

XXIII

Particule dans un puits de potentiel - états liés de la particule

PLAN DU CHAPITRE

I	Situation du problème	3
I.1	Confinement d'une particule : comparaison "classique-quantique"	3
I.2	Modélisation	4
I.3	Fonction d'onde en région de potentiel infini - dégagement des C.L. du puits infini	5
II	Etats stationnaires du puits infini	5
II.1	Equation de Schrödinger indépendante du temps - Etats liés	5
II.2	Résolution - quantification de l'énergie	6
	a - Fonction d'onde - les états liés	6
	b - Quantification de l'énergie	7
	c - Allure des fonctions d'onde spatiales	8
	d - Application : première transition électronique dans la molécule d'hexa-1,3,5-triène	8
II.3	Analogie avec la corde vibrante (mode propre de vibration \equiv état stationnaire)	9
	a - Principe	9
	b - Exemple d'application : détermination des niveaux énergétiques de la particule confinée	10
III	Le double puits de potentiel : application à l'oscillation de la molécule d'ammoniac - MAZER	10
III.1	Structure de la molécule - modélisation du potentiel	10
III.2	Première approche : double puits infini	11
	a - Principe d'obtention des fonctions d'onde "attendues" - dégénérescence des niveaux d'énergie	11

	b - Exploitation des symétries - fonctions d'onde plus "commodes"	12
III.3	Double puits "fini"	12
	a - Fonctions d'ondes "idéales" : symétriques et antisymétriques	12
	b - Quantification de l'énergie - équation transcendante - équation algébrique approximée	13
	c - Application : le MASER à ammoniac (1953)	16

I Situation du problème

I.1 Confinement d'une particule : comparaison "classique-quantique"

■ CAS CLASSIQUE :

On considère une bille macroscopique, donc un objet classique, confinée dans une cuvette unidimensionnelle selon x , i.e. sans modification de profil de cuvette dans la direction y . On peut envisager deux situations mécaniques en x_{min} (fond de cuvette) :

- ◇ la bille possède une énergie égale à l'énergie potentielle minimale $E = E_{p_{min}} \Rightarrow E_c(x_{min}) = E_{c_{max}} = E - E_{p_{min}} = 0$ bille est au repos au fond de la cuvette
- ◇ la bille possède une énergie supérieure à l'énergie potentielle minimale $E > E_{p_{min}} \Rightarrow E_c(x_{min}) = E_{c_{max}} = E - E_{p_{min}} > 0$ bille en oscillation dans la cuvette

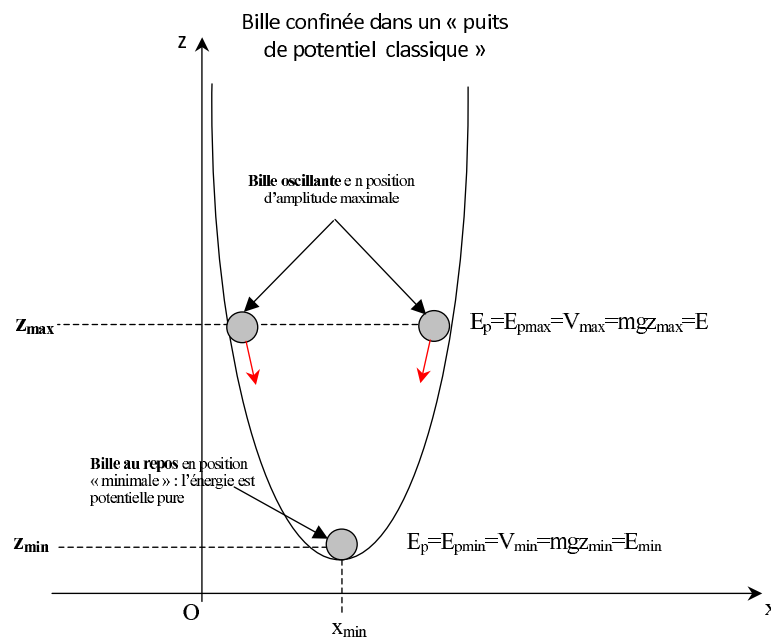


FIGURE XXIII.1 – Confinement d'une bille dans une cuvette

CONCLUSIONS :

un objet au comportement **classique** peut être au repos, ou bien réaliser d'incessants allers-retours dans la cuvette.

NB : murs de la cuvette \equiv "barrières de potentiel" car infranchissables.

■ CAS QUANTIQUE :

Supposons que nous puissions confiner une particule quantique dans un puits de potentiel unidimensionnel (selon x). En notant L la largeur du puits, on a nécessairement une majoration de l'incertitude sur la position de la particule :

$$\Delta x < L$$

et d'après la relation d'incertitude de Heisenberg :

$$|p| = |p_x| = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle} = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \underbrace{\langle p \rangle^2}_{=0}} = \Delta p_x \simeq \frac{\hbar}{\Delta x} > \frac{\hbar}{L}$$

soit un ordre de grandeur pour l'énergie cinétique minimale (non relativiste) :

$$E_c > E_{c_{min}} = \frac{p_{min}^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2m \cdot L^2} > 0$$

CONCLUSIONS :

- ◇ une particule quantique confinée **ne peut jamais être au repos** $\Rightarrow E_c > 0$ effet **purement quantique**
- ◇ L'énergie minimale d'une particule quantique sera d'autant plus élevée que L_c est petit.

I.2 Modélisation

Dans de nombreuses situations quantiques, une particule se retrouve confinée à l'intérieur de **deux barrières de potentiel** ;

Exemples :

- électrons de *liaisons covalentes conjuguées* dans un hydrocarbure qui peut se déplacer sur l'ensemble du squelette carboné de la molécule, mais ne peut sortir de la molécule. cf. plus bas : *niveaux d'énergie de l'hex-1,3,5-trène*.
- Diode L.A.S.E.R. dans laquelle des électrons d'un matériau semi-conducteur sont confinés en sandwich entre deux autres matériaux infranchissables quantiquement (Diode GaAs)

QUESTION : quelle est l'évolution d'une particule quantique dans un potentiel 1D $V(x)$ présentant l'allure d'un **puits** ?

Dans un cas physique, le potentiel $V(x)$ ne peut présenter de discontinuité et possède donc une allure **curviligne** comme sur la représentation ci-dessous ; si sa variation est importante autour des abscisses frontières, on se propose alors de le modéliser par un puits infini dont l'analyse, bien plus simple, fournit des résultats qualitatifs intéressants et, dans une certaine mesure, transposables au cas du potentiel réel :

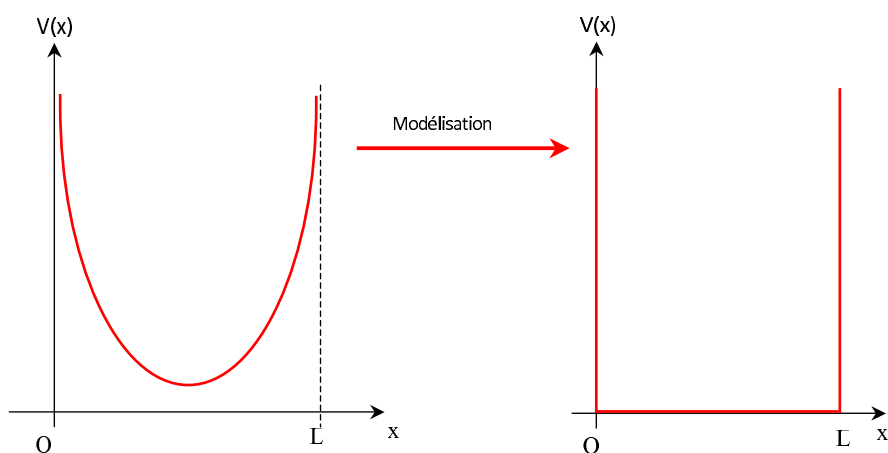


FIGURE XXIII.2 – Modélisation d'un puits quantique infini

Attention : ce modèle ne peut absolument pas représenter un potentiel physique puisque si $V(x)$ est discontinu en $x = 0$ et $x = L$, alors $\vec{F}(x)\Big|_{x=0,L} = -\overrightarrow{\text{grad}}[V(x)]\Big|_{x=0,L} \longrightarrow \pm\infty$ ce qui n'est pas un cas physique.

1.3 Fonction d'onde en région de potentiel infini - dégagement des C.L. du puits infini

Pour dégager les CL du problème du puits infini, on peut faire l'analyse suivante : supposons dans un premier temps que le potentiel possède la forme d'une marche de hauteur finie V_0 séparant deux domaines d'espace $x \leq L$ et $x \geq L$:

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

L'ESIT pour un état stationnaire $\psi(x, t) = \varphi(x) \cdot e^{-j\frac{E}{\hbar}t}$ tel que $E < V_0$ s'écrit pour ces deux domaines :

$$\left[\begin{array}{l} \varphi''(x) + k^2 \cdot \varphi(x) = 0 \quad \text{pour } x < L \text{ en posant } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \\ \varphi''(x) - \kappa^2 \cdot \varphi(x) = 0 \quad \text{pour } x \geq L \text{ en posant } \kappa^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \end{array} \right.$$

Dans la région $x \geq L$ les solutions s'écrivent : $\varphi(x) = C \cdot e^{\kappa x} + D \cdot e^{-\kappa x} \xrightarrow{|\varphi(x)| \text{ finie}} \varphi(x) = D \cdot e^{-\kappa x}$

Si la marche possède une hauteur infinie, i.e. $V_0 \longrightarrow \infty$ alors $\kappa \longrightarrow \infty$ et donc :

$$\boxed{\varphi(x \geq L) = 0}$$

A RETENIR : la fonction d'onde d'une particule quantique est nulle dans toute région de l'espace de potentiel considéré comme infini, donc la probabilité de présence de la particule y est également nulle.

CONSÉQUENCES : On tire de cette analyse les C.L. sur $\varphi(x)$ du problème du puits infini :

$$\left[\begin{array}{l} \psi(x \leq 0, t) = 0 \rightarrow \varphi(x \leq 0) = 0 \\ \psi(x \geq L, t) = 0 \rightarrow \varphi(x \geq L) = 0 \end{array} \right.$$

Par ailleurs, on a les relations de raccordement (cf chapitre précédent) suivantes :

$$\left[\begin{array}{l} \psi(x = 0^-, t) = \psi(x = 0^+, t) = 0 \rightarrow \varphi(x = 0^-) = \varphi(x = 0^+) = 0 \\ \psi(x = L^-, t) = \psi(x = L^+, t) = 0 \rightarrow \varphi(x = L^-) = \varphi(x = L^+) = 0 \end{array} \right.$$

II Etats stationnaires du puits infini

II.1 Equation de Schrödinger indépendante du temps - Etats liés

On recherche les états stationnaires de la particule dans le cas du puits décrit en début de chapitre, soit :

$$\psi(x, t) = \varphi(x) \cdot e^{-j\frac{E}{\hbar}t}$$

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit pour $x \in]-\infty, \infty[$:

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

D'après le paragraphe ci-dessus, on sait que
$$\begin{cases} \varphi(x) = 0 \quad \forall x \in \mathbb{R} - [0, L] \\ \varphi(x) \neq 0 \quad \forall x \in [0, L] \end{cases}$$

ainsi l'analyse de l'ESIT se limitera à la zone de potentiel nul, donc dans le puits : $x \in [0, L]$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x \in [0, L]) = E \cdot \varphi(x \in [0, L])$$

soit :

$$\boxed{\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x \in [0, L]) + k^2 \cdot \varphi(x \in [0, L]) = 0 \quad \text{avec} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (\text{XXIII.1})$$

Définition II-1: ETATS LIÉS D'UNE PARTICULE

Une particule "déposée" initialement dans un puits de potentiel infini **ne pourra s'en échapper !**. Les états quantiques possibles de la particule sont appelés **états liés de la particule**.

II.2 Résolution - quantification de l'énergie

a - Fonction d'onde - les états liés

La résolution de cette équation fournit trois types de solutions suivant la valeur de E :

- CAS $E < 0$ ET $E = 0$: impossible car $E = V(x \in [0; L]) + E_c(x \in [0; L]) = E_c(x \in [0; L]) \geq E_c(\min) = \frac{\hbar^2}{2mL^2} > 0$

Conclusion : les cas $E < 0$ et $E = 0$ sont à rejeter

- Cas $E > 0$:

La solution s'écrit alors :

$$\Rightarrow \varphi(x) = A \cdot \sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x\right) + B \cdot \cos\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x\right)$$

Là encore les CL imposent :

$$\begin{cases} \varphi(x=0) = 0 \Rightarrow B = 0 \Rightarrow \varphi(x) = A \sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x\right) \\ \varphi(x=L) = 0 \Rightarrow \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} L = n\pi \Rightarrow \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \frac{n\pi}{L} \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}^* \end{cases}$$

La fonction $\varphi_n(x)$ s'écrit donc : $\varphi_n(x) = A_n \cdot \sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x\right) = A_n \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right)$

La fonction d'onde complète de la particule s'écrit ainsi :

$$\psi_n(x, t) = \varphi_n(x) \cdot e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}$$

La condition de normalisation permet de dégager la valeur de la constante A :

$$\int_{\mathcal{D}} dP = \int_0^L |\psi(x, t)|^2 \cdot dx = A_n^2 \cdot \underbrace{\int_0^L \sin^2 \left(n \frac{\pi}{L} x \right) \cdot dx}_{=\frac{1}{2}L} = 1$$

qui donne $A_n = \sqrt{\frac{2}{L}} = A \neq fct(n)$

A RETENIR :

■ le cas $E > 0$ est le seul à retenir

■ Les fonctions d'espace $\varphi_n(x)$ de la particule dans le puits s'écrivent donc :

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \quad (\text{XXIII.2})$$

■ La particule est confinée, donc dans un état dit **lié**.

Remarque II-1: PRODUIT SCALAIRE - CONSÉQUENCES

On munit l'espace de Hilbert (ou espace des fonctions de carré sommable), espace vectoriel des fonctions d'onde de la mécanique quantique, du produit scalaire hermitien défini par :

$$(\psi_n(x, t), \psi_m(x, t)) = \int_{\mathcal{D}} \psi_n^*(x, t) \times \psi_m(x, t) = e^{-j \frac{(E_m - E_n)}{\hbar} t} \cdot \frac{2}{L} \int_0^L \sin \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \times \sin \left(\frac{m\pi}{L} x \right) \cdot dx$$

soit :

$$(\psi_n(x, t), \psi_m(x, t)) = e^{-j \frac{(E_m - E_n)}{\hbar} t} \cdot \frac{1}{L} \int_0^L \left[\cos \left(\frac{(n - m)\pi}{L} x \right) - \cos \left(\frac{(n + m)\pi}{L} x \right) \right] \cdot dx$$

Cette intégrale est toujours nulle si $n \neq m$; ainsi, les fonctions d'onde d'états quantiques **stationnaires** différents sont normales entre-elles. En posant $n = m$ on retrouve naturellement la **condition de normalisation**.

b - Quantification de l'énergie

Les C.L. dictent donc la forme de la fonction d'onde. La CL en $x = L$ impose également **la quantification de l'énergie** avec :

$$\sqrt{\frac{2mE_n}{\hbar^2}} = \frac{n\pi}{L} \Rightarrow E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \text{ avec } n \in \mathbb{N}^*$$

Comme le prévoyait le principe d'incertitude d'Heisenberg, une particule dans le premier niveau possède une énergie cinétique non nulle i.e. pas de situation de repos ; c'est l'énergie minimale de confinement :

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$$

c - Allure des fonctions d'onde spatiales

en live !

d - Application : première transition électronique dans la molécule d'hexa-1,3,5-triène

On considère la molécule d'Hexa-1,3,5-triène qui présente une chaîne d'insaturations conjuguées :



FIGURE XXIII.3 – L'hexa-1,3,5-triène comme un puits de potentiel infini

HYPOTHÈSES :

- Le squelette carboné de la molécule est vu comme un puits de potentiel infini, i.e. une boîte quantique "1D" de longueur L .
- Les électrons π conjugués de la molécule sont libres de se déplacer sur le squelette carboné.
- Compte tenu de la taille de la molécule par rapport à la taille d'un électron, on considère les e^- indépendants les uns des autres.
- L' énergie de chaque électron π est donnée par l' énergie d'une particule en puits 1D, soit : $E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$
- Selon le principe d'exclusion de Pauli, on peut placer deux électrons de spin "antiparallèles" sur chaque niveau car ils n'ont pas tous leurs nombres quantiques identiques : le spin les différencie !

Compte tenu des 6 électrons à répartir sur la structure énergétique de la molécule, l'état fondamental peut être représenté ainsi :

- Plus haut niveau occupé (HOMO : highest occupied molecular orbital) : $E_3 = 9 \frac{h^2}{8mL^2}$
- Plus bas niveau vacant (LUMO : lowest unoccupied molecular orbital) $E_4 = 16 \frac{h^2}{8mL^2}$.

La relation de Planck permet le calcul de la longueur d'onde maximale i.e. transition d'énergie minimale du spectre d'absorption correspond à la raie $n = 3 \rightarrow n = 4$:

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{16 \frac{h^2}{8mL^2} - 9 \frac{h^2}{8mL^2}} = \frac{8mL^2c}{7h}$$

On retiendra pour la longueur de la molécule :

$$L = 3 \times \underbrace{d_{C=C}}_{=1,35 \text{ \AA}} + 2 \times \underbrace{d_{C-C}}_{=1,54 \text{ \AA}} = 7,13 \text{ \AA}$$

L'application numérique donne alors pour la longueur d'onde maximale d'absorption $\lambda_{max} = 0,239 \text{ \mu m}$ (proche U.V.)

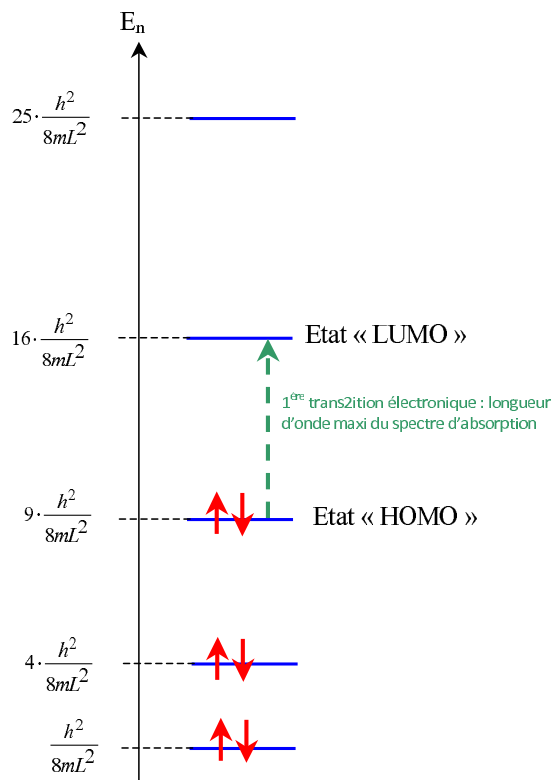


FIGURE XXIII.4 – structure électronique de la molécule d'hexatriène

II.3 Analogie avec la corde vibrante (mode propre de vibration \equiv état stationnaire)

a - Principe

HYPOTHÈSE : corde oscillante attachée à ses extrémités en $x = 0$ et $x = L$ donc $\psi(0, t) = \psi(L, t) = 0$.

$$c^2 \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial t^2} = 0 \quad \text{avec } c = \sqrt{\frac{T}{\mu}} \text{ célérité de l'onde} \quad (\text{XXIII.3})$$

IDÉE : on recherche les modes propres de la corde par séparation de variables (x,t) (même démarche que dans le cas de la cavité résonante 1D) : $\psi(x, t) = \phi(x) \cdot \chi(t)$

$$(e) \Leftrightarrow c^2 \frac{\phi''(x)}{\phi(x)} = \frac{\chi''(t)}{\chi(t)} = K$$

La seule solution physique pour répondre aux CL est : $K = -\omega^2 < 0$ avec $\omega > 0$; il vient alors :

$$\phi''(x) + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \phi(x) = 0 \quad \text{et} \quad \chi''(t) + \omega^2 \chi(t) = 0$$

RÉSOLUTION : on trouve des solutions harmoniques pour les deux fonctions :
$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi(x) = A \sin(\frac{\omega}{c}x) + B \cos(\frac{\omega}{c}x) \\ \chi(t) = C \cos(\omega t + \underbrace{\varphi}_{=0 \text{ arbitraire}}) \end{array} \right.$$

EXPLOITATION DES CL :
$$\left\{ \begin{array}{l} \psi(0, t) = 0 \implies \varphi(0) = 0 \implies B = 0 \\ \psi(L, t) = 0 \implies \varphi(L) = 0 \implies \frac{\omega}{c}L = n\pi \implies \omega_n = \frac{n\pi c}{L} \quad (n \in \mathbb{N}^*) \end{array} \right.$$

soit finalement :

$$\varphi_n(x) = A_n \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Les fonctions d'onde **spatiales** de la particule confinée et de la corde vibrante, bien que régies par des EDP différentes (EDS pour la particule et EDA pour la corde) présentent des formes analogues. Ce sont les **conditions aux limites identiques** qui entraînent ces similitudes importantes dans les résultats.

LONGUEUR D'ONDE DES MODES : $\lambda_n = \frac{2\pi c}{\omega_n} = \frac{2\pi c L}{n\pi c} = \frac{2L}{n}$ soit :

$$L = n \frac{\lambda_n}{2} \quad \text{i.e. nombre entier de demi-période(s) entre } x = 0 \text{ et } x = L$$

b - Exemple d'application : détermination des niveaux énergétiques de la particule confinée

On peut rapidement retrouver les niveaux énergétiques de la particule dans le puits infini en exploitant cette analogie :

l'énergie de la particule dans le puits est de nature purement cinétique donc : $E = E_c = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m\lambda^2}$

or $\lambda^2 = \frac{4L^2}{n^2}$

d'où le résultat attendu : $E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$

III Le double puits de potentiel : application à l'oscillation de la molécule d'ammoniac - MAZER

III.1 Structure de la molécule - modélisation du potentiel

La structure schématisée de la molécule d'ammoniac NH_3 est la suivante :

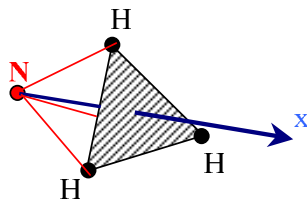


FIGURE XXIII.5 – Structure de la molécule d'ammoniac

MODÉLISATION :

- Atome d'azote bien plus lourd que ceux d'hydrogène $\Rightarrow N$ fixe en $x = 0$.
- Les 3 H forment un triangle équilatéral avec $d(H, H) \simeq cste$
- L'axe du triangle passe toujours par N
- On choisit l'énergie potentielle nulle dans les positions symétriques de minimum (position classique de l'azote)

HYPOTHÈSE : le plan des atomes d'hydrogène peut osciller entre deux positions extrêmes de part et d'autre de la position $x = 0$ de l'azote \Rightarrow On va étudier l'état d'une particule fictive (cf principe de réduction d'un problème à 2 corps : le CDM des 3H et l'azote N) de masse $m = \frac{3m_H \cdot m_N}{3m_H + m_N}$ représentant ces 4 atomes et qui oscille sur l'axe (Ox).

Allure du potentiel dans lequel est plongée la particule fictive (commentaires en live) :

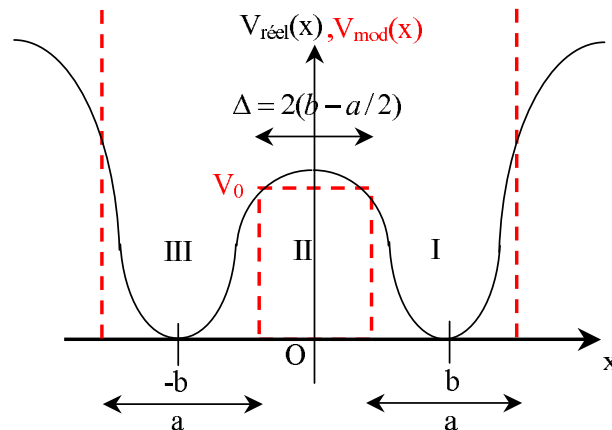


FIGURE XXIII.6 – Modélisation de l'énergie potentielle de la molécule d'ammoniac

NB : la présence d'une marche finie laisse augurer d'une intervention de l'effet tunnel si l'on suppose une énergie $E < V_0 \Rightarrow$ passage possible de la particule fictive de part et d'autre de la position médiane $x = 0$.

III.2 Première approche : double puits infini

a - Principe d'obtention des fonctions d'onde "attendues" - dégénérescence des niveaux d'énergie

On se propose dans un premier temps de considérer que les deux puits sont infinis i.e. $V_0 \rightarrow \infty \Rightarrow$ pas d'effet tunnel possible et puits **totale**ment découplés \Rightarrow la particule est : $\left\{ \begin{array}{l} \text{soit dans le puits de gauche} \\ \text{soit dans le puits de droite} \end{array} \right.$

CONSÉQUENCES 1 :

- Energie de la particule pour chaque puits : $E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}$ avec $k_n = n \frac{\pi}{a}$
- Fonctions d'onde associées (montré en LIVE par symétrie) :
$$\begin{cases} \varphi_g^n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left[k_n \left(b + \frac{a}{2} + x \right) \right] & \text{si particule dans le puits de gauche} \\ \varphi_d^n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left[k_n \left(b + \frac{a}{2} - x \right) \right] & \text{si particule dans le puits de droite} \end{cases}$$

CONSEQUENCES 2 : pour chaque niveau d'énergie n , on a deux états possibles "gauche" ou "droite"

⇒ on dit que chaque niveau d'énergie est deux fois dégénéré. La dégénérescence est souvent noté g . Ici $g=2$.

Exercice de cours: (III.2) - n° 1. Tracer l'allure des fonctions d'onde $\varphi_g^1(x)$ et $\varphi_d^1(x)$ du niveau fondamental.

b - Exploitation des symétries - fonctions d'onde plus "commodes"

Les fonctions $\varphi_d^n(x)$ et $\varphi_g^n(x)$ sont des états stationnaires de même énergie :

→ toute combinaison linéaire de ces deux états est également état stationnaire pour la même énergie.

Il est très commode à ce stade, et la justification sera évidente plus bas de changer de base de solutions en adoptant justement deux combinaisons linéaires particulières :

$$\left[\begin{array}{l} \text{combinaison symétrique par rapport à } x=0 \text{ donc paire} \quad \varphi_{sn}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_d^n(x) + \varphi_g^n(x)] \text{ énergie } E_n \\ \text{combinaison antisymétrique par rapport à } x=0 \text{ donc impaire} \quad \varphi_{an}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_d^n(x) - \varphi_g^n(x)] \text{ énergie } E_n \text{ encore} \end{array} \right.$$

CONCLUSION : les états symétrique $\varphi_{sn}(x)$ et antisymétrique $\varphi_{an}(x)$ sont des états dégénérés de la même énergie E_n .

Exercice de cours: (III.2) - n° 2. Tracer de l'allure des deux fonctions de plus basses énergie ($n=1$) $\varphi_{s1}(x)$ et $\varphi_{a1}(x)$.

III.3 Double puits "fini"

a - Fonctions d'ondes "idéales" : symétriques et antisymétriques

On recherche cette fois les solutions dans le cadre du double puits carré fini, pour $E < V_0$:

Dans les régions I, II, et III, les fonctions d'onde ont forcément la forme suivante (pour assurer les CL sur les "murs" de potentiels infinis) :

$$\left[\begin{array}{l} \varphi_1(x) = A_1 \sin \left[k \left(b + \frac{a}{2} - x \right) \right] \\ \varphi_2(x) = A_2 e^{\kappa x} + A_2' e^{-\kappa x} \\ \varphi_3(x) = A_3 \sin \left[k \left(b + \frac{a}{2} + x \right) \right] \end{array} \right. \quad \text{avec :} \quad \left\{ \begin{array}{l} k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \\ \kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \end{array} \right.$$

ASTUCE ESSENTIELLE (DONC À CONNAÎTRE!!!) : $V(x)$ est symétrique par rapport à l'axe de la molécule

i.e. pair → $V(x)$ paire donc la densité de probabilité de présence est symétrique donc paire → $|\varphi(x)|^2 = |\varphi(-x)|^2$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \varphi_s(x) = \varphi_s(-x) \text{ solutions paires donc symétriques} \\ \varphi_a(x) = -\varphi_a(-x) \text{ solutions impaires donc antisymétriques} \end{array} \right.$$

CONSÉQUENCE : dans les 3 domaines, les solutions doivent être, suivant leur parité :

$$\begin{cases} \varphi_{1s}(x) = A_s \sin \left[k_s \left(b + \frac{a}{2} - x \right) \right] & \text{et} & \varphi_{1a}(x) = A_a \sin \left[k_a \left(b + \frac{a}{2} - x \right) \right] \\ \varphi_{2s}(x) = B_s \cosh(\kappa_s x) & \text{et} & \varphi_{2a}(x) = B_a \sinh(\kappa_a x) \\ \varphi_{3s}(x) = A_s \sin \left[k_s \left(b + \frac{a}{2} + x \right) \right] & \text{et} & \varphi_{3a}(x) = -A_a \sin \left[k_a \left(b + \frac{a}{2} + x \right) \right] \end{cases}$$

avec :

$$\begin{cases} k_{s/a} = \sqrt{\frac{2mE_{s/a}}{\hbar^2}} \\ \kappa_{s/a} = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E_{s/a})}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2} - k_{s/a}^2} \end{cases}$$

Exercice de cours: (III.3) - n° 3. A partir des tracés des fonctions d'onde $\varphi_s^1(x)$ et $\varphi_a^1(x)$ dans le cas du double puits infini, tracer l'allure de ces mêmes fonctions de plus basse énergie dans le cas du double puits fini.

b - Quantification de l'énergie - équation transcendante - équation algébrique approximée

C'est là-encore les conditions de raccordement de la fonction d'onde (continuité) et de sa dérivée qui vont livrer les conditions de quantification :

- CONTINUITÉ EN $x = +(b - a/2)$ par exemple pour la fonction symétrique

$$\begin{cases} \text{pour } \varphi_s : A_s \sin(k_s a) = B_s \cosh \left[\kappa \left(b - \frac{a}{2} \right) \right] \\ \text{pour } \varphi'_s : -A_s k_s \cos(k_s a) = B_s \kappa_s \sinh \left[\kappa \left(b - \frac{a}{2} \right) \right] \end{cases} \xrightarrow{\text{rapport m. à m.}} \tan(k_s a) = -\frac{k_s}{\kappa_s} \coth \left[\kappa_s \left(b - \frac{a}{2} \right) \right]$$

soit :

$$(e_s) \Leftrightarrow \tan(k_s a) = -\frac{k_s}{\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2} - k_s^2}} \coth \left[\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2} - k_s^2} \cdot \left(b - \frac{a}{2} \right) \right]$$

- CONTINUITÉ EN $x = -(b - a/2)$ par exemple pour la fonction antisymétrique
on trouve de même pour les solutions antisymétriques :

$$(e_A) \Leftrightarrow \tan(k_a a) = -\frac{k_a}{\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2} - k_a^2}} \tanh \left[\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2} - k_a^2} \cdot \left(b - \frac{a}{2} \right) \right]$$

ANALYSE SUCCINCTE DES SOLUTIONS :

Les deux équations transcendantes précédentes livrent des séries de racines : k_{s1}, k_{s2}, \dots et k_{a1}, k_{a2}, \dots et avec la relation :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

on obtient les valeurs d'énergies $E_{s1}, E_{s2}, \dots, E_{sn}$ pour les solutions symétriques et $E_{a1}, E_{a2}, \dots, E_{an}$ pour les solutions antisymétriques, et elles sont différentes!!!! il n'y a donc plus de dégénérescence $g=2$ pour chaque niveau!!!

→ l'effet tunnel a levé la dégénérescence!!!!

EQUATIONS APPROXIMÉES :

Si on suppose que la barrière est haute $V_0 \gg E$ alors $\kappa \simeq \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} \gg k$ et $\kappa a \gg 1$; les équations précédentes se simplifient par DL1¹ :

- CAS SYMÉTRIQUE :

$$(e_s) \Leftrightarrow \tan(k_s a) \simeq -\frac{k_s}{\kappa_s} \left[1 + 2e^{-2\kappa(b-a/2)} \right]$$

- CAS ANTISYMÉTRIQUE :

$$(e_a) \Leftrightarrow \tan(k_a a) \simeq -\frac{k_a}{\kappa_a} \left[1 - 2e^{-2\kappa(b-a/2)} \right]$$

On peut envisager deux méthodes de résolution : $\left[\begin{array}{l} \text{résolution numérique : il faut simplement connaître } V_0, m, b, a \\ \text{résolution graphique : OK !} \end{array} \right.$

RÉSOLUTION GRAPHIQUE : on propose ci-dessous l'analyse des deux premiers niveaux symétrique et antisymétrique (fondamental)

Posons les fonctions : $\left[\begin{array}{l} Y(s) = -\frac{1}{\kappa a} \overbrace{\left(1 + 2e^{-2\kappa(b-a/2)} \right)}^{=\epsilon_s} \times ka = -\epsilon_s \cdot ka \\ Y(a) = -\frac{1}{\kappa a} \underbrace{\left(1 - 2e^{-2\kappa(b-a/2)} \right)}_{=\epsilon_a} \times ka = -\epsilon_a \cdot ka \end{array} \right.$ qui sont des droites de pentes respectives ϵ_s et ϵ_a dans le plan (ka, Y)

Leur première intersection avec $\tan(ka)$ donne les solutions $k_{0s}a$ et $k_{0a}a$, ce qui permettra de déterminer les valeurs des premières énergies E_{0s} et E_{0a} .

1. $\tanh x = \frac{1 - e^{-2x}}{1 + e^{-2x}} \simeq (1 - e^{-2x})(1 - e^{-2x}) \simeq 1 - 2e^{-2x}$ et de même $\coth x \simeq 1 + 2e^{-2x}$

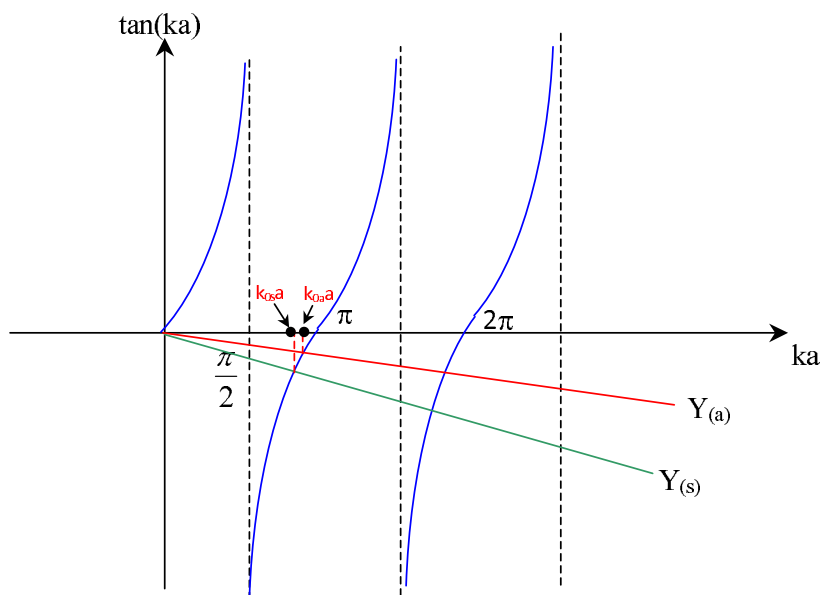


FIGURE XXIII.7 – Résolution graphique des équations transcendentes

Commentaires :

- On constate que $k_{0s} < k_{0a}$ ce qui conduit à $E_{0s} = \frac{\hbar^2 k_{0s}^2}{2m} < E_{0a} = \frac{\hbar^2 k_{0a}^2}{2m}$.

Nous avons traités ceci par le calcul, mais on peut très facilement retrouver cela qualitativement en remarquant que l'énergie augmente lorsque le nombre d'onde k augmente dans le cas des puits découplés. La fonction antisymétrique fondamentale possède forcément une fréquence spatiale plus élevée (2 arches opposées de sinusoides) (et donc une énergie plus élevée également ; en extrapolant ceci au cas des puits finis, cela confirme notre calcul.

- k_{0s} et k_{0a} sont tous les deux inférieurs à $\frac{\pi}{a}$, valeur du nombre d'onde pour le puits infini gauche ou bien droite \Rightarrow énergie inférieure au cas du puits seul \Rightarrow **abaissement de l'énergie**.
- La différence entre les deux niveaux E_{0s} et E_{0a} peut facilement se calculer :

On montre que dans notre approximation ($\kappa \gg k$ et $\kappa a \gg 1$) on a :

$$k_{0s} \simeq \frac{\pi}{a(1 + \epsilon_s)} \quad \text{et} \quad k_{0a} \simeq \frac{\pi}{a(1 + \epsilon_a)}$$

La différence d'énergie est donc :

$$\begin{aligned} \Delta E_{sa} = E_a - E_s &= 2A = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \left[\frac{1}{(1 + \epsilon_a)^2} - \frac{1}{(1 + \epsilon_s)^2} \right] \simeq \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} [1 - 2\epsilon_a - 1 + 2\epsilon_s] \\ &\simeq \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \left[\frac{4}{\kappa a} e^{-2\kappa(b-a/2)} + \frac{4}{\kappa a} e^{-2\kappa(b-a/2)} \right] \end{aligned}$$

soit :

$$\Delta E_{sa} \simeq 2A = \frac{4\hbar^2\pi^2}{\kappa m a^3} \cdot e^{-\kappa\Delta}$$

en remarquant que $\Delta = 2b - a$ est la largeur de la barrière de potentiel.

Ainsi la structure énergétique de ces deux premiers niveaux non dégénérés est la suivante :

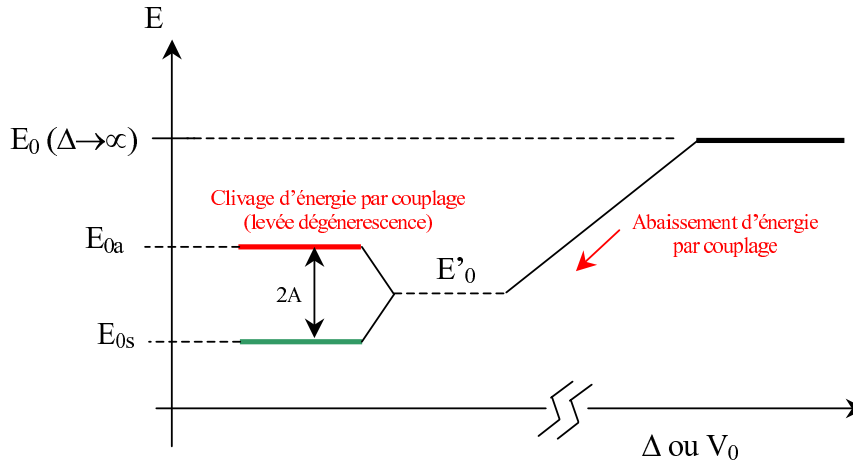


FIGURE XXIII.8 – Effet du couplage : abaissement global du niveau fondamental et levée de dégénérescence

c - Application : le MASER à ammoniac (1953)

NB : acronyme pour Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation

En 1953, Townes, Gordon, et Zeiger (Université de Columbia Prix Nobel 1964) invente le MASER à ammoniac qui permet des émission de micro-ondes par transition entre les deux niveaux E_{0s} et E_{0a} de la molécule d'ammoniac.

PRINCIPE : Bien que "pratique", les états symétrique et antisymétrique $\varphi_s(x)$ et $\varphi_a(x)$ ne correspondent pas aux configurations classiques de la molécule d'ammoniac i.e. plan des hydrogènes à gauche ou bien à droite.

Deux états obtenus par combinaisons linéaires des états $\varphi_s(x)$ et $\varphi_a(x)$ sont intéressants (on les normalise également) :

$$\begin{cases} \varphi_{0d}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{s0}(x) + \varphi_{a0}(x)] \\ \text{et} \\ \varphi_{0g}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{s0}(x) - \varphi_{a0}(x)] \end{cases}$$

L'allure de ces fonctions d'onde spatiales est représentée ci-dessous :

Considérons une fonction d'onde $\psi(x, t)$ telle que $\psi(x, t = 0) = \varphi_d(x)$:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_s(x) \cdot e^{-j\frac{E_{0s}}{\hbar}t} + \varphi_a(x) \cdot e^{-j\frac{E_{0a}}{\hbar}t} \right]$$

La suite en exercice :

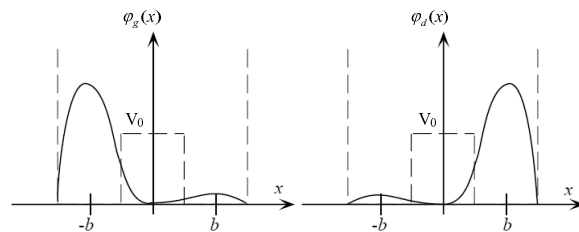


FIGURE XXIII.9 – Particule "presque" à gauche ou "presque" à droite

Exercice de cours: (III.3) - n° 4. Avez-vous compris toute notre histoire de mécanique quantique (chap. XXI, XXII, et XXIII)? Si vous répondez correctement aux questions suivantes ce sera plutôt bon signe!!! :

- Quelle est la configuration la plus probable de l'ammoniac à $t = 0$?
- Quelle est l'évolution de la molécule d'ammoniac pour $t > 0$.
- Traduire alors la signification des états : $\varphi_d(x)$ et $\varphi_g(x)$.
- Sachant que $\Delta E_{sa} = E_a - E_s = 2A = 10^{-4}$ eV, avec quelle longueur d'onde électromagnétique doit on "irradier" la molécule NH_3 pour espérer observer de telles évolutions ?
- Imaginer comment fonctionne le M.A.Z.E.R. à ammoniac, ancêtre du L.A.S.E.R. . Quelle longueur d'onde peut-il émettre ?