donc pas attribuer ce résultat à un moment cinétique orbital. On explique ce phénomène en introduisant une observable de nature essentiellement quantique : le moment cinétique de spin, ou plus simplement spin. Dans le cas de l'atome d'argent, la séparation en deux faisceaux révèle qu'il existe deux états possibles pour le spin de l'atome.

Rappel : la configuration électronique de l'atome d'argent est : [Kr] 4d¹⁰5s¹

$$\vec{L} = \vec{0} \text{ donc } \vec{m} = \frac{g\mu_B}{\hbar} \vec{L} = \vec{0}$$

La force subie par un corps de moment magnétique \vec{m} dans un champ magnétique s'écrit :

$\vec{F} = (\vec{m} \cdot \vec{V}) \vec{B}$, donc le faisceau ne devrait pas être dévié. C'est là que le moment magnétique de spin intervient : $\vec{m}_S = \frac{g\mu_B}{\hbar} \hat{\vec{S}}$. $\hat{\vec{S}}$ est l'opérateur de spin. De plus le moment magnétique total peut s'écrire comme la somme des moments magnétiques orbital et de spin.

Il y a deux valeurs possibles pour S_z : $\pm \frac{\hbar}{2}$

La force qui s'exerce sur le faisceau vaut : $F_z = \pm \frac{1}{2} g\mu_B \frac{\partial B}{\partial z}$

2) Mesures successives (À COMPLÉTER)

Faire passer un atome d'argent dans un appareil de Stern-Gerlach revient à effectuer une mesure de la projection de son spin sur l'axe magnétique. On peut noter $|+>_z$ et $|->_z$ les vecteurs propres associés aux deux valeurs de l'opérateur de spin. Dans cette base, la matrice le représentant s'écrit : $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

On considère 2 appareils de Stern-Gerlach (SG1 et SG2), SG1 mesure \vec{S}_z et SG2 mesure \vec{S}_x pour le faisceau dévié vers le haut par SG1.

→ Les atomes incidents sur SG2 sont dans l'état $|+>_z$.

On introduit les matrices de Pauli : $S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ et $S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

On note $|\Psi\rangle$ le vecteur propre de S_x , les valeurs propres sont $\pm \frac{\hbar}{2}$

$$|\Psi\rangle = \alpha |+>_z + \beta |->_z$$

$$|+>_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+>_z + |->_z) \text{ et } |->_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+>_z - |->_z)$$

3) Cryptographie

(voir [20])

VI Systèmes quantiques à 2 niveaux (voir [1], [10], [21] à [25])

Il y a deux types de systèmes à deux niveaux : ceux qui sont intrinsèquement à deux niveaux (le spin des électrons) et ceux pour lesquels les niveaux supérieurs ne sont pas accessibles (la molécule d'ammoniac).

(voir [21])

Ne pouvant expliquer l'inversion de la molécule d'ammoniac par la physique classique, on doit faire appel à la mécanique quantique.

1) Évolution temporelle d'un vecteur d'état

Avant de parler de la molécule d'Ammoniac on va commencer par introduire les outils nécessaires pour étudier l'évolution temporelle d'un vecteur d'état.

a) États stationnaires

Le système à 2 niveaux est le plus simple que l'on peut étudier.

Le Hamiltonien du système est : $H_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}$ dans la base orthonormée des vecteurs propres associés aux énergies propres E_1 et E_2 : $\{|1\rangle, |2\rangle\}$. Le Hamiltonien est diagonal dans cette base.

On veut étudier l'évolution temporelle d'un vecteur d'état. De manière générale, on a peut l'écrire comme : $|\Psi(t)\rangle = a_1(t)|1\rangle + a_2(t)|2\rangle$

On prépare le système à $t = 0$ dans l'état $|\Psi(t=0)\rangle = |1\rangle$

Si on projette l'équation de Schrödinger dans la base des états propres et que l'on résout les équations différentielles du premier ordre en prenant en compte les conditions initiales, on arrive à la conclusion que notre vecteur d'état pour tout t ne diffère du vecteur d'état à l'état initial que d'un facteur de phase près. Les états propres du Hamiltonien indépendant du temps sont des états stationnaires.

b) Couplage

On ajoute maintenant un couplage de la forme : $H_1 = \begin{pmatrix} 0 & W \\ W & 0 \end{pmatrix}$

Les nouveaux états propres sont :

$$\begin{cases} |+\rangle = \cos(\theta/2)|1\rangle + \sin(\theta/2)|2\rangle \\ |-\rangle = -\sin(\theta/2)|1\rangle + \cos(\theta/2)|2\rangle \end{cases}$$

avec $\tan \theta = \frac{2W}{E_1 - E_2}$

On cherche toujours l'évolution temporelle d'un vecteur d'état général à l'aide de l'équation de Schrödinger.
On trouve :

$$|\Psi(t)\rangle = \cos(\theta/2)e^{\frac{-iE_+ t}{\hbar}}|+\rangle - \sin(\theta/2)e^{\frac{-iE_- t}{\hbar}}|-\rangle$$

On calcule alors la probabilité de trouver le système dans l'état $|2\rangle$ à t alors qu'on part d'un système préparer dans l'état $|1\rangle$ à l'état initial :

$$\mathcal{P}_2(t) = \frac{4W^2}{(E_1 - E_2)^2 + 4W^2} \sin^2 \frac{(E_+ - E_-)t}{2\hbar}$$

C'est la formule de Rabi.

La probabilité de Rabi oscille au cours du temps à la pulsation de Bohr du système.

- Couplage fort : la probabilité maximale tend vers 1.
- Couplage fort : l'état de départ est très proche de l'état stationnaire du système. Le système évoluera donc que très peu au cours du temps.

Et la molécule d'ammoniac dans tout ça ?

c) Molécule d'ammoniac

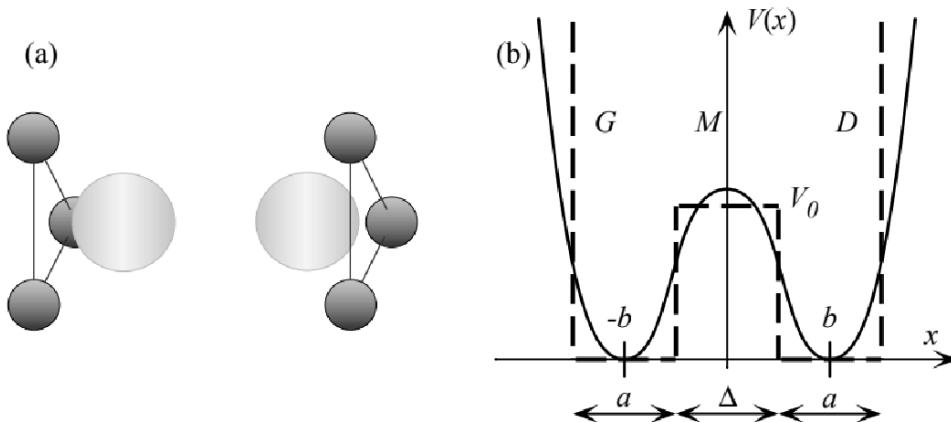


FIG. 4.7: La molécule d'ammoniac : (a) les deux configurations classiques ; (b) potentiel réel (trait plein) et potentiel simplifié (pointillé) décrivant le retournement de la molécule.

Mécanique quantique Basdavant et Dalibard

La molécule d'ammoniac peut-être modélisée par un double puits. L'écart d'énergie ($2A$) entre les deux premiers niveaux est très petit devant l'écart avec les autres niveaux d'énergie.

Dans la base $\{|\Psi_D\rangle, |\Psi_G\rangle\}$ (état droit et état gauche) le Hamiltonien est le même que précédemment. Avec $E_1 = E_2 = E_0$.

Pour tenir compte de la perturbation due à l'effet tunnel on rajoute une perturbation comme dans la partie précédente avec $W=A$.

On peut alors appliquer les calculs de la partie précédente à cet exemple. On trouve comme probabilité de mesurer le système dans l'état gauche si on était parti de l'état droit à $t=0$:

$$\mathcal{P}_G = \sin^2\left(\frac{\Omega_1 t}{2\hbar}\right)$$

avec $\Omega_1 = \frac{2A}{\hbar}$ la pulsation de Bohr du système.

On peut donc en conclure que la molécule s'inverse de manière périodique.

Principe du MASER : On commence par préparer les molécules dans l'état antisymétrique (qui est un état excité). On oblige ensuite ces molécules à restituer leur énergie $2A$ en retombant dans l'état fondamental symétrique. Cela se fait spontanément mais sur des durées très longues, de l'ordre du mois.

On stimule alors cette émission en soumettant ces molécules à un champ électrique oscillant : $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$.

La perturbation est : $W = \vec{D} \cdot \vec{E}$

On refait le même raisonnement que nous faisons depuis le début : on pose un vecteur d'état général et on regarde son évolution grâce à l'équation de Schrödinger.

Dans les équations différentielles qui en découlent on effectue l'approximation séculaire (on néglige les termes oscillants rapidement).

On calcule la probabilité de trouver le système dans l'état symétrique à un temps t . On a des oscillations de Rabi mais P_{\max} a un caractère raisonnable.

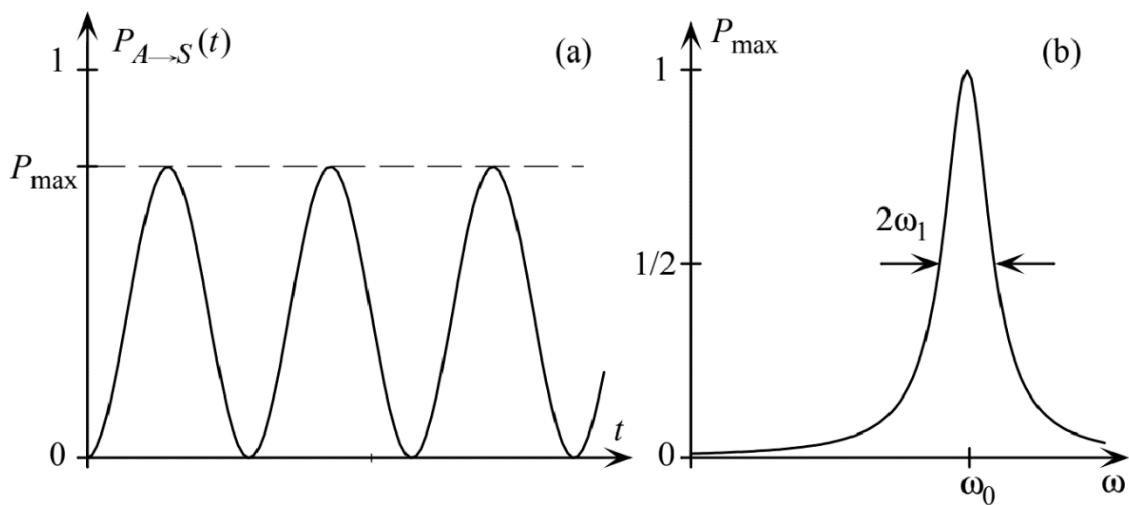
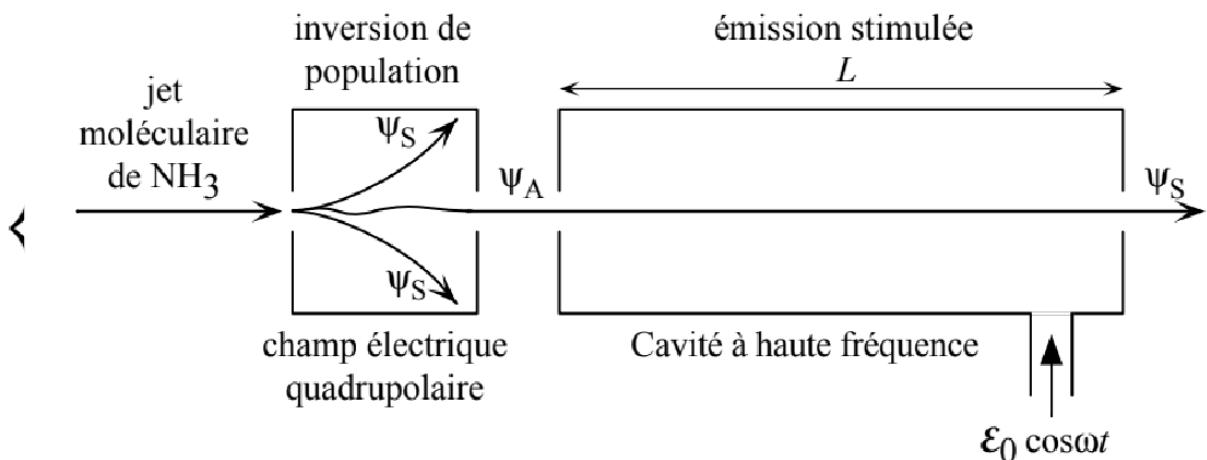


FIG. 6.6: Oscillation de Rabi. (a) : Probabilité de trouver la molécule dans l'état $|\psi_S\rangle$ en fonction du temps. (b) : Courbe de résonance montrant la probabilité maximum de transition en fonction de la pulsation ω du champ externe.

2) Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN) repose sur les propriétés magnétiques des atomes de spin non nul, et qui possèdent des moments magnétiques. On se limitera aux spins $\frac{1}{2}$.

a) Spin dans un champ magnétique constant

Le moment magnétique d'un spin $\frac{1}{2}$ est donné par : $\vec{\mu} = \gamma \vec{S} = \frac{1}{2} \gamma \hbar \vec{\sigma}$, γ est le rapport gyromagnétique et \vec{S} est l'opérateur de spin, $\gamma = \frac{g_e}{2m_e}$, g est le facteur de Landé, m_e est la masse de l'électron.

Valeurs de rapports gyromagnétiques de certains noyaux atomiques communs								
Noyaux	$\gamma (10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1})$	$\gamma/2\pi (\text{MHz/T})$	Noyaux	$\gamma (10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1})$	$\gamma/2\pi (\text{MHz/T})$	Noyaux	$\gamma (10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1})$	$\gamma/2\pi (\text{MHz/T})$
${}^1\text{H}$	267,513	42,576	${}^{21}\text{Ne}$	-21.130	-3.3629	${}^{55}\text{Mn}$	66,08	10,52
${}^2\text{H}$	41,066	6,536	${}^{23}\text{Na}$	70,8013	11,2684	${}^{59}\text{Co}$	63,17	10,05
${}^3\text{He}$	-203,789	-32,434	${}^{25}\text{Mg}$	-16,39	-2,609	${}^{61}\text{Ni}$	-23,94	-3,810
${}^7\text{Li}$	103,962	16,546	${}^{27}\text{Al}$	69,760	11,103	${}^{63}\text{Cu}$	70,974	11,296
${}^9\text{Be}$	-37,598	-5,9839	${}^{31}\text{P}$	108,291	17,235	${}^{65}\text{Cu}$	76,031	12,101
${}^{11}\text{B}$	85,843	13,662	${}^{33}\text{S}$	20,55	3,271	${}^{91}\text{Zr}$	-24,959	-3,9723
${}^{13}\text{C}$	67,262	10,705	${}^{35}\text{Cl}$	26,240	4,1762	${}^{105}\text{Pd}$	-12,3	-1,96
${}^{14}\text{N}$	19,338	3,0777	${}^{37}\text{Cl}$	21,842	3,4763	${}^{127}\text{I}$	53,817	8,565
${}^{15}\text{N}$	-27,116	-4,316	${}^{39}\text{K}$	12,498	1,9891	${}^{129}\text{Xe}$	-73,997	-11,777
${}^{17}\text{O}$	-36,279	-5,774	${}^{51}\text{V}$	70,453	11,213	${}^{139}\text{La}$	38,01	6,049
${}^{19}\text{F}$	251,662	40,053	${}^{53}\text{Cr}$	-15,12	-2,406	${}^{197}\text{Au}$	4,6254	0,7362

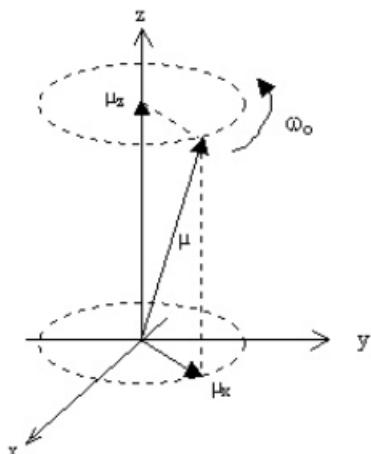
Le spin est placé dans un champ magnétique constant $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$

Le Hamiltonien s'écrit : $H_0 = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\frac{1}{2} \gamma \hbar B_0 \sigma_z$, σ_z est la matrice de Pauli.

D'après le théorème d'Ehrenfest, $\frac{d\langle \vec{\mu} \rangle}{dt} = \langle \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [\vec{\mu}, H_0] \rangle = -\gamma \vec{B}_0 \wedge \langle \vec{\mu} \rangle$

On identifie une vitesse de rotation : $\omega_0 = -\gamma B_0$, appelée fréquence de Larmor

$\frac{d\langle \vec{\mu} \rangle}{dt} = \vec{\omega}_0 \wedge \langle \vec{\mu} \rangle$ est l'équation d'un mouvement de précession du moment magnétique autour de l'axe défini par $\vec{\omega}_0$, il s'agit de la précession de Larmor.



En physique classique, le moment magnétique est soumis à un couple $\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0$. Si on applique le théorème du moment cinétique, on obtient la même équation.

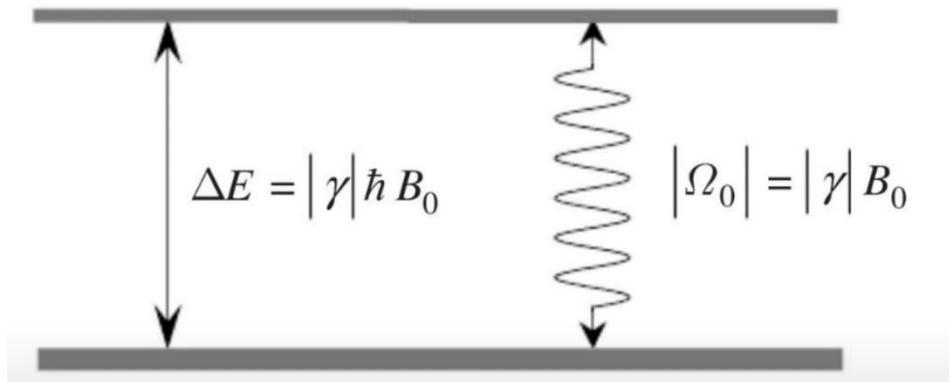
b) Effet Zeeman

L'effet Zeeman désigne la séparation d'un niveau d'énergie d'un atome/d'une molécule en plusieurs sous-niveaux d'énergies distinctes sous l'effet d'un champ magnétique externe. Il y a donc une levée de dégénérescence.

$$H_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Les vecteurs propres sont $|+> = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $|-> = -\frac{1}{2} \hbar \omega_0 \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix}$

$$\Delta E = \hbar \omega_0$$



c) Spin ½ dans un champ tournant

On considère le champ \vec{B}_0 précédent. On ajoute un champ \vec{B}_1 tournant dans le plan Oxy à la vitesse ω : $\vec{B}_1 = B_1 \cos(\omega t) \vec{e}_x + B_1 \sin(\omega t) \vec{e}_y$

Le champ total est donc $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$

Le Hamiltonien total s'écrit : $\hat{H} = -\hat{\mu} \cdot \vec{B}$

Sous forme matricielle : $\hat{H} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{i\omega t} & -\omega_0 \end{pmatrix}$, avec $\omega_1 = \gamma B_1$ la pulsation de Rabi.

Cette fois le Hamiltonien dépend du temps, il n'y a donc plus d'états stationnaires.

On pose : $|\psi(t)\rangle = a_+(t)|+\rangle + a_-(t)|-\rangle$

On injecte $|\psi(t)\rangle$ dans l'équation de Schrödinger : $\hat{H}|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t}$

On obtient le système suivant : $\begin{cases} i\dot{a}_+ = \frac{\omega_0}{2} a_+ + \frac{\omega_1}{2} e^{-i\omega t} a_- \\ i\dot{a}_- = \frac{\omega_1}{2} e^{i\omega t} a_+ - \frac{\omega_0}{2} a_- \end{cases}$

Pour passer dans le référentiel tournant, on pose : $b_{\pm} = e^{\pm i\frac{\omega t}{2}} a_{\pm}$

Le système précédent devient : $\begin{cases} i\dot{b}_+ = -\frac{\delta}{2} b_+ + \frac{\omega_1}{2} b_- \\ i\dot{b}_- = \frac{\omega_1}{2} b_+ + \frac{\delta}{2} b_- \end{cases}$ avec $\delta = \omega - \omega_0$ le désaccord

Dans le référentiel tournant, le Hamiltonien, indépendant du temps, d'écrit : $\widehat{H_{Ind}} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -\delta & \omega_1 \\ \omega_1 & \delta \end{pmatrix}$

En dérivant les deux équations précédentes, on obtient : $\ddot{b}_{\pm} + \frac{\Omega^2}{4} b_{\pm} = 0$, $\Omega^2 = (\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2$

On considère qu'initialement, $|\psi(0)\rangle = |+\rangle \rightarrow b_-(0) = 0$

On trouve : $b_+(t) = \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) + i \frac{\delta}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right)$ et $b_-(t) = -i \frac{\omega_1}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right)$

La probabilité de transition de $|+\rangle$ vers $|-\rangle$ s'écrit :

$$P_{+-}(t) = |\langle -|\psi(t)\rangle|^2 = |b_-(t)|^2 = \frac{\omega_1^2}{\Omega^2} \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right)$$

On reconnaît les oscillations de Rabi.

Si $\delta = 0$ (résonance), la probabilité est de 1 pour $t_n = \frac{(2n+1)\pi}{\omega_1}$, n est un entier naturel.

Si on choisit ω de manière à ce qu'il corresponde à la fréquence de l'écart énergétique entre les deux niveaux dégénérés, il y a un retournement de tous les spins. Puis il y a un retour à l'équilibre par un mouvement de précession, c'est ce signal, mesuré par induction, qui va nous intéresser en RMN.

d) Applications de la RMN

- Spectres RMN :

On plonge un échantillon dans un champ magnétique constant et on le soumet à un champ oscillant pendant une durée $\Delta t = \frac{2\pi}{\omega_1}$. Si on coupe le champ oscillant, il y a un retour à l'équilibre par un mouvement de précession, mesuré par induction. La valeur de la pulsation de résonance dépend de l'environnement chimique des noyaux étudiés. En chimie on s'intéresse notamment au proton.

Le champ perçu est $B' = (1 - \sigma)B_0$, σ est le déplacement chimique.

Ex : spectre RMN de l'éthanol

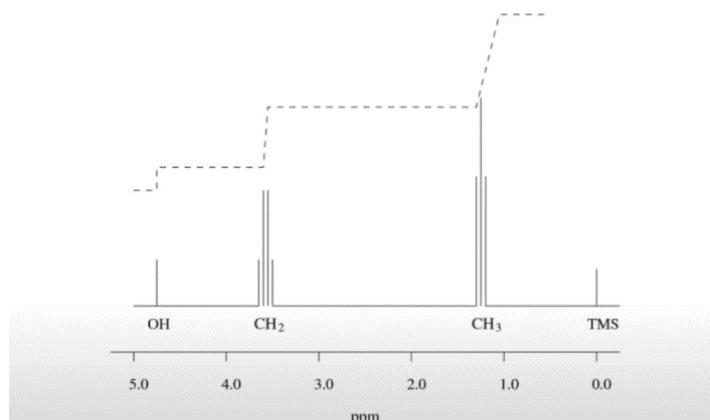


FIG. 5.10 – Spectre RMN des protons de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ obtenus avec une RMN de 200 MHz. On observe trois pics associés aux trois groupements OH, CH₃ et CH₂. La courbe en tirets représente l'aire intégrée des signaux. Le signal TMS est un signal de référence.

Pour un proton dans un champ $B = 1$ T, $f_{\text{rés}} = 42,5$ MHz.

- Imagerie par résonance magnétique (IRM) : Il s'agit d'un examen médical sans danger utilisé pour détecter des tumeurs. On applique un gradient de champ magnétique constant par paliers. La précision est de l'ordre du mm avec cette technique.

VII Oscillateurs (voir [1], [9], [10])

1) Oscillateur harmonique quantique (À COMPLÉTER)

À $x(t)$ on associe \hat{X} , à $p(t)$ on associe \hat{P} .

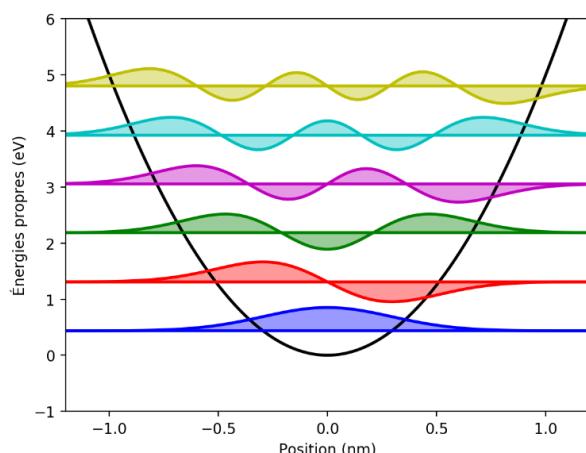
$$\text{Hamiltonien et états propres : } \hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{X}^2}{2}$$

\hat{P} correspond à $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

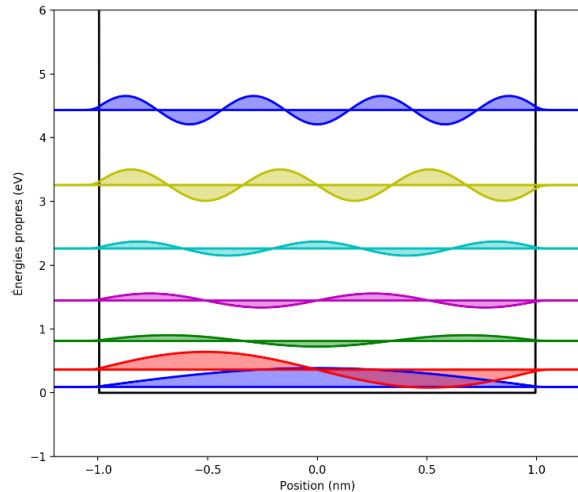
Les énergies sont quantifiées : $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$

Le fondamental de l'oscillateur harmonique classique est juste la position de repos (pas de mouvement = pas d'énergie), mais c'est différent en mécanique quantique.

Les moyennes de \hat{X} et \hat{P} sont nulles.



Etats propres du puits harmonique



Etats propres du puits infini

2) Couplage de deux oscillateurs

Rappel : Si on veut transposer le problème classique à la mécanique quantique : tout d'abord les notions de position et de vitesse n'ont plus de sens car le système est purement probabiliste, il sera donc caractérisé par la fonction d'onde dont l'évolution est donnée par l'équation de Schrödinger. On rappelle de plus que l'état d'un système est décrit par son hamiltonien, opérateur dont les valeurs propres correspondent aux énergies propres du système, et que dans le cas où cet hamiltonien est indépendant du temps, les vecteurs propres correspondent aux états stationnaires du système. Enfin

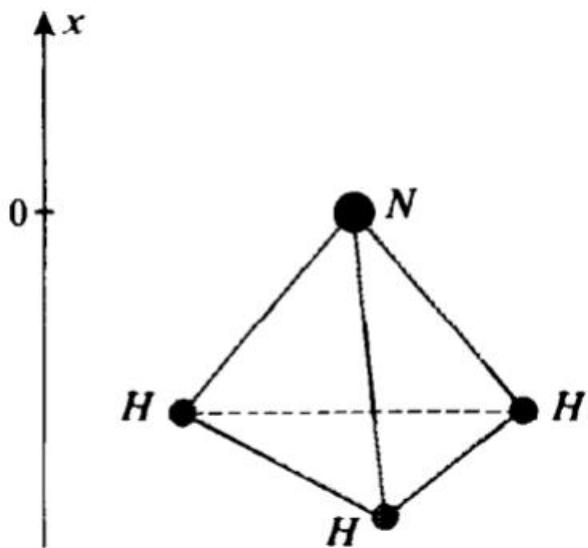
on a vu que la fonction d'onde décrivant l'état du système s'écrivait toujours comme une combinaison linéaires des états stationnaires. On voit déjà ici se profiler une analogie entre modes propres et états stationnaires.

a) Système à deux niveaux : la molécule d'ammoniac

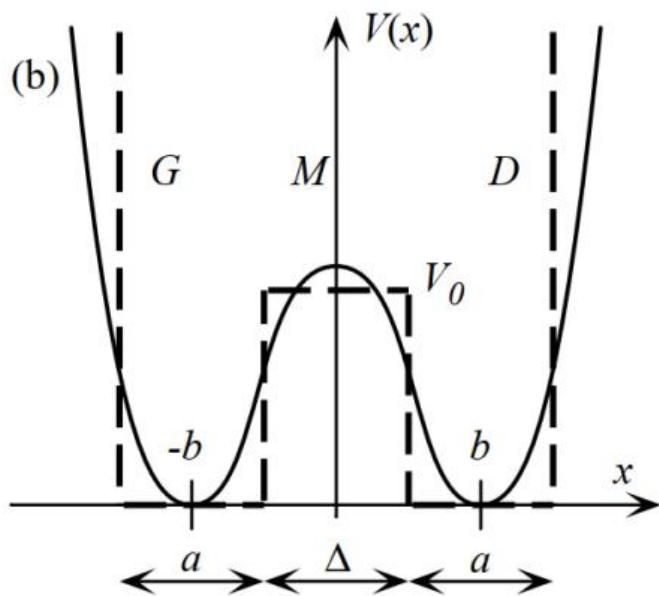
On reprend l'étude de la molécule d'ammoniac.

La molécule d'ammoniac est constitué d'1 atome d'azote et de 3 atomes d'hydrogène et présente une structure trigonale. On va ici prendre le modèle simplifié suivant :

- L'atome d'azote étant beaucoup plus lourd que les hydrogènes on va le considérer fixe
- Les 3 atomes d'hydrogène constituent un triangle équilatéral dont l'axe passe par l'azote



Ainsi l'énergie potentielle du système est fonction uniquement de x , la distance algébrique entre N et le plan des 3H, et elle a la forme suivante que l'on va pouvoir expliquer qualitativement :



Les positions d'équilibre stable b et $-b$ correspondent aux configurations symétriques classiques. La position maximale correspond à la situation où l'atome d'azote est sur le même plan que les hydrogènes : il les repousse, on comprend bien que cette position d'équilibre est instable. Enfin les barrières infinies quand x augmente en valeur absolue représentent la force de la liaison chimique qui assure la liaison de la molécule. Finalement on traite le problème 1D d'une particule fictive soumise à ce potentiel. On va chercher ses niveaux d'énergie.

b) Modes stationnaires

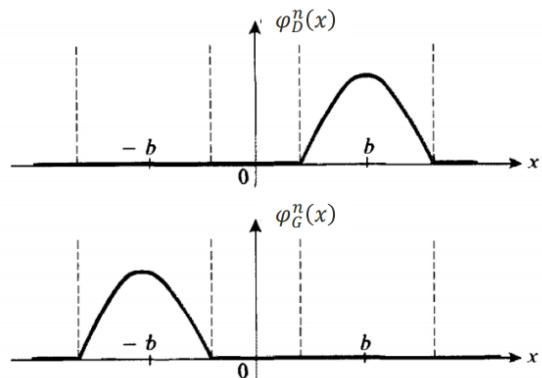
- Sans couplage

Assimilons tout d'abord la position d'équilibre instable à une barrière infinie. Le problème se ramène alors à 2 puits infinis de largeur notée a et centrés en $\pm b$. Si la particule est dans un de ces puits, elle ne peut pas passer dans l'autre. La recherche des états stationnaires, traitée exactement comme on l'a déjà vu pour des puits de potentiels, nous donne les énergies propres :

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n}{2m} \text{ avec } k_n = \frac{n\pi}{a}$$

$$\varphi_D^n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(k_n\left(b + \frac{a}{2} - x\right)\right) & \text{dans } D \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

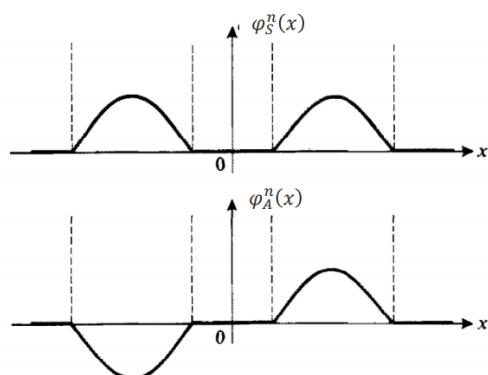
$$\varphi_G^n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(k_n\left(b + \frac{a}{2} + x\right)\right) & \text{dans } G \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$



Finalement φ_D et φ_G forment une base d'états stationnaires de l'hamiltonien H du système.

Or on a une symétrie du système : $V(x)$ est paire donc il existe une base de vecteurs propres communs. On peut ainsi poser les deux états stationnaires symétriques et antisymétriques suivants, qui traduisent bien la symétrie du problème :

$$\varphi_A^n(x) = \frac{\varphi_D^n(x) - \varphi_G^n(x)}{\sqrt{2}}$$



$$\varphi_A^n(x) = \frac{\varphi_D^n(x) - \varphi_G^n(x)}{\sqrt{2}}$$

- Avec couplage

A présent on va s'intéresser uniquement au premier niveau d'énergie E_1 associé aux vecteurs propres $|\varphi_G\rangle$ et $|\varphi_D\rangle$. L'hamiltonien s'écrit ainsi dans cette base : $H_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_1 \end{pmatrix}$

Si maintenant V_0 a une valeur finie, on sait que le passage d'un puits à l'autre est désormais possible par effet tunnel. Tout se passe comme si on "couplait" les états stationnaires par effet tunnel.

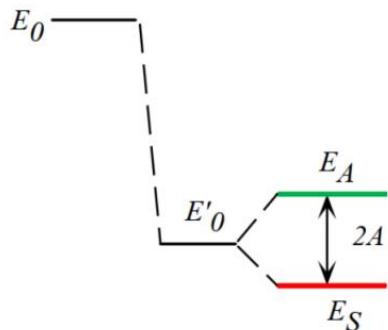
Pour tenir compte de ce fait, on ajoute à l'hamiltonien une perturbation W non diagonale et symétrique dans la base $(|\varphi_G\rangle, |\varphi_D\rangle)$ pour modéliser l'effet tunnel, c'est-à-dire le fait que l'on peut passer du puits de droite au puits de gauche avec la même probabilité.

$$W = -A \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

A présent pour trouver les états stationnaires de la molécule il faut diagonaliser l'hamiltonien total $H = H_0 + W$. On obtient les états propres :

- $E_A = E_1 + A$ correspondant à l'état propre $|\varphi_A\rangle = \frac{|\varphi_G\rangle - |\varphi_D\rangle}{\sqrt{2}}$
- $E_S = E_1 - A$ correspondant à l'état propre $|\varphi_S\rangle = \frac{|\varphi_G\rangle + |\varphi_D\rangle}{\sqrt{2}}$

Finalement sous l'effet du couplage par effet tunnel modélisé par une perturbation, les deux niveaux dégénérés se séparent :



Remarque : tout ce qu'on a pu montrer avec ce modèle très simple est la levée de dégénérescence mais il y a aussi un autre effet qu'on ne peut qu'expliquer qualitativement : si on prend en compte le fait que la barrière n'est pas infinie non seulement E_1 est dégénéré mais il est aussi abaissé. En effet le fait que la particule puisse pénétrer dans une région classiquement interdite fait qu'on a une probabilité de présence non nulle dans M, et que finalement quand la molécule est dans le puits de droite ou de gauche, elle « voit » un puits de largeur effective plus grande que la valeur a qu'on aurait si la barrière était infinie. Or on a vu qu'on avait pour un puits $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$ donc l'énergie est bel et bien abaissée si on « voit » un a plus grand.

On peut résoudre l'équation de Schrödinger successivement dans les régions G, M et D puis séparer en une solution symétrique et une solution antisymétrique. Ensuite pour chacune des solutions la condition de continuité de la fonction d'onde aux bords de la barrière nous donne des équations différentes pour k_A et k_S , que l'on peut résoudre graphiquement et obtenir les deux énergies E_A et E_S comme suit :

Etat stationnaire symétrique

$$\varphi_S(x) = \begin{cases} A_S \sin\left(k_S\left(b + \frac{a}{2} + x\right)\right) & \text{dans } G \\ B_S \cosh(K_S x) & \text{dans } M \\ C_S \sin\left(k_S\left(b + \frac{a}{2} - x\right)\right) & \text{dans } D \end{cases}$$

Continuité en $x = +\left(b - \frac{a}{2}\right)$:

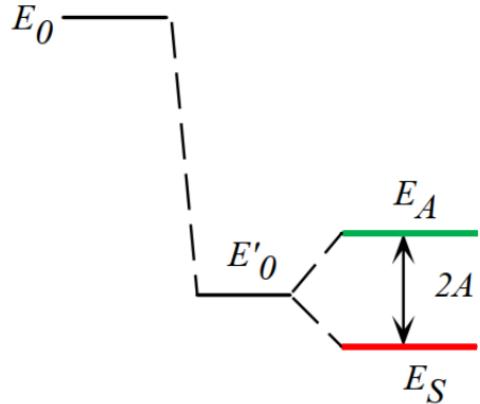
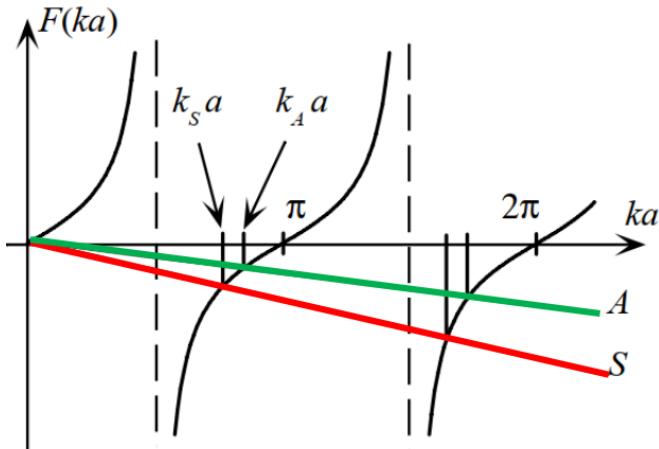
$$\tan(k_S a) = \frac{-k_S}{K_S} \operatorname{cotanh}(K_S \left(b - \frac{a}{2}\right))$$

Etat stationnaire antisymétrique

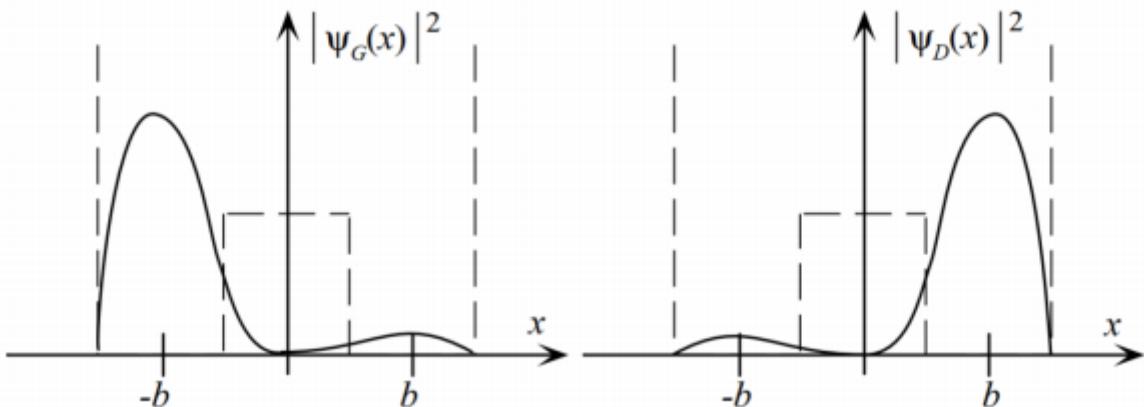
$$\varphi_A(x) = \begin{cases} A_A \sin\left(k_A\left(b + \frac{a}{2} + x\right)\right) & \text{dans } G \\ B_A \sinh(K_A x) & \text{dans } M \\ C_A \sin\left(k_A\left(b + \frac{a}{2} - x\right)\right) & \text{dans } D \end{cases}$$

Continuité en $x = +\left(b - \frac{a}{2}\right)$:

$$\tan(k_A a) = \frac{-k_A}{K_A} \tanh(K_A \left(b - \frac{a}{2}\right))$$



En reposant : $|\varphi_D\rangle = \frac{|\varphi_S\rangle - |A\rangle}{\sqrt{2}}$ et $|\varphi_G\rangle = \frac{|\varphi_A\rangle + |\varphi_S\rangle}{\sqrt{2}}$, on obtient :



On retrouve des états qui correspondent globalement à l'état « être dans le puits de gauche » et « être dans le puits de droite », avec une probabilité proche de 1. Mais désormais, ces états ne sont plus états stationnaires.

c) Solution générale et dynamique du système

Maintenant que l'on a obtenu les états stationnaires, on sait que l'état global de la molécule s'écrira toujours comme une décomposition sur la base de φ_A et φ_S . Étudions à présent la dynamique du système en fixant la condition initiale suivante, qui correspond à la particule localisée à droite donc dans l'état $x = b$:

$$|\varphi(t=0)\rangle = |\varphi_D\rangle = \frac{|\varphi_S\rangle - |A\rangle}{\sqrt{2}}$$

Alors d'après le principe d'évolution : $|\varphi(x,t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-i\frac{E_S t}{\hbar}}|\varphi_S\rangle + e^{-i\frac{E_A t}{\hbar}}|A\rangle)$

On réintroduit $|\varphi_G\rangle$ et $|\varphi_D\rangle$: $|\varphi(x,t)\rangle = \frac{1}{2}(e^{-i\frac{E_S t}{\hbar}} + e^{-i\frac{E_A t}{\hbar}})|\varphi_D\rangle + e^{-i\frac{E_S t}{\hbar}} + e^{-i\frac{E_A t}{\hbar}})|\varphi_G\rangle$

Puis, comme $2A = E_A - E_S$: $|\varphi(x,t)\rangle = e^{-i\frac{E_1 t}{\hbar}}(\cos(\frac{At}{\hbar})|\varphi_D\rangle + i\sin(\frac{At}{\hbar})|\varphi_G\rangle)$

Ainsi le système oscille périodiquement entre la configuration D et la configuration G, ce qui signifie que la molécule d'ammoniac se retourne comme un parapluie périodiquement, avec une période $T = \frac{\hbar\pi}{A}$, $A = 10^{-4}$ eV, qui donne des ondes radios avec une longueur d'onde de l'ordre de 1,24 cm. Il s'agit de l'empreinte de NH₃, qui permet de le repérer dans le milieu interstellaire. On peut ici voir une analogie avec le pendule couplé dans les conditions initiales du 3^e cas étudié dans le cours sur les oscillateurs (**voir masses couplées dans le cours de mécanique**).

La notion de modes propres/modes stationnaires est essentielle dans tous les domaines de la physique car c'est un moyen privilégié de traiter un problème, cela régit l'évolution libre d'un système.

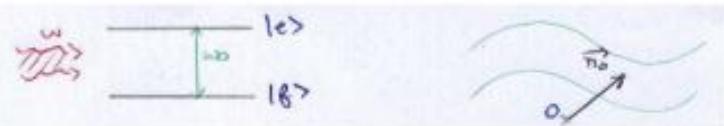
Méca classique	Méca Quantique
Description par la position x,y	Densité de probabilité de présence
2 oscillateurs	1 oscillateur sur 2 niveaux
Couplage des 2 oscillateurs par un couplage mécanique (ressort)	Couplage des 2 états d'énergie par effet tunnel
2 fréquences propres → 2 modes propres : - 1 symétrique - 1 antisymétrique	2 états d'énergie propre → 2 états stationnaires : - 1 symétrique - 1 antisymétrique
Modes propres = base de l'espace vectoriel des solutions au problème de Cauchy du système	Modes stationnaires = base de l'espace vectoriel des états possibles du système
Délocalisation des modes	Délocalisation des modes

VIII Absorption et émission de la lumière (voir [5], [26])

La spectroscopie montre que les sources de vapeur atomique présentent un spectre de raies. Sous cette observation, Bohr propose en 1913 un processus quantifié de changement d'énergie de la matière atomique. Il faut attendre 1916 pour qu'Einstein propose une description quantitative des probabilités de transitions d'énergie de la matière par interaction lumière/matière. On va ici s'intéresser à introduire les processus d'interaction décrits par Einstein, puis montrer comment introduire des outils simples de description des transitions entre plusieurs niveaux atomiques. La description proposée ici sera semi-classique, dans le sens où le champ électromagnétique n'est pas quantifié. Néanmoins, on parlera de photon pour décrire des incrémentations d'énergie échangée entre le rayonnement et la matière.

1) Processus d'interaction lumière-matière

a) Excitation à large spectre



On va s'intéresser à l'interaction entre un atome et un rayonnement électromagnétique. On utilise un modèle de système à deux niveaux pour l'atome, que l'on note $|f\rangle$ et $|e\rangle$. Un état de l'atome peut alors s'écrire comme :

$$|\psi(t)\rangle = c_e \exp\left(-i\frac{E_e}{\hbar}t\right) |e\rangle + c_f \exp\left(-i\frac{E_f}{\hbar}t\right) |f\rangle$$

On peut calculer la position moyenne de la distribution de charges avec¹ :

$$\langle \hat{z} \rangle = \langle \psi(t) | \hat{z} | \psi(t) \rangle = 2\text{Re} (c_e c_f^* \langle e | \hat{z} | f \rangle) \cos\left(\frac{E_e - E_f}{\hbar} t\right) = 2\text{Re} (c_e c_f^* \langle e | \hat{z} | f \rangle) \cos(\omega_0 t)$$

avec $\omega_0 = \frac{E_e - E_f}{\hbar}$ la pulsation de BOHR. On peut donc voir que la quantité $q_e \langle \hat{z} \rangle = d \cos(\omega_0 t)$ peut être interprétée comme un dipôle oscillant à la pulsation ω_0 . En mécanique classique, ce dipôle introduit dans un champ électrique \vec{E} interagirait avec ce dernier avec une énergie potentiel $E_p = -d \cdot \vec{E}$. En mécanique quantique, on doit introduire des opérateurs. On écrit alors :

$$\hat{W} = -\hat{\vec{d}}(t) \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)$$

On peut alors faire l'hypothèse que les variations spatiales du champ se font sur des échelles beaucoup plus grandes que la taille de l'atome ($\lambda = 500 \text{ nm} \gg 1 \text{ \AA}$) pour simplifier l'expression en :

$$\boxed{\hat{W} = -\hat{\vec{d}}(t) \cdot \vec{E}(\vec{r}_0, t)}$$

Notons alors (en redéfinissant l'origine des temps s'il le faut) $\vec{E}(\vec{r}_0, t) = E_0 \cos(\omega t) \vec{u}$. On peut alors utiliser la théorie des perturbations dépendant du temps pour connaître le taux de transition de $|i\rangle$ vers $|j\rangle$ (où $i, j \in \{e, f\}$) :

$$P_{i \rightarrow j}(t) = |d|^2 E_0^2 \left(\frac{\sin((\omega - \omega_0) \frac{t}{2})}{\hbar(\omega - \omega_0)} \right)^2$$

La densité volumique d'énergie contenue dans le champ est $u = \epsilon_0 \langle \vec{E}^2 \rangle = \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2$ dans le cas monochromatique. Si maintenant le rayonnement possède une largeur spectrale, on va sommer les probabilités en considérant les différentes fréquences comme incohérentes. Dans le cas polychromatique, on introduit du = $\rho(\omega) d\omega$ et :

$$P_{i \rightarrow j}(t) = \int |d|^2 \frac{2du}{\epsilon_0} \left(\frac{\sin((\omega - \omega_0) \frac{t}{2})}{\hbar(\omega - \omega_0)} \right)^2 = \frac{2|d|^2}{\hbar^2 \epsilon_0} \int \rho(\omega) \left(\frac{\sin((\omega - \omega_0) \frac{t}{2})}{\omega - \omega_0} \right)^2 d\omega$$

La fonction $\left(\frac{\sin((\omega - \omega_0)\frac{t}{2})}{\omega - \omega_0}\right)^2$ est une fonction très piquée autour de ω_0 à mesure que le temps s'écoule (largeur typique $\frac{4\pi}{t}$). Or, la densité spectrale d'énergie volumique en pulsation $\rho(\omega)$ est a priori une fonction lentement variable de ω (spectre large). Ceci nous permet d'approximer l'intégrale comme :

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow j}(t) &\approx \frac{2|d|^2\rho(\omega_0)}{\hbar^2\varepsilon_0} \int \left(\frac{\sin((\omega - \omega_0)\frac{t}{2})}{\omega - \omega_0}\right)^2 d\omega \\ &\approx \frac{2|d|^2\rho(\omega_0)}{\hbar^2\varepsilon_0} \int \left(\frac{\sin(x)}{x}\right)^2 \frac{t}{2} dx \\ &\approx \frac{|d|^2\rho(\omega_0)t}{\hbar^2\varepsilon_0} \underbrace{\int \left(\frac{\sin(x)}{x}\right)^2 dx}_{=\pi} \\ &\approx \frac{\pi|d|^2\rho(\omega_0)}{\hbar^2\varepsilon_0} t \end{aligned}$$

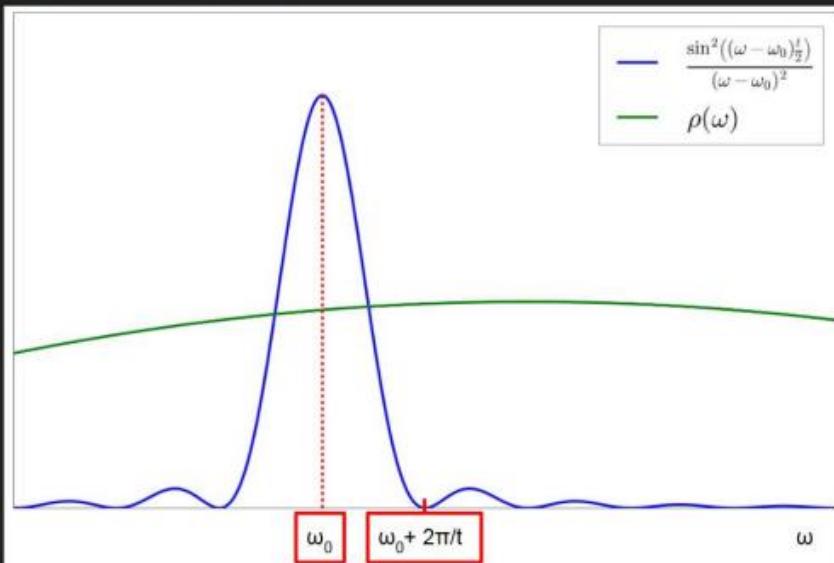
Si on s'intéresse au taux de transition par unité de temps, on trouve donc :

$$\mathcal{R}_{i \rightarrow j} = \frac{\pi|d|^2}{\hbar^2\varepsilon_0} \rho(\omega_0)$$

On voit donc que le taux de transition est proportionnel à la densité spectrale d'énergie volumique en pulsation $\rho(\omega)$ du champ, à la pulsation ω_0 de transition de l'atome. Ceci est cohérent avec le modèle de Bohr (conservation de l'énergie). Un champ pauvre (resp. riche) en énergie autour de cette pulsation induit donc une transition avec un taux très faible (resp. riche), c'est-à-dire très peu probable (resp. très probable).

Puisque l'on a décrit les transitions entre un état $|i\rangle$ et un état $|j\rangle$ sous l'action d'une interaction avec le champ, on vient en fait de décrire de manière quantique les processus d'émission stimulée et d'absorption. Ces deux processus sont donc symétriques !

Approximation large spectre



On a vu que les taux de transition associés à ces processus sont proportionnels à $\rho(\omega_0)$. En fait, Einstein se doutait déjà que c'était le cas avant même le développement de la mécanique quantique !

b) Coefficients d'Einstein (1916)

Avec la volonté de décrire l'interaction entre le rayonnement et la matière, Einstein développe en 1916 un modèle pour l'émission et l'absorption des atomes. Il introduit alors les « coefficients d'Einstein » qui décrivent les probabilités de transitions entre l'état excité et l'état fondamental.

$|e\rangle, n_e$
 $|f\rangle, n_f$: population : nombre d'atomes dans $|f\rangle$ par unité de volume

Absorption EINSTEIN décrit la probabilité d'absorption, par un atome dans l'état fondamental, d'un rayonnement le propulsant dans l'état excité comme :

$$dn_f)_{abs} = -n_f p_{abs} dt \Rightarrow \left(\frac{dn_f}{dt} \right)_{abs} = -n_f p_{abs} = -B \rho(\omega_0) n_f$$

où n_f est la population de l'état fondamental et B une constante. On retrouve la proportionnalité à $\rho(\omega_0)$, la densité spectrale d'énergie volumique en pulsation, à la pulsation de BOHR de l'atome, $\omega_0 = \frac{E_e - E_f}{\hbar}$.

Émission stimulée EINSTEIN introduit l'émission stimulée symétriquement à l'absorption. Ce type de processus décrit l'émission d'un photon par stimulation de l'atome par le rayonnement, lorsque ce premier est dans un état excité (capable de libérer de l'énergie). Alors :

$$\left(\frac{dn_e}{dt} \right)_{stim} = -n_e p_{stim} = -B' \rho(\omega_0) n_e$$

où n_e est la population de l'état excité et B' une constante. Encore une fois, on retrouve la dépendance en $\rho(\omega_0)$, confirmée par la mécanique quantique mais prédite par EINSTEIN.

Les photons émis par émission stimulée par le rayonnement sont de même énergie, de même impulsion et de même polarisation que les photons incidents.

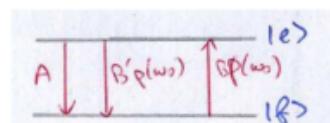
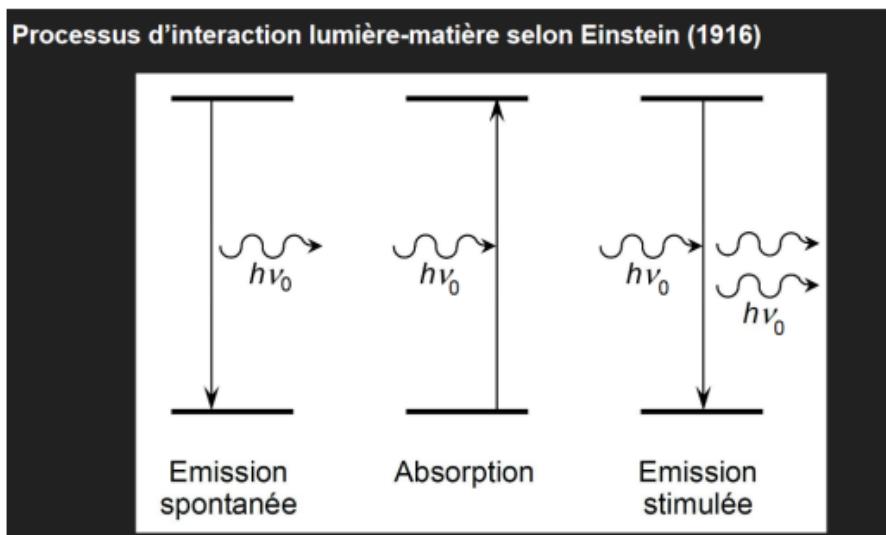
Émission spontanée Enfin, l'atome peut émettre un photon sans interagir avec le rayonnement, par simple retour à l'état fondamental, lorsqu'il se trouve dans l'état excité. Ce processus ne dépend pas du rayonnement, et ainsi :

$$\left(\frac{dn_e}{dt} \right)_{spont} = -A n_e$$

Les photons émis par émission stimulée sont de fréquence aléatoire (centrée en ν_0), de direction et de polarisation aléatoires.

Remarque : On a vu qu'une approche semi-classique permettait de démontrer les expressions des taux de transition pour les processus d'absorption et d'émission stimulée. L'émission spontanée requiert quant à elle de traiter le *champ* de manière quantique, ce qui est bien plus complexe ...

En pratique, tous ces processus sont présents.



Bilan et relation entre les coefficients Si on suppose que le nombre total d'atomes est conservé, alors :

$$\left(\frac{dn_f}{dt} \right)_{\text{tot}} = - \left(\frac{dn_e}{dt} \right)_{\text{tot}} = An_e + B'\rho(\omega_0)n_e - B\rho(\omega_0)n_f$$

Hypothèses :

- Régime stationnaire : $\left(\frac{dn_f}{dt} \right)_{\text{tot}} = 0$
- Même dégénérescence : $g_e = g_f$
- Ensemble d'atomes à l'équilibre thermodynamique avec un rayonnement de corps noir

On peut a priori considérer n'importe quel type de rayonnement lumineux en interaction avec les atomes. Considérons, par mesure de simplicité, une assemblée d'atomes en équilibre avec un rayonnement thermique de corps noir. $\rho(\omega)$ est alors connue, et donnée par la loi de PLANCK pour le corps noir. Or, à l'équilibre :

$$\rho(\omega_0) = \frac{An_e}{Bn_f - B'n_e} = \frac{A}{B^{\frac{n_f}{n_e}} - B'}$$

Or, à l'équilibre thermique, le facteur de BOLTZMANN donne le rapport des populations :

$$\frac{n_f}{n_e} = \exp \left(\frac{E_e - E_f}{k_B T} \right)$$

Ainsi :

$$\rho(\omega_0) = \frac{A}{B \exp \left(\frac{E_e - E_f}{k_B T} \right) - B'} = \frac{A}{B'} \frac{1}{\frac{B}{B'} \exp \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \right) - 1}$$

Mais la loi de PLANCK donne :

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - 1} \Rightarrow \frac{A}{B'} = \frac{\hbar\omega_0^3}{\pi^2 c^3} \quad \text{et} \quad B = B'$$

On voit que la connaissance de l'un des coefficients d'EINSTEIN donne accès à tous les autres. D'autre part, on voit que sans le processus d'émission stimulée³ (si $B = 0$), il n'existe pas de solution non triviale pour l'interaction entre la matière et le rayonnement de corps noir. On retrouve la symétrie entre émission stimulée et absorption, qui avait poussé EINSTEIN à introduire l'émission stimulée. D'autre part, on retrouve le résultat que l'on a obtenu par un traitement semi-classique : le passage de $|f\rangle$ à $|e\rangle$ a le même taux de transition que celui de $|f\rangle$ à $|e\rangle$.

On verra dans la suite que l'émission stimulée est particulièrement intéressante de par la cohérence des photons émis avec le rayonnement incident. Avec les expressions des coefficients d'EINSTEIN, on peut calculer le rapport des probabilités de transition par émission spontanée et stimulée :

$$\frac{p_{\text{stim}}}{p_{\text{spont}}} = \frac{B'\rho(\omega_0)}{A} = \frac{1}{\exp \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \right) - 1}$$

où la dernière égalité vient de la relation entre A et B' , ainsi que de la loi de PLANCK. Alors :

- à $T = 300$ K et dans le visible, on a $\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \approx \frac{6.6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{500 \times 10^{-9} \times 25 \times 10^{-3} \times 1.6 \times 10^{-19}} \approx 100$ ie $p_{\text{stim}} \ll p_{\text{spont}}$
- à $T = 3000$ K et dans le visible : $\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \approx 10$ ie toujours $p_{\text{stim}} \ll p_{\text{spont}}$.

L'émission spontanée domine devant l'émission stimulée dans les conditions expérimentales usuelles.

Pour le moment, nous avons décrit un cas idéal où les niveaux d'énergie de l'atome sont parfaitement définis. Nous allons voir que le temps de vie naturel du niveau excité limité par l'émission spontanée a un effet d'élargissement du niveau excité de l'atome.

c) Largeur de raie

Si on note $n_e(t)$ la population de l'état excité à l'instant t , et que l'on ne considère que l'émission spontanée, on a :

$$\left. \frac{dn_e}{dt} \right|_{\text{spont}} = -An_e \Rightarrow n_e(t) = n_{e,0} \exp(-At)$$

On remarque donc l'existence d'un temps $\tau = \frac{1}{A}$ caractéristique de la durée de vie des atomes dans l'état excité sous le seul effet de l'émission spontanée. Ce temps est relié à l'énergie de la transition par la relation d'HEISENBERG :

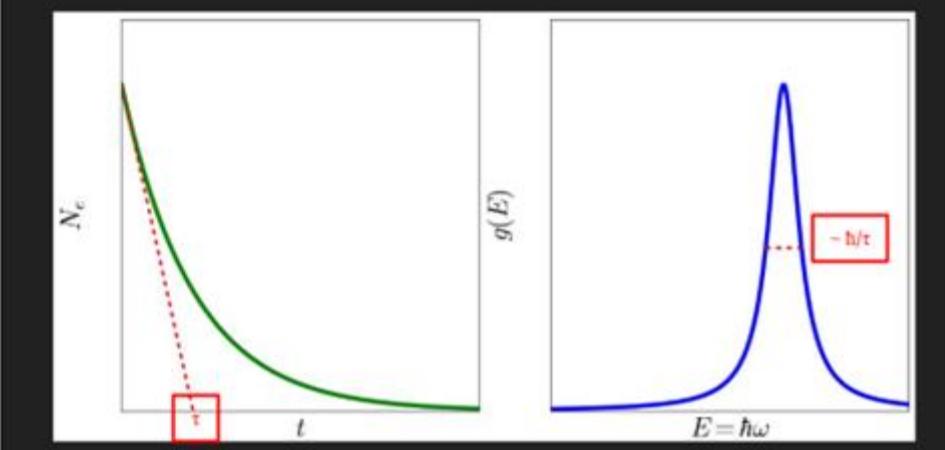
$$\delta E \tau \geq \frac{\hbar}{2} \Rightarrow \delta \omega \geq \frac{1}{2\tau}$$

On a ainsi un élargissement naturel de la raie d'émission due à l'émission spontanée de l'ordre de $\frac{1}{\tau}$ autour de la pulsation de BOHR ω_0 .

Finalement, $g(E)$ ayant une largeur $\sim \frac{1}{\tau}$ et une aire de l'ordre de 1^4 , lorsque ω s'ajuste autour de ω_0 , on peut évaluer $g(E = \hbar\omega_0)$ comme :

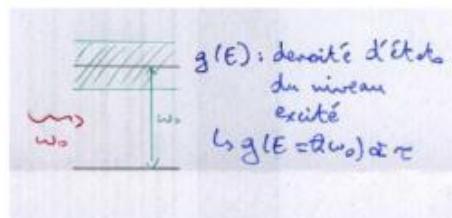
$$g(E = \hbar\omega_0) \sim \tau = \frac{1}{A}$$

Lien durée de vie - élargissement spectral



Quel est l'effet de cet élargissement sur les autres processus ? On sait que ceux-ci sont symétriques : on ne s'intéresse qu'à l'absorption.

d) Section efficace d'absorption



Considérons l'interaction entre un atome dont le niveau excité est élargi naturellement et un laser dont la pulsation $\omega = \omega_0$ (et d'amplitude E_0). Notons $g(E)$ la densité d'états en énergie dans le spectre de l'atome, qui a donc une largeur $\sim \frac{1}{\tau}$. La règle d'or de FERMI décrit le taux de transition de $|f\rangle$ vers $|e\rangle$ (qui est donc un continuum de densité d'états en énergie $g(E = \hbar\omega_0)$) dû à l'absorption comme⁵ :

$$\mathcal{R}_{f \rightarrow e} \propto |d|^2 E_0^2 g(E = \hbar\omega_0)$$

Or, on a vu que dans le modèle semi-classique, $|d|^2 \propto B$ (cf première partie). D'autre part, on peut relier E_0^2 à l'intensité du laser et donc au flux de photons incidents sur l'atome :

$$\phi_{\text{phot}} = \frac{I}{\hbar\omega} = \frac{1}{2\hbar\omega} \varepsilon_0 c E_0^2 \propto \frac{E_0^2}{\omega}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned}\mathcal{R}_{f \rightarrow e} &\propto \frac{B\omega_0}{A} \phi_{phot} \\ &\propto \frac{1}{\omega_0^2} \phi_{phot} \\ &\propto \boxed{\lambda_0^2 \phi_{phot}}\end{aligned}$$

Un calcul complet donne :

$$\boxed{\mathcal{R}_{f \rightarrow e} = \underbrace{\frac{3\lambda_0^2}{2\pi}}_{=\sigma_0} \phi_{phot}}$$

σ_0 est la section efficace d'absorption du rayonnement par l'atome. Il s'agit de la surface effective que présente le rayonnement à l'approche de l'atome. On remarque que, dans le visible :

$$\sigma_0 = \frac{3 \times (500 \times 10^{-9})^2}{2\pi} \approx 12 \times 10^6 \text{ Å}^2$$

Ainsi, les atomes sont de très bonnes antennes pour la réception du rayonnement visible.

On a réussi à partir de la mécanique quantique et à se donner un outil simple de description des interactions lumière-matière, via la section efficace. On va donc pouvoir facilement faire des équations de population pour savoir l'évolution des propriétés de la matière et du rayonnement au cours du temps.

2) Équations de population

On ne s'intéresse pas ici aux aspects fréquentiels, et on suppose que les rayonnements sont accordés sur les fréquences de Bohr des systèmes atomiques étudiés.

a) Systèmes à deux niveaux

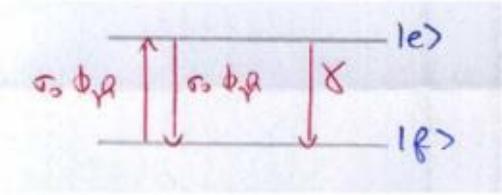
Modélisation du système à 2 niveaux



Hypothèses :

- Même dégénérescence : $g_e = g_f$
- Système fermé : $n_e + n_f = n = \text{constante}$
- On néglige l'effet de l'émission spontanée sur le flux de photons, devant l'émission stimulée.
- Taux γ de désexcitation

On représente :



Évolution de n_e et n_f On a :

$$\begin{aligned} \left(\frac{dn_e}{dt} \right)_{\text{tot}} &= +\sigma_0 \phi_{phot} n_f - \sigma_0 \phi_{phot} n_e - \gamma n_f \\ &= \underbrace{-2\sigma_0 \phi_{phot} n_e + \sigma_0 \phi_{phot} n}_{\text{couplage matière-rayonnement}} - \underbrace{\gamma n_f}_{\text{processus de relaxation}} \end{aligned}$$

Et $n_f = n - n_e$

Temps caractéristique d'évolution

$$T_{\text{évol}} = \frac{1}{\gamma + 2\sigma_0 \phi_{phot}} \leq \frac{1}{\gamma}$$

Ordre de grandeur : pour le laser néodyme YAG (grenat d'yttrium aluminium) :

$$\frac{1}{\gamma} = 240 \mu\text{s}$$

Aux échelles de temps qui nous intéressent ici, on atteint donc le régime stationnaire.

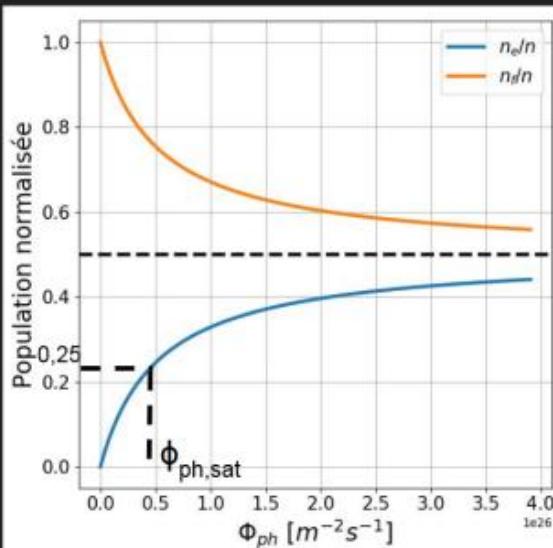
Régime stationnaire

$$\left(\frac{dn_e}{dt} \right)_{\text{tot}} = 0 \Rightarrow n_e = \frac{\sigma_0 \phi_{phot} n}{\gamma + 2\sigma_0 \phi_{phot}} \quad \text{et} \quad n_f = n - n_e$$

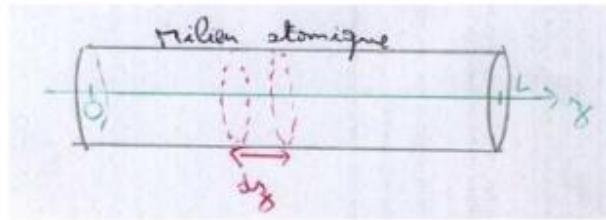
Pour des flux de photons importants, n_e et n_f tendent vers $n/2$: il y a égalisation des populations. On peut caractériser le ϕ_{phot} caractéristique de variation des populations : avec l'équation précédente, il vient :

$$\phi_{phot, \text{sat}} = \frac{\gamma}{2\sigma_0}$$

Évolution des populations du système à 2 niveaux



$$\Phi_{\text{ph, sat}} = \frac{\gamma}{2 \sigma_0}$$



Évolution de ϕ_{ph} On considère une propagation de la lumière suivant z sur une distance caractéristique L .

Bilan de photons sur une tranche dz pendant dt :

$$\begin{aligned} N_{ph}(t) &= \text{nombre de photons dans la couche } dz \text{ à } t \\ N_{ph}(t+dt) &= N_{ph}(t) + \phi_{ph}(z) Sdt - \phi_{ph}(z+dz) Sdt + \underbrace{\sigma_0 \phi_{ph} dt}_{\text{nombre d'atomes dans } e \text{ sur } dz} \end{aligned}$$

En régime stationnaire :

$$\frac{d\phi_{ph}}{dz} = \sigma_0 \phi_{ph} \underbrace{(n_e - n_f)}_{=D=\text{inversion de population}}$$

Système non linéaire : il y a couplage matière-rayonnement !

Interprétation Gain linéique :

$$\alpha = \frac{1}{\phi_{ph}} \frac{d\phi_{ph}}{dz} = \sigma_0 D < 0$$

Du fait qu'on ne peut pas faire d'inversion de population dans un système à deux niveaux : il ne peut pas y avoir amplification du rayonnement !!!

$$\alpha = -\sigma_0 n \times \underbrace{\frac{1}{1 + \frac{\phi_{ph}}{\phi_{ph,sat}}}}_{\text{terme de saturation avec } \phi_{ph}}$$

Il ne sert à rien d'appliquer un rayonnement tel que $\phi_{ph} > \phi_{ph,sat}$: ça ne changera quasiment rien aux caractéristiques optiques du milieu.

Interprétation Gain linéique :

$$\alpha = \frac{1}{\phi_{ph}} \frac{d\phi_{ph}}{dz} = \sigma_0 D < 0$$

Du fait qu'on ne peut pas faire d'inversion de population dans un système à deux niveaux : il ne peut pas y avoir amplification du rayonnement !!!

$$\alpha = -\sigma_0 n \times \underbrace{\frac{1}{1 + \frac{\phi_{ph}}{\phi_{ph,sat}}}}_{\text{terme de saturation avec } \phi_{ph}}$$

Il ne sert à rien d'appliquer un rayonnement tel que $\phi_{ph} > \phi_{ph,sat}$: ça ne changera quasiment rien aux caractéristiques optiques du milieu.

Aux flux faibles $\phi_{ph} \ll \phi_{ph,sat}$:

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_{ph}}{dz} &\simeq -\sigma_0 n \phi_{ph} \\ \Rightarrow \ln \frac{\phi_{ph}(z=0)}{\phi_{ph}(z=L)} &= \sigma_0 n L = A : \text{absorbance} \end{aligned}$$

Loi de Beer-Lambert (!!) La loi de Beer-Lambert n'est valable qu'à ϕ_{ph} faible !

Application : on est capable de quantifier n par exemple : hyper utile en chimie.

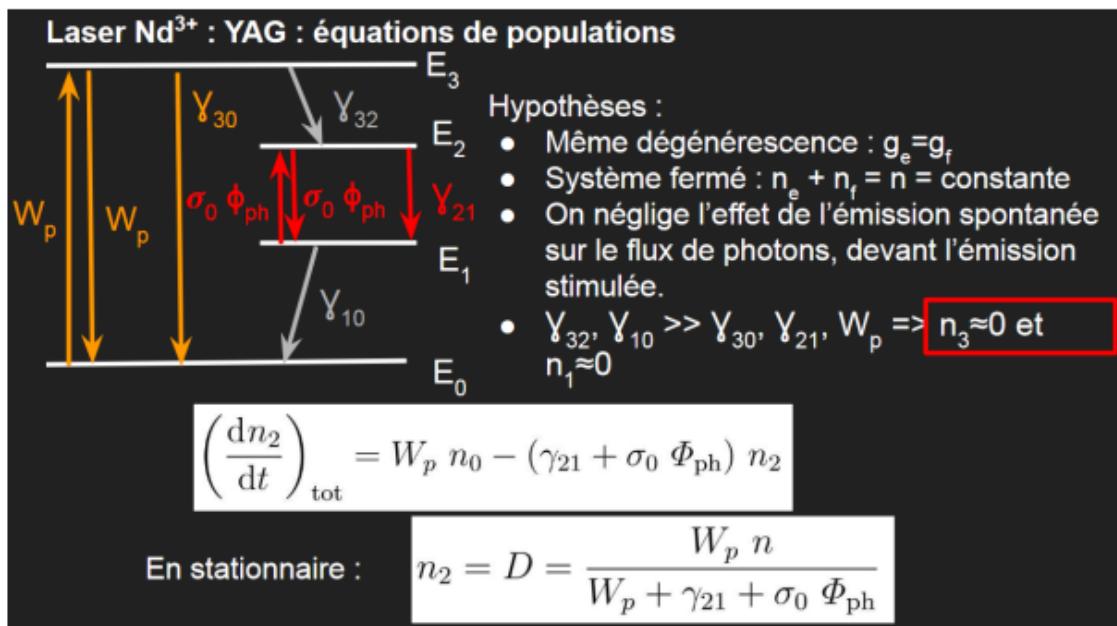
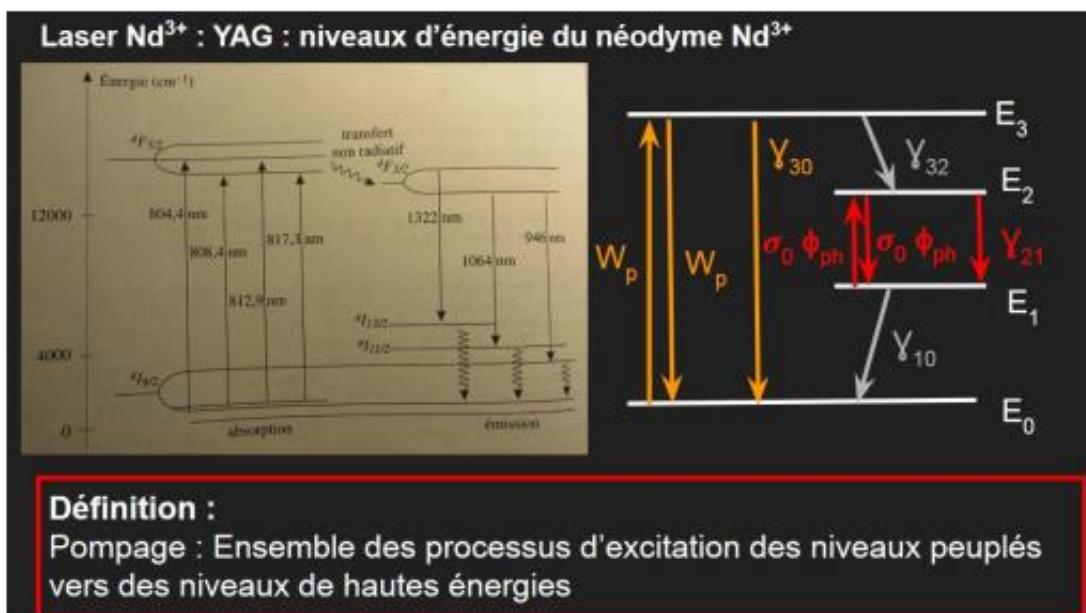
Objectif : utiliser les propriétés amplificatrices d'un milieu atomique pour amplifier la lumière. Donc on veut une inversion de population, et donc étude d'un système avec plus de 2 niveaux.

b) Exemple : laser Nd³⁺ : YAG

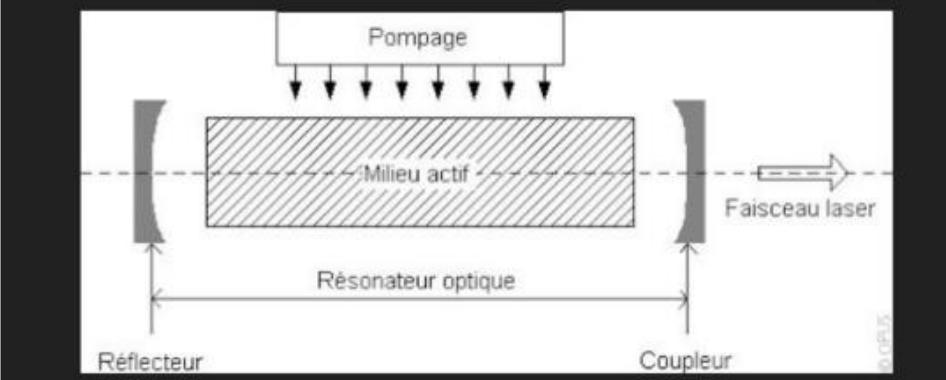
On a le schéma des niveaux atomiques de Nd³⁺. On modélise cet ion par un système à 4 niveaux.
+ Définition du pompage

On fait les mêmes hypothèses que dans la partie précédente, en ajoutant que les taux de relaxation entre les niveaux 3 et 2, puis 1 et 0 sont plus grands que tous les autres taux de transition impliquant les niveaux 0 et 3. Donc on suppose que $n_3 \approx 0$ et $n_1 \approx 0$. On en déduit ainsi, par les équations de population en régime stationnaire, l'inversion de population en fonction du flux de photons et du taux de pompage.

On s'intéresse à une cavité laser. Il s'agit d'une cavité fermée dans laquelle le rayonnement passe un grand nombre de fois par le milieu amplificateur. Des pertes de rayonnement ont lieu, ne serait-ce que pour récupérer la lumière laser en sortie.



Laser Nd³⁺ : YAG : équations de populations



Rayonnement Pertes modélisées par :

$$\left. \frac{d\phi_{ph}}{dz} \right|_{\text{pertes}} = -\frac{\kappa}{c} \phi_{ph}$$

avec κ (s^{-1}) : taux de relaxation lié aux pertes de rayonnement

Sur un tour de longueur L_{cav} :

$$\phi_{ph}(z = 0) = \phi_{ph}(z = 0) e^{-\frac{\kappa}{c} L_{cav}} \times e^{+\sigma_0 D L}$$

On en déduit les solutions stationnaires stables du système : [Cf. diapo]

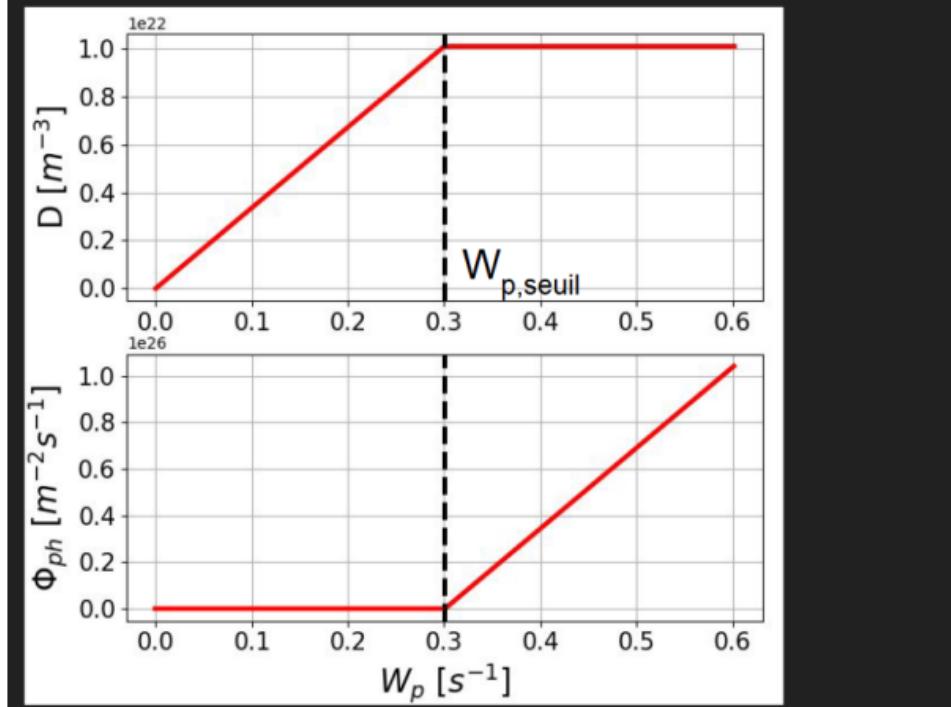
$$W_{p,\text{seuil}} = \frac{\kappa \gamma_{21} L_{cav}}{\sigma_0 c n L}$$

En régime d'oscillation laser, on a donc le gain qui est égal aux pertes optiques du système. Si l'on veut réaliser un laser, il faut que le taux de pompage seuil ne soit pas trop élevé pour pouvoir l'atteindre.

Pour obtenir l'effet laser, il faut :

- de faibles pertes κ dans la cavité
- une section efficace d'absorption σ_0 grande, ce qui explique pourquoi le maser a été plus simple à réaliser que le laser !
- un pompage efficace
- un taux de relaxation du niveau 2 faible (longue durée de vie de 2)

Laser Nd³⁺ : YAG : solutions stationnaires stables



Le traitement semi-classique précédent suffit pour de nombreuses applications comme le laser, très utilisé aujourd’hui !

Pour rappel, la lumière laser a des propriétés de :

- Cohérence temporelle et spatiale
- Puissance (kW en continu pour Nd³⁺ : YAG)
- Directivité ($w_0 \simeq 1\text{mm}$)

Ordres de grandeur :

- $\sigma_0 \simeq 4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$
- $1/\gamma_{21} \simeq 240 \mu\text{s}$
- $1/\kappa \simeq 33 \text{ ns}$

IX Les lasers

Voir le cours complet sur le site de l’École Internationale du Waist 😊