

École Normale Supérieure de Lyon

ANNÉE UNIVERSITAIRE 2023-2024



Mécanique Quantique

Parcours FEADéP - Agrégation de Chimie

Benjamin GUISELIN

Version du 20 novembre 2023

Dans ce document, les remarques seront notées à l'aide d'un trait vertical noir, les propriétés importantes à l'aide d'un trait vertical rouge, et les exemples à l'aide d'un trait vertical vert. De plus, les vecteurs seront notés en gras.

Les Réf. [1-4] sont les incontournables pour compléter ce cours et approfondir la mécanique quantique. Ce document a été essentiellement réalisé à partir des Réf. [1, 5, 6].

Table des matières

1 Programmes et annales	5
1.1 Mécanique quantique dans les programmes du secondaire et du supérieur	5
1.1.1 Première générale (spécialité)	5
1.1.2 Première STL	5
1.1.3 Terminale générale (spécialité)	5
1.1.4 Terminale STL (spécialité)	6
1.1.5 PCSI	6
1.1.6 PC	7
1.2 Mécanique quantique dans les épreuves des années précédentes	8
2 Aspect ondulatoire de la matière	11
2.1 Quelques expériences qui montrent le caractère ondulatoire de la matière	11
2.1.1 L'expérience de Davisson et Germer (1927)	11
2.1.2 L'expérience de Shimizu, Shimizu et Takuma (1992)	12
2.1.3 L'expérience de Franck et Hertz (1914)	13
2.2 Le formalisme de Schrödinger	14
2.2.1 Le postulat de la fonction d'onde	14
2.2.2 Mesures et observables	15
2.2.3 L'équation de Schrödinger dépendant du temps	18
2.2.4 Courant de probabilité	20
2.2.5 L'équation de Schrödinger stationnaire	21
2.3 La particule libre	23
2.3.1 Relation de dispersion	23
2.3.2 Retour sur les interférences d'ondes de matière	25
2.3.3 Paquets d'onde	26
2.4 Principe d'indétermination de Heisenberg	28
2.4.1 Énoncé	28
2.4.2 Retour sur le modèle de Bohr et stabilité de la matière	29
3 Applications de l'aspect ondulatoire de la matière	31
3.1 Particule quantique dans un puits de potentiel	31
3.1.1 Le puits infini	31
3.1.2 Le puits fini	34
3.2 L'effet tunnel	39
3.2.1 La marche de potentiel	39
3.2.2 La barrière de potentiel	41
3.2.3 Applications de l'effet tunnel	45
3.3 Le double puits	49
3.3.1 Le double puits infini	50
3.3.2 Le double puits fini	51
3.4 Évolution temporelle libre d'un système à deux niveaux	56
3.4.1 Calcul de la densité de probabilité de présence	56
3.4.2 Applications à la molécule d'ammoniac	57
3.4.3 Description matricielle d'un système quantique à deux niveaux	59

4 Aspect corpusculaire du rayonnement	63
4.1 Quelques expériences qui montrent le caractère corpusculaire de la lumière	63
4.1.1 La loi du corps noir	63
4.1.2 L'effet photoélectrique (1887-1905)	71
4.1.3 La diffusion Compton (1922)	72
4.1.4 Les expériences à photons uniques (1977)	73
4.2 Notion de photon	77
4.2.1 Caractéristiques du photon	77
4.2.2 Retour sur l'effet photoélectrique	81
5 Interaction lumière-matière	83
5.1 Description des processus d'interaction lumière-matière	83
5.1.1 Absorption	83
5.1.2 Émission stimulée	85
5.1.3 Émission spontanée	85
5.1.4 Bilan de populations	86
5.1.5 Lien entre les coefficients d'Einstein	86
5.2 Description des spectres de vapeurs atomiques et moléculaires	87
5.2.1 Spectres d'émission et d'absorption	87
5.2.2 Profil de raie	87
5.3 Principe de fonctionnement d'un laser	90
5.3.1 Amplification d'une onde lumineuse	90
5.3.2 Description du fonctionnement d'un laser	92
5.3.3 Spectre d'un laser	96
Bibliographie	97

1 Programmes et annales

1.1 Mécanique quantique dans les programmes du secondaire et du supérieur

1.1.1 Première générale (spécialité)

Notions et contenus	Capacités exigibles
Le photon. Énergie d'un photon. Description qualitative de l'interaction lumière-matière : absorption et émission. Quantification des niveaux d'énergie des atomes.	Utiliser l'expression donnant l'énergie d'un photon. Exploiter un diagramme de niveaux d'énergie en utilisant les relations $\lambda = c/\nu$ et $\Delta E = h\nu$. <i>Obtenir le spectre d'une source spectrale et l'interpréter à partir du diagramme de niveaux d'énergie des entités qui la constituent.</i>

1.1.2 Première STL

Notions et contenus	Capacités exigibles
Photon, énergie d'un photon.	Interpréter les échanges d'énergie entre lumière et matière à l'aide du modèle corpusculaire de la lumière. Citer et exploiter la relation entre l'énergie d'un photon et la fréquence de l'onde. Classer les ondes électromagnétiques selon l'énergie du photon. Interpréter et exploiter la présence de raies dans un spectre à l'aide de données tabulées.

1.1.3 Terminale générale (spécialité)

Notions et contenus	Capacités exigibles
---------------------	---------------------

<p>Le photon : énergie, vitesse, masse. Effet photoélectrique. Travail d'extraction.</p> <p>Absorption et émission de photons. Enjeux énergétiques : rendement d'une cellule photovoltaïque.</p>	<p>Décrire l'effet photoélectrique, ses caractéristiques et son importance historique. Interpréter qualitativement l'effet photoélectrique à l'aide du modèle particulaire de la lumière. Établir, par un bilan d'énergie, la relation entre l'énergie cinétique des électrons et la fréquence. Expliquer qualitativement le fonctionnement d'une cellule photoélectrique. Citer quelques applications actuelles mettant en jeu l'interaction photon-matière (capteurs de lumière, cellules photovoltaïques, diodes électroluminescentes, spectroscopies UV-visible et IR, etc.) <i>Déterminer le rendement d'une cellule photovoltaïque.</i></p>
--	---

1.1.4 Terminale STL (spécialité)

Notions et contenus	Capacités exigibles
Spectroscopies UV-visible, IR et RMN.	Interpréter l'interaction entre lumière et matière en exploitant la relation entre l'énergie d'un photon et la longueur d'onde associée.

1.1.5 PCSI

Notions et contenus	Capacités exigibles
Introduction à la physique quantique	
Dualité onde-particule pour la lumière et la matière Photon : énergie et impulsion.	Décrire un exemple d'expérience mettant en évidence la nécessité de la notion de photon .
Onde de matière associée à une particule. Relation de de Broglie.	Décrire un exemple d'expérience mettant en évidence le comportement ondulatoire de la matière. Évaluer des ordres de grandeurs typiques intervenant dans des phénomènes quantiques.
Introduction au formalisme quantique Fonction d'onde : introduction qualitative, interprétation probabiliste.	Interpréter une expérience d'interférences (matière ou lumière) « particule par particule » en termes probabilistes.
Inégalité de Heisenberg spatiale.	Établir par analogie avec la diffraction des ondes lumineuses, l'inégalité en ordre de grandeur : $\Delta p \Delta x \geq \hbar$.
Quantification de l'énergie Modèle planétaire de Bohr. Limites.	Exploiter l'hypothèse de quantification du moment cinétique orbital pour obtenir l'expression des niveaux d'énergie électronique de l'atome d'hydrogène.

Modèle du puits de potentiel unidimensionnel de profondeur infinie.	Exploiter l'inégalité de Heisenberg spatiale pour mettre en évidence l'existence d'une énergie minimale de confinement. Obtenir les niveaux d'énergie par analogie avec les modes propres d'une corde vibrante. Établir le lien qualitatif entre confinement spatial et quantification.
---	---

1.1.6 PC

Notions et contenus	Capacités exigibles
Introduction à la physique du laser	
Milieu amplificateur de lumière Absorption, émission stimulée, émission spontanée.	Distinguer les propriétés d'un photon émis par émission spontanée ou stimulée.
Coefficients d'Einstein.	Associer l'émission spontanée à la durée de vie d'un niveau excité. Utiliser les coefficients d'Einstein dans le seul cas d'un système à plusieurs niveaux non dégénérés.
Amplification d'ondes lumineuses par émission stimulée.	Justifier qualitativement la nécessité d'une inversion de population pour parvenir à amplifier une onde électromagnétique dans un laser.
Approche ondulatoire de la mécanique quantique	
Amplitude de probabilité	
Fonction d'onde $\psi(x, t)$ associée à une particule dans un problème unidimensionnel. Densité linéique de probabilité.	Normaliser une fonction d'onde. Relier qualitativement la fonction d'onde à la notion d'orbitale en chimie.
Principe de superposition. Interférences.	Relier la superposition de fonctions d'ondes à la description d'une expérience d'interférences entre particules.
Équation de Schrödinger pour une particule libre	
Équation de Schrödinger.	Utiliser l'équation de Schrödinger fournie.
États stationnaires.	Associer les états stationnaires aux états d'énergie déterminée. Établir et utiliser la forme $\psi(x, t) = \phi(x) \exp(-iEt/\hbar)$ pour la fonction d'onde d'un état stationnaire et l'associer à la relation de Planck-Einstein. Distinguer l'onde associée à un état stationnaire en mécanique quantique d'une onde stationnaire au sens usuel de la physique des ondes.

<p>Paquet d'ondes associé à une particule libre. Relation $\Delta k_x \Delta x \geq 1/2$.</p> <p>Courant de probabilité associé à une particule libre.</p>	<p>Utiliser l'équation de Schrödinger pour déterminer la partie spatiale $\phi(x)$ des fonctions d'onde stationnaires décrivant une particule libre.</p> <p>Identifier la vitesse d'une particule libre et la vitesse du paquet d'ondes la décrivant.</p> <p>Exploiter l'inégalité de Heisenberg pour relier l'étendue spatiale et l'étendue spectrale du paquet d'ondes décrivant une particule libre.</p> <p>Utiliser l'expression admise du courant de probabilité associé à une particule libre et l'interpréter comme un produit densité*vitesse.</p>
Équation de Schrödinger dans un potentiel $V(x)$ uniforme par morceaux	
<p>Quantification de l'énergie dans un puits de potentiel rectangulaire de profondeur infinie.</p>	<p>Établir les expressions des énergies des états stationnaires.</p> <p>Faire l'analogie avec la recherche des pulsations propres d'une corde vibrante fixée en ses deux extrémités.</p> <p>Retrouver qualitativement l'énergie minimale à partir de l'inégalité de Heisenberg spatiale.</p>
<p>Énergie de confinement quantique.</p>	<p>Associer le confinement d'une particule quantique à une augmentation de l'énergie cinétique.</p>
<p>Évolution temporelle d'une particule confinée dans une superposition d'états.</p>	<p>Mettre en évidence les oscillations d'une particule dont la fonction d'onde s'écrit comme la superposition de deux états stationnaires et relier la fréquence d'oscillation à la différence des énergies.</p>
<p>Quantification de l'énergie des états liés dans un puits de profondeur finie.</p> <p>Élargissement effectif du puits par les ondes évanescentes.</p>	<p>Décrire la forme des fonctions d'onde dans les différents domaines.</p> <p>Utiliser les conditions aux limites admises : continuité de ϕ et $d\phi/dx$.</p> <p>Associer la quantification de l'énergie au caractère lié de la particule.</p> <p>Mener une discussion graphique.</p> <p>Interpréter qualitativement, à partir de l'inégalité de Heisenberg spatiale, l'abaissement des niveaux d'énergie par rapport au puits de profondeur infinie.</p>
Effet tunnel	
<p>Effet tunnel.</p> <p>Coefficient de transmission associé à une particule libre incidente sur une barrière de potentiel.</p>	<p>Citer quelques applications de l'effet tunnel.</p> <p>Définir le coefficient de transmission comme un rapport de courants de probabilités.</p> <p>Utiliser une expression fournie du coefficient de transmission à travers une barrière de potentiel.</p>

1.2 Mécanique quantique dans les épreuves des années précédentes

Ce cours est essentiellement destiné à la préparation des épreuves écrites, ainsi qu'à vous donner un ensemble de connaissances qui peut vous être demandé durant les questions à l'oral. La mécanique quantique est tombée à l'écrit ces dernières années aux épreuves de 2016, 2019 et 2021. Cela vous donne des bases d'entraînement. Certains thèmes à l'oral peuvent également faire référence à des éléments

vus dans ce cours, en lien avec les programmes mentionnés ci-dessus, « Ondes, spectres, signaux » ou « Structure de la matière ».

2 Aspect ondulatoire de la matière

2.1 Quelques expériences qui montrent le caractère ondulatoire de la matière

2.1.1 L'expérience de Davisson et Germer (1927)

L'expérience de Davisson et Germer [1] consiste à irradier un cristal de nickel avec un faisceau d'électrons monocinétiques et à récolter en sortie les électrons diffusés sur une plaque fluorescente. Cette expérience peut être reproduite en laboratoire d'enseignement à l'aide d'un tube électronique spécifique (P93.1 + P93.6). Un canon à électrons alimenté à une tension $U = 10$ kV accélère un faisceau d'électrons focalisé qui vient irradier une poudre de cristal de graphite dont les paramètres de maille sont de l'ordre de 100 pm. Les électrons arrivent donc sur le cristal de graphite avec une impulsion p qu'on peut exprimer en fonction de la tension U dans la phase d'accélération en appliquant le théorème de l'énergie mécanique à un électron accéléré par la différence de potentiel U dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen, en supposant que l'électron est initialement au repos et en négligeant l'influence des forces de gravitation et la pesanteur :

$$\frac{p^2}{2m_e} - eU = 0 \iff p = \sqrt{2m_e eU}, \quad (2.1)$$

où $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C désigne la charge électrique élémentaire et $m_e = 9,1 \times 10^{-31}$ kg la masse de l'électron.

Pour se convaincre qu'il s'agit d'un faisceau d'électrons, on peut approcher un aimant. On constate alors une déviation de la figure de diffraction sur l'écran fluorescent.

En aval est placé un écran fluorescent qui permet d'observer l'impact des électrons diffusés par le graphite. On fait les observations suivantes sur l'écran fluorescent :

- ▶ la figure de diffraction obtenue est constituée d'anneaux concentriques centrés sur la direction géométrique du faisceau ;
- ▶ lorsqu'on fait varier la tension d'alimentation du canon à électrons, la figure de diffraction se contracte ou se dilate.

On peut réaliser la même expérience avec cette fois-ci un rayonnement incident constitué d'une onde plane dans le domaine des rayons X¹, dont la longueur d'onde λ est de l'ordre des paramètres de maille du graphite. On fait alors les observations suivantes :

- ▶ la figure de diffraction obtenue par les rayons X est alors en tout point analogue à celle obtenue avec les électrons ;
- ▶ en réglant la longueur d'onde du rayonnement incident, ou en faisant varier la tension d'alimentation du canon à électrons, les deux figures peuvent se superposer exactement ;
- ▶ la longueur d'onde des rayons X pour obtenir la même figure de diffraction qu'avec le faisceau d'électrons est **inversement proportionnelle** à p .

Cela suggère que **le faisceau d'électrons se comporte comme une onde plane dont la longueur d'onde $\lambda \propto 1/p$ dépend de la quantité de mouvement p (ou vitesse) des électrons en amont du polycristal**. Cela est très surprenant au premier abord dans la mesure où l'électron est à priori un corpuscule bien défini, alors qu'une onde a tendance à remplir tout l'espace.

1. En effet, on rappelle que la taille de la tache centrale de diffraction est proportionnelle à la longueur d'onde λ . L'utilisation de la lumière visible conduit alors à une figure de diffraction trop grande pour être observée simplement.

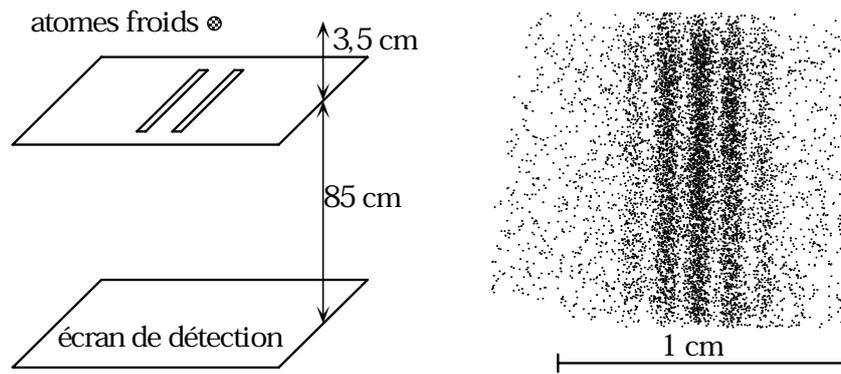


FIGURE 2.1 – Expérience de Shimizu *et al.* d’interférences d’atomes froids par un système de fentes d’Young. Le dispositif expérimental est schématisé à gauche, tandis que les impacts des atomes sur la plaque détectrice (points noirs) sont représentés à droite. La largeur des fentes est de $2\ \mu\text{m}$, tandis que l’espacement entre les deux fentes est de $a = 6\ \mu\text{m}$. La distance fentes-écran est de $D = 85\ \text{cm}$. Figure issue de la Réf. [1].

L’allure de la figure de diffraction obtenue ici découle du fait qu’on a utilisé une poudre de graphite. Cela revient à considérer qu’on a une assemblée de cristaux de graphites qui ont des directions aléatoires entre-eux. Néanmoins, l’explication rigoureuse de la figure de diffraction est complexe et repose sur des concepts de matière condensée, voir Réf. [7, 8].

Avant d’expliquer ce phénomène, on peut déjà en citer une application, concernant la microscopie. En effet, on peut utiliser des faisceaux de particules pour venir sonder la structure de la matière, avec une longueur d’onde facilement ajustable en fonction de la vitesse incidente des particules (microscopie à électrons ou à neutrons).

2.1.2 L’expérience de Shimizu, Shimizu et Takuma (1992)

L’expérience de Shimizu *et al.* [1, 9] consiste à préparer un nuage d’atomes froids de Néon à une température de l’ordre de $1\ \text{mK}$ piégé par des lasers, de sorte que les atomes soient quasiment au repos. Le nuage est alors lâché au dessus de deux fentes S_1 et S_2 , comme représenté sur la Fig. 2.1. On place en dessous une plaque détectrice (chaque impact d’un atome de Néon correspondant à un petit point noir).

On observe alors :

- ▶ qu’on peut localiser chaque atome sur la plaque à la fin de sa chute, et chacun a une trajectoire différente des autres ;
- ▶ un système de franges d’interférences analogue à celui observé en optique ondulatoire quand on éclaire un dispositif de fentes d’Young par une radiation monochromatique (un laser par exemple).

On retrouve la même phénoménologie que dans l’expérience de Davisson et Germer, à savoir que les corpuscules de Néon se comportent comme une onde. Il s’agit de **la dualité onde-corpuscule**.

On peut réitérer l’expérience en faisant tomber les atomes un par un cette fois-ci, et on obtient la même figure d’interférences quand on accumule plein d’atomes, ou quand on répète un grand nombre de fois l’expérience avec un seul atome. Cela suggère que la position finale de l’atome est **probabiliste**, et de cet aspect probabiliste émerge la nature ondulatoire de la matière quand on répète un grand nombre de fois une expérience. Par ailleurs, on peut directement « lire » sur l’écran la distribution de probabilité $\mathcal{P}(\mathbf{r})$ qu’un atome soit à la position \mathbf{r} (coordonnée transverse aux franges), qui correspond au niveau de gris de la Fig. 2.1.

En outre, au-delà de l’aspect ondulatoire, **l’existence de franges d’interférences empêche de définir une trajectoire pour les atomes de Néon, autrement dit on ne peut pas les penser comme des particules classiques**. En effet, si c’était le cas, alors on pourrait séparer les atomes en

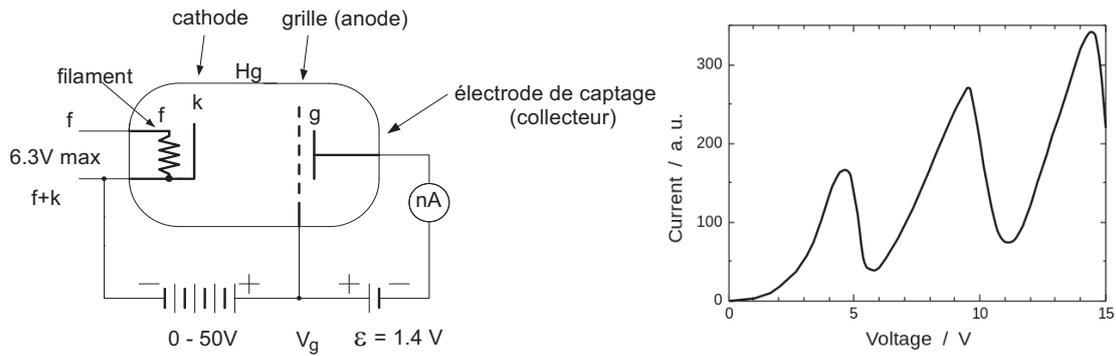


FIGURE 2.2 – Illustration du dispositif de Franck et Hertz. Un filament chauffe une cathode, qui émet alors des électrons. Ces électrons sont accélérés jusqu'à l'anode à la tension $U = V_g$ et traverse la vapeur de mercure jusqu'à atteindre l'électrode de sortie (ou captage). Sur le schéma $U = 50\text{ V}$ tandis que $\delta U = 1,4\text{ V}$. À droite est représentée l'évolution du courant I en fonction de la tension U .

deux groupes indépendants : ceux qui sont passés par S_1 et ceux qui sont passés par S_2 . La probabilité $\mathcal{P}(\mathbf{r})$ pourrait alors être calculée simplement par :

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}) = \frac{\mathcal{P}_1(\mathbf{r}) + \mathcal{P}_2(\mathbf{r})}{2}, \quad (2.2)$$

où $\mathcal{P}_{1,2}(\mathbf{r})$ désignent les probabilités d'être en un point \mathbf{r} de l'écran sachant que l'atome est passé par la fente S_1 ou S_2 respectivement, et où le facteur $1/2$ vient du fait qu'un atome a la même probabilité de passer par l'une des deux fentes. Les distributions $\mathcal{P}_{1,2}(\mathbf{r})$ peuvent être aisément mesurées en bouchant la fente complémentaire, et leur mesure aboutit à une tâche unique centrée sur le centre de la fente². Il est clair que l'Éq. (2.2) n'est pas vérifiée.

2.1.3 L'expérience de Franck et Hertz (1914)

L'expérience [1, 2] consiste à accélérer un faisceau d'électrons sous une tension U variable de l'ordre de la dizaine de volts puis à focaliser ce faisceau sur une vapeur de mercure, et enfin à mesurer le courant I récupéré en sortie sur une plaque à une tension $U' = U - \delta U$, où $\delta U \ll U$, voir Fig. 2.2.

On observe alors que :

- ▶ quand U est inférieure à une certaine valeur seuil $U_0 = 4,9\text{ V}$, le courant I en sortie est non nul ;
- ▶ quand U atteint U_0 , le courant chute, et les atomes de mercure émettent un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 253,7\text{ nm}$.

Cela est la manifestation de l'interaction entre les électrons et les atomes de mercure. Quand $U < U_0$, les électrons ont des collisions élastiques avec les atomes de mercure et ne perdent pas d'énergie. Par contre quand $U > U_0$, les électrons ont des collisions inélastiques avec les atomes de mercure, les électrons cédant une partie de leur énergie aux atomes, et certains n'ont plus l'énergie nécessaire pour atteindre l'électrode de sortie. Cela suggère que **les niveaux d'énergie dans la matière sont quantifiés**, en particulier les électrons des atomes de mercure ne peuvent absorber qu'un quantum d'énergie de $4,9\text{ eV}$. Cette énergie est alors réémise par l'atome de mercure sous forme d'un rayonnement électromagnétique. De façon générale, les spectres d'émission et d'absorption des lampes spectrales sont une manifestation de la quantification de l'énergie dans la matière.

2. En réalité, on observe un système de taches de diffraction associé à la diffraction par une ouverture rectangulaire. Ce système de franges est également observé dans le cas où il y a deux fentes, et les franges d'interférences modulent alors la figure de diffraction d'une unique fente.

À la fin de la phase d'accélération, en appliquant là encore le théorème de l'énergie mécanique à un électron, on obtient, en supposant l'électron initialement au repos :

$$E_{c,i} - eU = 0. \quad (2.3)$$

Après le passage dans la vapeur de mercure, au niveau de la plaque de sortie, on obtient :

$$\begin{aligned} E_{c,f} - eU + e\delta U &= -E_{\text{abs}}, \\ E_{c,f} &= eU - E_{\text{abs}} - e\delta U, \end{aligned} \quad (2.4)$$

où E_{abs} désigne l'énergie absorbée par la vapeur de mercure. Pour que l'électron atteigne l'électrode de sortie, il faut que $E_{c,f} > 0$. Si $U < U_0$, $E_{\text{abs}} = 0$ et l'électron arrive toujours sur l'électrode de sortie. Par contre, si $U_0 < U$, alors il faut que $U > U_0 + \delta U$ pour que l'électron atteigne l'électrode de sortie car $E_{\text{abs}} = eU_0$. Le courant est donc minimal (théoriquement nul) pour $U_0 < U < U_0 + \delta U$.

2.2 Le formalisme de Schrödinger

2.2.1 Le postulat de la fonction d'onde

Définition de la fonction d'onde

On peut faire plusieurs remarques à partir des expériences précédentes.

- ▶ Les expériences précédentes indiquent que la description quantique de la matière, nécessaire pour comprendre certains phénomènes, repose sur l'analogie avec les ondes. Cela suggère d'introduire une onde qui permet de décrire une particule quantique.
- ▶ Par ailleurs, nous avons vu qu'en mécanique quantique, on ne peut plus décrire la particule par une trajectoire, c'est-à-dire par la donnée à chaque instant de sa position \mathbf{r} et de son impulsion \mathbf{p} . En effet, il faut maintenant avoir recours à un formalisme probabiliste.
- ▶ Enfin, nous avons vu de nombreuses analogies entre les particules quantiques et l'optique ondulatoire, dont l'objet de base est l'amplitude de vibration de la radiation lumineuse.

L'ensemble de ces constats amène au **premier postulat de la mécanique quantique**, qui concerne la description d'une particule en termes de fonction d'onde.

Premier postulat

La description complète de l'état d'une particule de masse m dans l'espace à l'instant t se fait au moyen d'un champ scalaire complexe $\psi(\mathbf{r}, t)$, appelé fonction d'onde et qui correspond à l'amplitude de probabilité de la particule à la position \mathbf{r} à l'instant t .

La probabilité élémentaire de trouver la particule à l'instant t dans un volume élémentaire $d\mathbf{r} = \prod_{i=1}^d dx_i$ entourant le point \mathbf{r} est :

$$d\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r} = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}, \quad (2.5)$$

où $\rho(\mathbf{r}, t)$ désigne la densité volumique de probabilité de présence.

On notera de façon importante que la particule n'est plus comme en mécanique classique définie par sa trajectoire, c'est-à-dire par une fonction $t \in \mathbb{R} \rightarrow \mathbf{r}(t) \in \mathbb{R}^d$, ou encore par la donnée de d fonctions du temps. Ici, elle est caractérisée par un champ complexe, c'est-à-dire par $(\mathbf{r}, t) \in \mathbb{R}^d \times \mathbb{R} \rightarrow \psi(\mathbf{r}, t) \in \mathbb{C}$. Autrement dit, à t fixé, la particule quantique est décrite par un nombre infini de complexes, alors qu'en mécanique classique, un nombre fini de nombres réels suffit.

Propriétés de la fonction d'onde

La **condition de normalisation** de la distribution de probabilité $\rho(\mathbf{r}, t)$ s'écrit alors :

$$\boxed{\iiint_{\mathcal{V}} d\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 1,} \quad (2.6)$$

où \mathcal{V} désigne le volume accessible à la particule.

On verra par la suite que la fonction d'onde vérifie une équation aux dérivées partielles, l'équation de Schrödinger. Sa solution est alors le plus souvent définie à une constante multiplicative près, qui est fixée par la condition de normalisation.

Par ailleurs, il découle de l'équation précédente une autre propriété de la fonction d'onde. En effet, l'équation précédente indique que **la fonction d'onde est un champ homogène à $L^{-d/2}$** où L désigne la dimension d'une longueur, et d le nombre de dimensions d'espace (usuellement $d = 1$ dans les problèmes rencontrés).

Une autre propriété importante de la fonction d'onde est d'être **déterminée à une phase globale près**. Autrement dit, si $\psi(\mathbf{r}, t)$ décrit une particule alors $e^{i\alpha}\psi(\mathbf{r}, t)$ avec α une constante réelle, décrit la même particule. Cela vient du fait que la seule grandeur physique qui ait un sens et qui soit mesurable est la distribution de probabilité donnée par l'Éq. (2.5).

On pourrait penser qu'on peut prendre $\alpha(\mathbf{r}, t)$ comme étant un champ scalaire réel quelconque, cela laissant toujours invariant la probabilité de présence de la particule. Cependant, si $\psi(\mathbf{r}, t)$ est solution de l'équation de Schrödinger, alors il n'y a aucune raison que $e^{i\alpha(\mathbf{r}, t)}\psi(\mathbf{r}, t)$ le soit si $\alpha(\mathbf{r}, t)$ n'est pas un champ constant.

2.2.2 Mesures et observables

Définition probabiliste

Comme rappelé précédemment, en mécanique quantique, on doit abandonner la notion de trajectoire, car **la position de la particule ne peut pas être connue exactement**. Autrement dit, il existe une **indétermination fondamentale** quant à la position d'une particule.

En mécanique quantique, on ne peut donc raisonner qu'en termes de probabilité si on effectue une seule expérience, ou en termes statistiques si on effectue un grand nombre de fois l'expérience. Pour simplifier, on se place à une seule dimension x d'espace dans un domaine \mathcal{D} . On peut alors s'intéresser à la **valeur moyenne** de la position x de la particule

$$\langle x \rangle(t) = \int_{x \in \mathcal{D}} dx x |\psi(x, t)|^2, \quad (2.7)$$

ou encore à son écart-type Δx , qui traduit l'**indétermination typique** sur sa position

$$(\Delta x)^2(t) = \langle x^2 \rangle(t) - \langle x \rangle^2(t) = \int_{x \in \mathcal{D}} dx x^2 |\psi(x, t)|^2 - \langle x \rangle^2(t). \quad (2.8)$$

Attention, cette indétermination (parfois appelée incertitude) est différente de celle d'un appareil de mesure qu'on rencontre en physique classique. Il s'agit davantage d'une indétermination fondamentale quant à la possibilité de localiser une particule dans l'espace.

D'un point de vue probabiliste, les Éq. (2.7) et (2.8) indiquent qu'à un instant t donné, la particule se trouve typiquement autour de la position $\langle x \rangle(t)$ avec une incertitude typique $\Delta x(t)$. D'un point de vue statistique, elles indiquent que si on réalise un grand nombre de fois l'expérience, on trouvera les particules positionnées autour de $\langle x \rangle(t)$ avec une dispersion typique des points de mesure de l'ordre de $\Delta x(t)$.

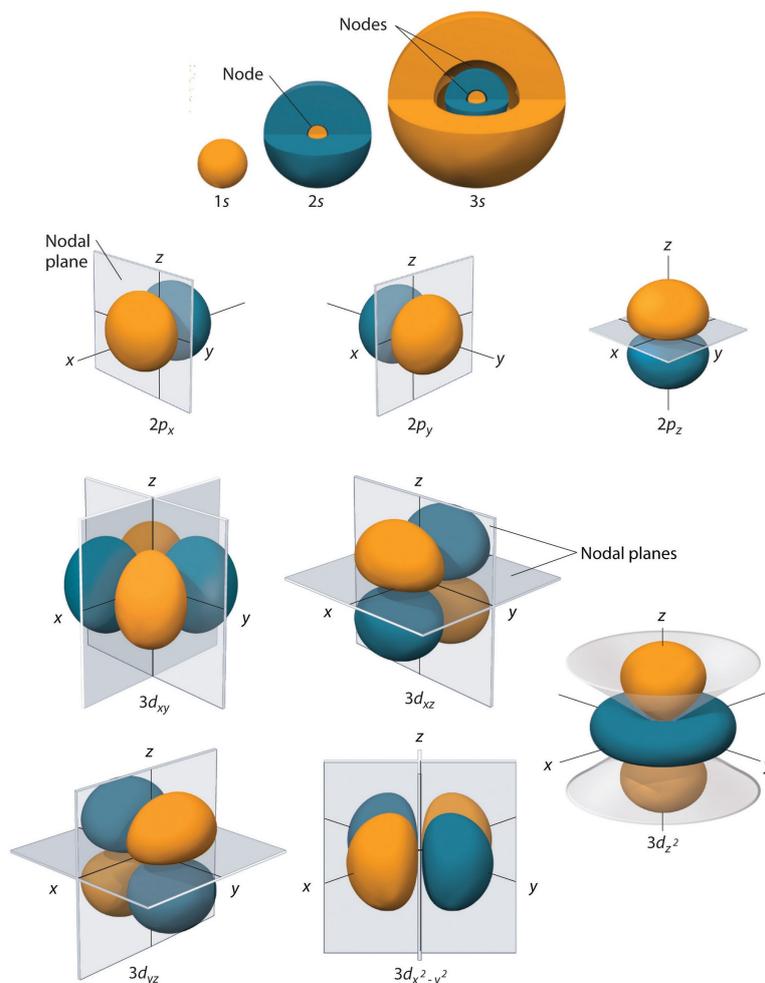


FIGURE 2.3 – Représentation des premières orbitales réelles pour un atome hydrogénoïde. La couleur indique le signe de la fonction d’onde. Les nœuds correspondent à une annulation de la probabilité de présence de l’électron.

Lien entre la fonction d’onde et les orbitales en chimie

Cette vision probabiliste en mécanique quantique associée aux fonctions d’onde est quelque chose qu’on retrouve également en chimie quantique, où on définit les orbitales atomiques. On représente alors dans l’espace les surfaces où la probabilité de présence d’un électron est égale à un certain seuil, conventionnellement fixé à 90 % [10], voir Fig. 2.3. Les domaines délimités par ces surfaces correspondent alors à une forte probabilité de présence de l’électron autour du noyau.

Parfois, on ne tient compte dans la représentation que de leur variation angulaire, sans tenir compte de l’évolution de la probabilité de présence avec la distance au noyau. On parle alors d’harmoniques sphériques.

Modèle de Bohr et ses limites (TD)

Le modèle de Bohr a été introduit en 1913 afin de proposer un modèle de l’atome *ad hoc* cohérent avec l’observation des spectres de raies d’émission des étoiles et lampes spectrales. Dans le cas de l’atome d’hydrogène, il fait les hypothèses suivantes [6] :

- ▶ l’électron a une trajectoire circulaire autour du noyau sur laquelle il ne rayonne pas d’énergie ;
- ▶ l’électron échange de l’énergie avec l’extérieur sous forme de lumière quand il change de trajectoire circulaire ;

- le moment cinétique orbital de l'électron est quantifié, et ne peut prendre que des valeurs discrètes

$$\|\mathbf{L}_{O,n}\| = n\hbar \quad (n \in \mathbb{N}^*). \quad (2.9)$$

1. Rappeler pourquoi on peut considérer que l'électron a une trajectoire circulaire autour du noyau, de rayon r_n et de vitesse (en norme) v_n .
2. Calculer r_n et v_n en fonction n , \hbar , e (charge électrique élémentaire), ε_0 , et m_e (masse de l'électron). Montrer que $r_n = n^2 a_0$ où a_0 désigne le rayon de Bohr qu'on exprimera en fonction des données du problème et qu'on évaluera numériquement.
3. Calculer l'énergie mécanique E_n de l'électron sur l'orbite n et montrer qu'elle se met sous la forme

$$E_n = -\frac{\text{Ry}}{n^2}, \quad (2.10)$$

où Ry est le Rydberg qu'on exprimera numériquement et qu'on évaluera numériquement.

4. Expliquer la série de raies de l'atome d'hydrogène, où les longueurs d'onde vérifient

$$\frac{1}{\lambda} \propto \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (2.11)$$

où n_1 et n_2 sont des entiers naturels.

5. Quelles sont les longueurs d'onde dans le visible pour les séries de Lyman ($n_1 = 1$) et de Balmer ($n_1 = 2$) ?

1. En mécanique classique, on peut considérer que dans le référentiel du proton, l'électron subit uniquement la force électrostatique exercée par le noyau qui est une force centrale. On en déduit alors que le mouvement est plan, et que le moment cinétique est conservé. Par ailleurs, parmi les solutions du mouvement d'une particule dans un champ de forces central, il existe bien une solution qui correspond à une trajectoire circulaire.
2. Pour une trajectoire circulaire, l'accélération radiale est connue et vaut $-v_n^2/r_n$. En appliquant la deuxième loi de Newton à l'électron, on obtient :

$$\begin{aligned} -m_e \frac{v_n^2}{r_n} &= -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n^2}, \\ r_n v_n^2 &= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Par ailleurs, le moment cinétique s'exprime sous la forme

$$\|\mathbf{L}_{O,n}\| = m_e r_n v_n = n\hbar \iff r_n v_n = \frac{n\hbar}{m_e}. \quad (2.13)$$

En combinant les deux équations précédentes, on aboutit alors à :

$$v_n = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar n}, \quad r_n = n^2 \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = n^2 a_0. \quad (2.14)$$

L'équation précédente définit le rayon de Bohr $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$.

3. On calcule alors l'énergie mécanique de l'électron qui est elle aussi conservée car la force d'interaction électrostatique est conservative. On obtient alors

$$E_n = \frac{1}{2} m_e v_n^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n} = -\frac{m_e}{2n^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar} \right)^2. \quad (2.15)$$

L'équation précédente définit alors le Rydberg qui vaut $\text{Ry} = 13,6 \text{ eV}$. Pour rappel, $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$ est l'énergie d'un électron sous une tension de 1 V.

4. Dans l'hypothèse de Bohr, il y a émission d'une radiation lumineuse quand il y a un transfert d'orbitales (d'indices n_1 et n_2) de l'électron. Cela correspond alors à une variation d'énergie :

$$\Delta E = -Ry \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right). \quad (2.16)$$

Cette énergie est alors émise sous la forme d'une onde électromagnétique, ou encore sous la forme d'un photon d'énergie $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$, où ν et λ représentent respectivement la fréquence et la longueur d'onde de l'onde électromagnétique correspondante, soit finalement :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{Ry}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (2.17)$$

5. Pour la série de Lyman ($n_1 = 1$), toutes les radiations sont dans le domaine de l'UV. Par contre, pour la série de Balmer ($n_1 = 2$), on a une raie à $\lambda = 659 \text{ nm}$ ($n_2 = 3$), une à $\lambda = 488 \text{ nm}$ ($n_2 = 4$), une autre à $\lambda = 436 \text{ nm}$ ($n_2 = 5$), et une dernière à $\lambda = 412 \text{ nm}$ ($n_2 = 6$). Les autres seront également dans l'UV.

Cependant, la description de l'atome par Bohr est classique et repose sur le concept de trajectoire qui disparaît en mécanique quantique. La description de l'électron reviendrait donc à résoudre l'équation de Schrödinger, ce qui est un problème difficile [4].

Par ailleurs une critique majeure qu'on peut faire à ce modèle concerne l'hypothèse de trajectoire circulaire. En effet, l'électron ayant une trajectoire circulaire, son accélération est non nulle, et il rayonne. Autrement dit, il perd de l'énergie et devrait alors s'écraser sur le noyau, impliquant l'impossibilité de l'existence de la matière telle qu'on la connaît. En fait, on peut expliquer pourquoi l'électron ne tombe pas sur le noyau à partir d'un argument simple de la mécanique quantique, comme nous le verrons plus loin.

2.2.3 L'équation de Schrödinger dépendant du temps

Énoncé

Une fois qu'on a introduit l'objet de base qui décrit une particule de masse m , à savoir la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$, il faut maintenant se donner sa loi d'évolution. Cela constitue le **second postulat de la mécanique quantique**, qui concerne l'évolution dans l'espace et dans le temps de la fonction d'onde.

Second postulat

Pour une particule de masse m évoluant dans un champ d'énergie potentielle $V(\mathbf{r}, t)$ (couramment appelé potentiel), la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ vérifie l'équation de Schrödinger dépendant du temps

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.18)$$

où Δ désigne le laplacien, et où \hbar est une constante fondamentale de la physique appelée **constante de Planck réduite**.

Par analyse dimensionnelle, on observe que la constante \hbar est **homogène à un moment cinétique** et s'exprime donc en $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ dans les unités du système international, ou encore en $\text{J}\cdot\text{s}$ (et non pas $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$). On introduit également la constante de Planck $h = 2\pi\hbar$, et qui est fixée par convention afin de définir le kilogramme :

$$h = 6,626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}. \quad (2.19)$$

Cela donne alors une estimation de la constante de Planck réduite : $\hbar \simeq 1,054 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$. Il est utile de retenir une valeur approchée de ces deux constantes.

On rappelle l'expression du laplacien en coordonnées cartésiennes (x, y, z) :

$$\Delta\psi(x, y, z, t) = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}(x, y, z, t) + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}(x, y, z, t) + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}(x, y, z, t). \quad (2.20)$$

On notera là encore de façon importante que l'Éq. (2.18) est **l'analogue de la seconde loi de Newton**.

Propriétés

On énonce dans ce paragraphe plusieurs propriétés de l'équation de Schrödinger.

En premier lieu, on remarque que l'équation de Schrödinger est une équation aux dérivées partielles faisant intervenir une dérivée première par rapport au temps (avec un préfacteur imaginaire pur), et des dérivées secondes par rapport à l'espace. Cela indique que **si la fonction d'onde est connue à $t = 0$, alors on pourra en déduire l'état de la particule à un instant $t > 0$ quelconque**.

En second lieu, on notera que l'équation de Schrödinger est **linéaire**, et vérifie donc le **principe de superposition**. En d'autres termes, si $\psi_1(\mathbf{r}, t)$ et $\psi_2(\mathbf{r}, t)$ sont des solutions de l'Éq. (2.18), alors la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t) = \alpha_1\psi_1(\mathbf{r}, t) + \alpha_2\psi_2(\mathbf{r}, t)$ sera également solution de l'équation de Schrödinger.

En troisième lieu, on voit que l'Éq. (2.18) fait intervenir l'énergie potentielle $V(\mathbf{r}, t)$ qui est à priori définie à une constante additive près. En réalité, on peut montrer que **l'ajout d'une constante au potentiel ne fait que multiplier la fonction d'onde par un facteur de phase global** qui dépend du temps, et qui donc ne change pas l'expression de la densité de probabilité de l'Éq. (2.5), qui est la grandeur physique mesurable.

On note $\psi(\mathbf{r}, t)$ une solution de l'équation de Schrödinger. On remplace maintenant dans l'Éq. (2.18) $V(\mathbf{r}, t)$ par $V'(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r}, t) + V_0$ (où V_0 est une constante réelle) et on en cherche une solution $\psi'(\mathbf{r}, t)$:

$$i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi'(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t)\psi'(\mathbf{r}, t) + V_0\psi'(\mathbf{r}, t). \quad (2.21)$$

Voulant montrer que la distribution de probabilité est inchangée, cela suggère de chercher la solution sous la forme $\psi'(\mathbf{r}, t) = e^{i\alpha(t)}\psi(\mathbf{r}, t)$, où $\alpha(t)$ ne dépend que du temps. Cela est naturel dans la mesure où on ajoute une quantité uniforme dans l'espace à l'énergie potentielle. En insérant cette forme dans l'équation précédente, et en simplifiant par $e^{i\alpha(t)}$, on obtient

$$i\hbar\left[\frac{\partial\psi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) + i\frac{d\alpha}{dt}(t)\psi(\mathbf{r}, t)\right] = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) + V_0\psi(\mathbf{r}, t). \quad (2.22)$$

On utilise alors l'Éq. (2.18) et on aboutit à, en simplifiant par $\psi(\mathbf{r}, t)$,

$$-\hbar\frac{d\alpha}{dt}(t) = V_0, \quad (2.23)$$

ou encore en intégrant $\alpha(t) = -(V_0/\hbar)t$ à une constante additive près, qu'on peut prendre nulle en translatant l'origine des temps. Finalement, cela prouve que lorsqu'on translate l'origine des énergies potentielles, cela multiplie la fonction d'onde par un facteur de phase global : $\psi'(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}, t)e^{-iV_0t/\hbar}$. Cela laisse donc inchangée la distribution de probabilité de présence : $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi'(\mathbf{r}, t)|^2$.

En dernier lieu, on peut montrer que l'équation de Schrödinger est bien **compatible avec la normalisation de la fonction d'onde**, voir l'Éq. (2.6). Plus précisément, la quantité $\mathcal{I}(t) = \iiint_{\mathcal{V}} d\mathbf{r}|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ est une constante au cours du temps. Ainsi si la fonction d'onde est normalisée à $t = 0$, elle le sera à tout temps. Nous faisons la preuve, car elle nous servira par la suite à définir un champ vectoriel, appelé le courant de probabilité. On peut faire la preuve dans le cas général, mais il est plus commode de procéder avec une seule dimension d'espace x dans un domaine \mathcal{D} . On calcule la

dérivée temporelle de \mathcal{I} (en notant avec une étoile le complexe conjugué) :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\mathcal{I}}{dt}(t) &= \frac{d}{dt} \left(\int_{x \in \mathcal{D}} dx |\psi(x, t)|^2 \right), \\ &= i\hbar \frac{d}{dt} \left(\int_{x \in \mathcal{D}} dx \psi(x, t) \psi^*(x, t) \right), \\ &= \int_{x \in \mathcal{D}} dx \left[i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(x, t) \psi^*(x, t) + \psi(x, t) i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t}(x, t) \right]. \end{aligned} \quad (2.24)$$

On utilise alors l'équation de Schrödinger sous sa forme originale, et en la passant au complexe conjugué :

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t}(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}(x, t) + V(x, t) \psi^*(x, t). \quad (2.25)$$

En réinjectant l'équation précédente et l'Éq. (2.18) dans le calcul de la dérivée de \mathcal{I} , on obtient :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\mathcal{I}}{dt}(t) &= \int_{x \in \mathcal{D}} dx \left[\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(x, t) + V(x, t) \psi(x, t) \right\} \psi^*(x, t) \right. \\ &\quad \left. - \psi(x, t) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}(x, t) + V(x, t) \psi^*(x, t) \right\} \right], \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{x \in \mathcal{D}} dx \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(x, t) \psi^*(x, t) - \psi(x, t) \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}(x, t) \right]. \end{aligned} \quad (2.26)$$

On procède alors par intégration par parties en supposant que la distribution de probabilité de présence s'annule sur les bords du domaines $\mathcal{D} = [x_{\min}, x_{\max}]$ (ce qui permet d'annuler les termes intégrés de bords). On obtient alors (attention au changement de signe quand on réalise l'intégration par parties) :

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{I}}{dt}(t) &= \frac{i\hbar}{2m} \left[\frac{\partial \psi}{\partial x}(x, t) \psi^*(x, t) - \psi(x, t) \frac{\partial \psi^*}{\partial x}(x, t) \right]_{x_{\min}}^{x_{\max}} \\ &\quad - \frac{i\hbar}{2m} \int_{x \in \mathcal{D}} dx \left[\frac{\partial \psi}{\partial x}(x, t) \frac{\partial \psi^*}{\partial x}(x, t) - \frac{\partial \psi}{\partial x}(x, t) \frac{\partial \psi^*}{\partial x}(x, t) \right] = 0. \end{aligned} \quad (2.27)$$

2.2.4 Courant de probabilité

Dans cette section, on définit le courant de probabilité, qui constitue un champ de vecteurs décrivant le transport de la probabilité de présence d'une particule quantique dans l'espace, ou encore de l'énergie. Le calcul précédent a montré la relation suivante, qu'on peut généraliser pour tout domaine \mathcal{D}' inclus dans \mathcal{D} :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left(\int_{x \in \mathcal{D}'} dx |\psi(x, t)|^2 \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{x \in \mathcal{D}'} dx \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(x, t) \psi^*(x, t) - \psi(x, t) \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}(x, t) \right], \quad (2.28)$$

ou encore

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\int_{x \in \mathcal{D}'} dx |\psi(x, t)|^2 \right) &= \frac{i\hbar}{2m} \int_{x \in \mathcal{D}'} dx \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(x, t) \psi^*(x, t) - \psi(x, t) \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}(x, t) \right], \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int_{x \in \mathcal{D}'} dx \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial \psi}{\partial x} \psi^* - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right](x, t). \end{aligned} \quad (2.29)$$

On peut alors généraliser à un nombre quelconque d de dimensions d'espace pour aboutir à

$$\frac{d}{dt} \left(\iiint_{\mathbf{r} \in \mathcal{V}'} d\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \right) = - \iiint_{\mathbf{r} \in \mathcal{V}'} d\mathbf{r} \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \quad (2.30)$$

pour tout volume \mathcal{V}' compris dans le volume \mathcal{V} accessible à la particule, où $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ est un champ de vecteurs appelé **courant de probabilité**, qui s'écrit

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -\frac{i\hbar}{2m} [\psi^*(\mathbf{r}, t)\nabla\psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t)\nabla\psi^*(\mathbf{r}, t)]. \quad (2.31)$$

L'Éq. (2.30) correspond à l'**équation de conservation globale de la normalisation de la distribution de probabilité de présence de la particule quantique**, ou encore à l'**équation de conservation de l'énergie**. Le courant de probabilité est donc l'analogie du vecteur de Poynting en électromagnétisme. La version locale de cette équation de conservation s'écrit alors [car l'Éq. (2.30) est valable pour tout sous-volume \mathcal{V}']

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad \rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (2.32)$$

2.2.5 L'équation de Schrödinger stationnaire

Dans ce paragraphe, on s'intéresse au cas particulier où **le potentiel est indépendant du temps**, soit $V(\mathbf{r})$.

Définition d'un état stationnaire

Une manière commode de résoudre l'équation de Schrödinger consiste à chercher les **solutions stationnaires** de la forme

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})g(t) \quad (2.33)$$

où $\varphi(\mathbf{r})$ est un champ complexe qui ne dépend que des variables d'espace, et $g(t)$ une fonction complexe du temps.

On remarquera qu'à la différence d'une onde stationnaire en physique des ondes qui s'écrit comme le produit d'une fonction d'espace réelle par une fonction du temps réelle, ici la fonction d'onde de l'Éq. (2.33) s'écrit comme le produit d'une fonction d'espace complexe par une fonction du temps complexe elle aussi.

En injectant l'Éq. (2.33) dans la condition de normalisation de la fonction d'onde, on obtient

$$\iiint_{\mathbf{r} \in \mathcal{V}} d\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |g(t)|^2 \iiint_{\mathbf{r} \in \mathcal{V}} d\mathbf{r} |\varphi(\mathbf{r})|^2 = 1. \quad (2.34)$$

Cela étant vrai à tout temps t , cela impose que $|g(t)|$ est une constante qu'on peut prendre égale à 1 [il suffira de normaliser $\varphi(\mathbf{r})$]. On en tire donc que pour que la fonction d'onde soit normalisée, il faut que

$$\iiint_{\mathbf{r} \in \mathcal{V}} d\mathbf{r} |\varphi(\mathbf{r}, t)|^2 = 1. \quad (2.35)$$

Par ailleurs, un état stationnaire d'un système quantique s'écrit sous la forme :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})e^{i\alpha(t)}, \quad (2.36)$$

où $\alpha(t)$ est une fonction réelle.

Dans un état stationnaire, on tire également que :

- ▶ la densité de probabilité de présence de la particule $\rho(\mathbf{r}) = |\varphi(\mathbf{r})|^2$ est indépendante du temps ;
- ▶ à fortiori, la position moyenne, ainsi que son indétermination, sont indépendantes du temps ;
- ▶ le courant de probabilité est aussi indépendant du temps, et s'écrit

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -\frac{i\hbar}{2m} [\varphi^*(\mathbf{r})\nabla\varphi(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r})\nabla\varphi^*(\mathbf{r})]. \quad (2.37)$$

Solution stationnaire de l'équation de Schrödinger

On cherche maintenant une solution de la forme de l'Éq. (2.36) à l'équation de Schrödinger. On obtient alors

$$\begin{aligned} -\hbar\varphi(\mathbf{r})\frac{d\alpha}{dt}(t)e^{i\alpha(t)} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\mathbf{r})e^{i\alpha(t)} + V(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})e^{i\alpha(t)}, \\ -\hbar\frac{d\alpha}{dt}(t) &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\Delta\varphi(\mathbf{r})}{\varphi(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.38)$$

Le membre de gauche ne dépend que du temps, tandis que celui de droite ne dépend que de l'espace (car le potentiel ne dépend pas du temps). On en déduit donc que ces deux quantités sont égales à une constante E réelle, qui par analyse dimensionnelle, a la dimension d'une énergie. L'équation temporelle se réécrit donc

$$-\hbar\frac{d\alpha}{dt}(t) = E, \quad (2.39)$$

soit $\alpha(t) = -(E/\hbar)t$ à une constante additive près, qu'on peut prendre nulle car cela revient à multiplier la fonction d'onde par une phase globale.

Les **solutions stationnaires** de l'équation de Schrödinger s'écrivent sous la forme

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}, \quad (2.40)$$

où E une constante réelle qui a la dimension d'une énergie, et où $\varphi(\mathbf{r})$ est un champ complexe qui vérifie **l'équation de Schrödinger indépendante du temps**

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}). \quad (2.41)$$

L'Éq. (2.41) s'appelle aussi **équation aux valeurs propres** car l'opérateur différentiel intervenant dans le membre de gauche est l'Hamiltonien du système, c'est-à-dire un opérateur linéaire [vis-à-vis de $\varphi(\mathbf{r})$] dont on cherche les valeurs propres E et les vecteurs propres $\varphi(\mathbf{r})$ dans un espace vectoriel de dimension infinie, à savoir celui des fonctions à valeurs complexes normalisables.

On peut montrer que E **correspond à l'énergie totale de la particule**, qui est donc constante sans indétermination. On retiendra donc que **les états stationnaires de l'équation de Schrödinger sont des états d'énergie fixe**. L'énergie E de ces états est reliée à la pulsation ω de la fonction d'onde stationnaire par **la relation de De Broglie-Planck-Einstein**

$$E = \hbar\omega = h\nu, \quad (2.42)$$

où $\nu = \omega/(2\pi)$ est la fréquence d'oscillation de la fonction d'onde. Il faut se rappeler que cette relation **n'est valable que pour des états stationnaires**. On verra que cette relation est également vérifiée par le photon dans la description corpusculaire du rayonnement.

Conditions aux limites

La fonction d'onde spatiale $\varphi(\mathbf{r})$ est solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, voir Éq. (2.41). Cette dernière admet cependant un nombre infini de solutions. Le choix de la bonne solution pour un problème donné dépend des conditions aux limites. On admet donc les propriétés suivantes de continuité/conditions aux limites :

1. la fonction $\varphi(\mathbf{r})$ **tend vers 0** sur les bords du volume \mathcal{V} accessible à la particule ;
2. la fonction $\varphi(\mathbf{r})$ **est continue dans tout l'espace** ;

3. la dérivée première $\nabla\varphi(\mathbf{r})$ est continue en tout point où le potentiel ne présente pas de discontinuité d'amplitude infinie.

Le premier point résulte de la condition de normalisation, voir l'Éq. (2.35). Le second élément est la conséquence du troisième. Quant à celui-ci il se démontre en supposant que $V(\mathbf{r})$ présente une discontinuité finie. Pour simplifier, on considère une seule dimension d'espace x , et on suppose que le potentiel présente une discontinuité finie en $x = x_0$ avec $V(x \rightarrow x_0^-) = V_-$ et $V(x \rightarrow x_0^+) = V_+$. On considère alors $\varepsilon > 0$ et on intègre l'Éq. (2.41) entre $x_0 - \varepsilon$ et $x_0 + \varepsilon$:

$$\int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} dx \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) + V(x)\varphi(x) \right] = E \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} dx \varphi(x),$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d\varphi}{dx}(x_0 + \varepsilon) - \frac{d\varphi}{dx}(x_0 - \varepsilon) \right] = \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} dx [E - V(x)] \varphi(x).$$
(2.43)

Quand on fait tendre ε vers 0, le membre de droite tend vers 0 car la discontinuité de $V(x)$ est finie et que $\varphi(x)$ doit être normalisable, ce qui l'empêche de diverger. Ainsi, le membre de gauche tend vers 0, ce qui indique que la dérivée première de $\varphi(x)$ est continue.

Attention, en présence d'une discontinuité infinie du potentiel, la fonction d'onde reste continue, mais sa dérivée ne l'est plus. Par ailleurs, on rappelle que la continuité de la dérivée première du potentiel est équivalente à celle du courant de probabilité.

2.3 La particule libre

2.3.1 Relation de dispersion

Calcul de la relation de dispersion

Dans cette section, on s'intéresse à la particule libre, c'est-à-dire évoluant en l'absence d'aucune force extérieure, ou encore dans un potentiel $V(\mathbf{r}, t)$ constant qu'on peut prendre nul par translation de l'origine des énergies potentielles. La fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ vérifie alors l'équation de Schrödinger pour une particule libre

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t).$$
(2.44)

Le potentiel nul est un exemple de potentiel indépendant du temps qui admet donc une solution sous la forme d'une onde stationnaire. On recherche donc les solutions de l'équation de Schrödinger pour la particule libre sous la forme

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar},$$
(2.45)

où

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\mathbf{r}) = E \varphi(\mathbf{r}).$$
(2.46)

On peut alors prendre $\varphi(\mathbf{r}) \propto e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ qui sera solution si

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}.$$
(2.47)

États stationnaires de la particule libre

En mécanique quantique, les états stationnaires de la particule libre sont des Ondes Planes Progressives Sinusoïdales (OPPS) de la forme

$$\psi(\mathbf{r}, t) \propto e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}, \quad \omega = \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m}.$$
(2.48)

À l'inverse, en physique des ondes, les OPPS et les états stationnaires forment deux bases indépendantes sur lesquelles développer la solution d'une équation d'ondes.

Comme les états stationnaires de la particule libre sont des OPPS, l'Éq. (2.47) représente **la relation de dispersion** des ondes de matière de particules libres.

Rappel sur la physique des ondes [11]

En physique ondulatoire, la partie réelle de $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + i\mathbf{k}''$ est associée aux propriétés propagatives de l'onde, en particulier la vitesse de phase s'écrit $\mathbf{v}_\varphi = \omega \mathbf{k}' / \mathbf{k}'^2$. La partie imaginaire est liée à l'atténuation de l'onde, avec une longueur typique d'atténuation $1 / \|\mathbf{k}''\|$. On rappelle enfin que la relation de dispersion correspond à la relation $\omega(\mathbf{k})$ pour une onde plane progressive pseudo-sinusoidale solution de l'équation d'ondes. De cette dernière, on tire la vitesse de groupe $\mathbf{v}_g = \nabla_{\mathbf{k}'} \omega(\mathbf{k})$.

Propriétés

On peut tirer plusieurs conséquences de l'équation précédente. En premier lieu, le vecteur \mathbf{k} est à composantes réelles, ou encore $\mathbf{k}'' = \mathbf{0}$ car ω est réel. Autrement dit, la propagation de la particule libre se fait **sans atténuation**, ce qui est cohérent avec l'intuition. Les OPPS solutions de l'équation de Schrödinger sont appelées **ondes de De Broglie**.

En second lieu, on peut obtenir la vitesse de phase des OPPS solutions de l'équation de Schrödinger libre :

$$\mathbf{v}_\varphi = \frac{\hbar \mathbf{k}}{2m}. \quad (2.49)$$

On notera que la vitesse de phase dépend de \mathbf{k} , ou de façon équivalente de ω . Cela indique que **la propagation des ondes de matière libres est dispersive**.

En troisième lieu, on peut calculer la vitesse de groupe associée aux OPPS, qui décrira la vitesse de propagation de l'information ou de l'énergie, c'est-à-dire des paquets d'ondes construits à partir des OPPS (voir plus loin) :

$$\mathbf{v}_g = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} = 2\mathbf{v}_\varphi. \quad (2.50)$$

Cette vitesse de groupe est différente de la vitesse de phase, car la propagation est dispersive. De plus, **cette vitesse de groupe est l'équivalent quantique de la vitesse v classique de la particule** (car c'est elle qui porte l'information). En d'autres termes, cela signifie que la valeur moyenne de l'impulsion de la particule quantique libre³ de masse m s'écrit

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}. \quad (2.51)$$

L'équation précédente se réécrit autrement en introduisant la longueur d'onde $\lambda = 2\pi / \|\mathbf{k}\|$ de l'onde de De Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{\|\mathbf{p}\|}. \quad (2.52)$$

Il s'agit de **la longueur d'onde de De Broglie associée à la particule quantique libre**. Ce résultat est en accord avec l'expérience de Davisson et Germer, qui indiquait que $\lambda \propto 1 / \|\mathbf{p}\|$.

3. Cette quantité souffre elle aussi a priori d'une indétermination fondamentale, comme la position, car on ne peut pas définir de trajectoire en mécanique quantique. Néanmoins, le cas de la particule libre est assez particulier car il correspond à un cas où l'impulsion ne souffre d'aucune indétermination. Cela sera revu plus loin lorsqu'on abordera le principe d'indétermination de Heisenberg.

L'Éq. (2.52) donne alors un critère objectif pour déterminer si les **effets quantiques** sont pertinents dans l'étude d'un système. En effet, ces derniers seront **significatifs si la longueur d'onde λ est supérieure ou égale en ordres de grandeur aux distances caractéristiques du problème.**

Ce type de raisonnement est cependant à prendre avec des pincettes, car la longueur d'onde de De Broglie n'est valable que pour une particule libre, c'est-à-dire dans un espace infini et en l'absence de tout potentiel d'interaction.

Par exemple, dans le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène, et pour $n = 1$, on a $r_n = a_0 = 0,53 \text{ \AA}$, tandis que $v_n = e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar) = 2,2 \times 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, soit $\lambda = 3,3 \text{ \AA}$. La longueur d'onde de De Broglie est donc de l'ordre de la distance noyau-électron, ce qui indique qu'un traitement quantique du problème est nécessaire.

À l'inverse, on considère un skieur qui dévale une piste (sa modélisation en tant que particule quantique libre est évidemment hautement hasardeuse, mais on cherche juste ici à faire un ordre de grandeur pour fixer les idées). Sa masse est $m \simeq 80 \text{ kg}$, sa vitesse de l'ordre de $50 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$, ce qui amène à $\lambda \simeq 6,0 \times 10^{-37} \text{ m}$ bien inférieure à la taille d'un noyau atomique. Dans ce cas, les effets quantiques sont négligeables (en particulier il serait illusoire de vouloir passer à travers une montagne par effet tunnel, le télésiège est davantage recommandé).

En quatrième lieu, on peut calculer le courant de probabilité associé à l'OPPS qui s'écrit

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \times \mathbf{v}_g = \rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}_g. \quad (2.53)$$

Le **courant de probabilité** prend alors une forme usuelle, c'est-à-dire le **produit de la densité de probabilité de présence de la particule quantique** [premier terme en $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$] **par la vitesse de groupe** (qui est la vitesse de propagation de l'information, en l'occurrence ici la probabilité de présence de la particule quantique).

En dernier lieu, en injectant l'Éq. (2.51) dans la relation de dispersion, on obtient de manière équivalente que

$$\hbar\omega = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = E. \quad (2.54)$$

Dans ce cas, on voit que E s'interprète bien ici comme l'énergie totale de la particule (qui se résume ici à l'énergie cinétique) et qui est constante au cours du temps. On retrouve **la relation de De Broglie-Planck-Einstein**, car les OPPS sont des états stationnaires de l'équation de Schrödinger.

2.3.2 Retour sur les interférences d'ondes de matière

Nous avons présenté au début de ce chapitre l'expérience de Shimizu *et al.*, qui montre l'apparition de franges d'interférences avec un nuage d'atomes froids de Néon (voir Fig. 2.1). Cela peut alors s'expliquer à partir des résultats du paragraphe précédent, ce qui constitue une validation des postulats de Schrödinger.

Tout comme en optique ondulatoire, les deux fentes d'Young constituent des sources secondaires qui émettent des ondes de matière. À grande distance des fentes, on peut assimiler les fronts d'onde à des plans et considérer que les atomes sont caractérisés par une fonction d'onde de la forme de l'Éq. (2.48). On note alors $\psi_1(\mathbf{r}, t)$ et $\psi_2(\mathbf{r}, t)$ les ondes de matière émises par les deux fentes, qui s'écrivent :

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) \propto e^{i(\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad \left(\mathbf{k}_n = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\mathbf{S}_n M}{\|\mathbf{S}_n M\|} \right), \quad (2.55)$$

où M désigne un point sur l'écran, et $\mathbf{r} = \mathbf{OM}$ avec O le milieu de $[S_1 S_2]$ dans le plan des fentes. L'amplitude de probabilité de présence vérifiant le principe de superposition, la fonction d'onde totale des atomes de Néon s'écrit à grande distance des deux fentes :

$$\psi(\mathbf{r}, t) \propto \psi_1(\mathbf{r}, t) + \psi_2(\mathbf{r}, t) \propto e^{-i\omega t} \left[e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} + e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} \right]. \quad (2.56)$$

Finalement, la densité de probabilité de présence au point M sur l'écran par unité de volume s'obtient par la relation

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \propto \left| e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} + e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} \right|^2 \propto 2 \{1 + \cos[(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}]\}, \quad (2.57)$$

et est **similaire à la formule de Fresnel pour les interférences**.

Dans le cas de l'expérience de Shimizu *et al.*, on peut estimer l'interfrange i à partir de la formule classique des fentes d'Young $i = \lambda D/a$, où λ désigne la longueur d'onde de De Broglie (voir les notations de la Fig. 2.1). Pour estimer la longueur d'onde de De Broglie, nous avons besoin d'estimer la vitesse typique des particules. Nous utilisons la vitesse moyenne thermique proportionnelle à $\sqrt{k_B T/m}$ [12], en supposant que le nuage d'atomes froids est à l'équilibre thermique, et que la distribution des vitesses vérifie la loi de Maxwell-Boltzmann, où k_B désigne la constante de Boltzmann et T la température absolue. On aboutit finalement à

$$\lambda = \frac{h}{\|\mathbf{p}\|} = \frac{h}{m \|\mathbf{v}\|} = \frac{h}{m \sqrt{2\pi k_B T/m}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (2.58)$$

où le facteur 2π est purement arbitraire. L'équation précédente définit **la longueur d'onde thermique de De Broglie**. Dans le cas des atomes de Néon, cela donne finalement $\lambda = 13$ nm (en utilisant $T \simeq 1$ mK et $m \simeq 3,35 \times 10^{-26}$ kg) suffisant pour observer des interférences. Le calcul de l'interfrange donne finalement (avec les valeurs numériques de la Fig. 2.1) $i \simeq 2$ mm.

On notera que les effets quantiques à l'équilibre sont d'autant plus importants que la température T et la masse m des particules diminuent, car cela a tendance à augmenter la longueur d'onde thermique de De Broglie.

2.3.3 Paquets d'onde

Définition

Plus tôt, nous avons établi que l'équation de Schrödinger libre admettait un nombre infini de solutions, à savoir les OPPS de l'Éq. (2.48) qui vérifiaient la relation de dispersion de l'Éq. (2.47). Cependant, une OPPS seule n'est pas normalisable, et ne correspond donc pas à une fonction d'onde acceptable pour décrire une particule quantique libre. En vertu du principe de superposition, on cherche une fonction d'onde normalisable sous la forme d'une superposition d'OPPS, qu'on appelle un paquet d'ondes :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \iiint_{\mathbf{k} \in \mathbb{R}^d} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} \int_{\omega \in \mathbb{R}^+} d\omega \tilde{a}(\mathbf{k}, \omega) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \delta\left(\omega - \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m}\right) = \iiint_{\mathbf{k} \in \mathbb{R}^d} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} a(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega(\mathbf{k})t)}, \quad (2.59)$$

où $\tilde{a}(\mathbf{k}, \omega)$ est l'amplitude complexe associée à l'OPPS de vecteur d'onde \mathbf{k} et de pulsation ω , où la fonction de Dirac sélectionne les OPPS qui vérifient la relation de dispersion. Par la suite, on suppose qu'on somme uniquement sur les OPPS qui sont solutions de l'équation de Schrödinger, et on note $a(\mathbf{k}) = \tilde{a}(\mathbf{k}, \omega(\mathbf{k}))$, où $\omega(\mathbf{k})$ désigne la relation de dispersion donnée par l'Éq. (2.47). Par ailleurs, on peut vérifier que la fonction d'onde de l'Éq. (2.59) est normalisée si l'amplitude elle-même l'est, *i.e.*,

$$\iiint_{\mathbf{k} \in \mathbb{R}^d} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} |a(\mathbf{k})|^2 = 1. \quad (2.60)$$

Propagation d'un paquet d'ondes quasi-sinusoidal

Nous allons par la suite faire l'hypothèse quasi-monochromatique (ou quasi-sinusoidal) en supposant que $a(\mathbf{k})$ est centré sur un nombre d'onde central \mathbf{k}_0 avec une largeur typique $\delta k \ll \|\mathbf{k}_0\|$. Pour simplifier, nous allons nous contenter d'une seule dimension d'espace, et remplacer les vecteurs par des scalaires. Enfin, nous ferons l'hypothèse que l'amplitude $a(\mathbf{k})$ est réelle, qu'on peut prendre positive par changement de la phase globale de la fonction d'onde.

On développe alors l'argument de l'exponentielle dans l'Éq. (2.59) en posant $q = k - k_0 \ll k_0$ pour aboutir à

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega(\mathbf{k})t = kx - \omega(k)t = k_0x + qx - \frac{\hbar(k_0 + q)^2}{2m}t = k_0x - \omega(k_0)t + q[x - v_g(k_0)t] - \frac{\hbar q^2}{2m}t, \quad (2.61)$$

où nous avons introduit $\omega(k_0) = \hbar k_0^2/(2m)$ la pulsation d'oscillation de l'état stationnaire pour le vecteur d'onde k_0 , et la vitesse de groupe $v_g(k_0) = \hbar k_0/m$ au vecteur d'onde k_0 . Le paquet d'ondes s'écrit donc sous la forme, après changement de variable,

$$\psi(x, t) = e^{i(k_0x - \omega(k_0)t)} \int_{q \in \mathbb{R}} \frac{dq}{2\pi} a(k_0 + q) e^{iq[x - v_g(k_0)t]} e^{-i\hbar q^2 t/(2m)}. \quad (2.62)$$

Au premier ordre en q , on peut négliger le dernier terme exponentiel, et la fonction d'onde de la particule peut alors se réécrire comme le produit d'un terme exponentiel oscillant qui se propage à la vitesse de phase $v_\varphi(k_0)$ et d'une enveloppe $\mathcal{A}(x - v_g(k_0)t)$ qui se propage à la vitesse de groupe $v_g(k_0)$ sans se déformer, où

$$\mathcal{A}(u) = \int_{q \in \mathbb{R}} \frac{dq}{2\pi} a(k_0 + q) e^{iqu}. \quad (2.63)$$

Cela illustre que le pic du paquet d'ondes se propage à la vitesse de groupe. Par ailleurs, cette amplitude représente la somme de différentes OPPS, qui résulte des interférences de toutes ces dernières. Elle s'annulera donc quand les OPPS seront déphasées entre-elles, c'est-à-dire, par exemple, quand les OPPS pour $q = 0$ et $q = \Delta k$ seront déphasées de π . Cela indique donc que si $u \geq \pi/\Delta k$, alors l'enveloppe du paquet d'ondes s'annulera. Ainsi l'extension typique du paquet d'ondes est $\Delta x \propto 1/\Delta k$. Physiquement, cette extension du paquet d'onde correspond à la variance de la position de la particule quantique, ou encore à l'indétermination quant à la mesure de sa position vue précédemment. Nous y reviendrons par la suite lorsque nous discuterons le principe d'indétermination de Heisenberg. On termine par mentionner que la propagation des ondes libres est dispersive, avec la vitesse de phase inférieure à la vitesse de groupe : on parle alors de dispersion anormale. On observe alors un glissement de phase avec la sinusoïde qui semble « reculer » dans le référentiel lié au centre du paquet d'onde.

Au second ordre maintenant, on peut voir le terme supplémentaire comme une correction, ou encore une indétermination, quant à l'expression de la vitesse de l'information :

$$e^{iq[x - v_g(k_0)t]} e^{-i\hbar q^2 t/(2m)} = e^{iq[x - v(q)t]}, \quad (2.64)$$

où $v(q) = v_g(k_0) + \hbar q/(2m)$. Il en résulte alors une indétermination plus grande quant à la position de la particule quantique, qui est indépendante de l'étalement initial du paquet d'ondes $\Delta x(0) \propto 1/\Delta k$. Par la formule de propagation des incertitudes, on aboutit à

$$\Delta x(t)^2 = \Delta x(0)^2 + (\Delta v t)^2, \quad (2.65)$$

où $\Delta v = v(q) - v_g(k_0) \simeq \hbar \Delta k/(2m)$. Cette indétermination plus grande sur la position de la particule quantique se traduit par **un étalement du paquet d'ondes** car $\Delta x(t)$ est une fonction croissante du temps. Cela peut également se comprendre en disant que le paquet d'onde peut se décomposer en une superposition de paquets d'ondes quasi-sinusoïdaux pour lesquels l'approximation au premier ordre est valable, et qui se propagent à la vitesse de groupe $v_g(k)$ pour k qui varie entre $k_0 - \Delta k/2$ et $k_0 + \Delta k/2$. Certains paquets d'ondes vont plus vite que d'autres, ce qui aboutit à un étalement du paquet d'ondes total.

Les effets de la dispersion au premier et second ordre sont résumés Fig. 2.4, où on illustre l'effet de la propagation à la vitesse de groupe, ainsi que l'étalement du paquet d'ondes.

La discussion sur l'effet de la dispersion au second ordre a été très qualitative. On peut la rendre plus formelle mais la conclusion reste la même. Notamment on peut montrer que l'Éq. (2.65) est correcte à temps longs [1].

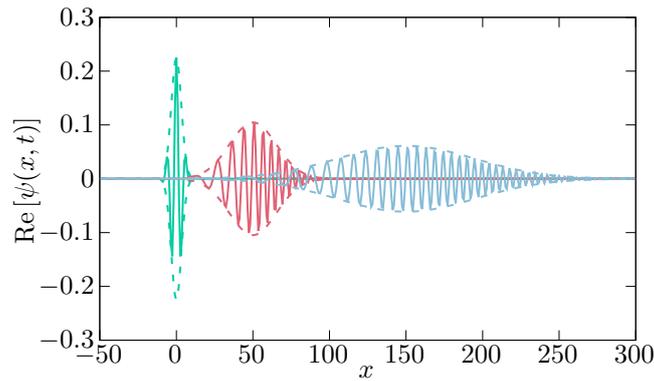


FIGURE 2.4 – Propagation d'un paquet d'ondes décrivant une particule quantique libre pour $a(k)$ gaussien de la forme $a(k) = (\pi\Delta k^2)^{-1/2} e^{-(k-k_0)^2/(2\Delta k)^2}$ avec $k_0 = 1$ ua, $\Delta k = 0,3$ ua, ainsi que $\hbar = 1$ ua et $m = 1$ ua. Les paquets d'ondes sont représentés de gauche à droite pour $t = 0$ ua, 50 ua et 150 ua.

2.4 Principe d'indétermination de Heisenberg

2.4.1 Énoncé

Nous avons vu précédemment que la largeur du paquet d'ondes Δx (équivalente à l'indétermination sur la position x de la particule) pour une particule libre était inversement proportionnelle à la largeur dans l'espace des vecteurs d'onde Δk couverte par les OPPS intervenant dans l'expression du paquet d'ondes. Par ailleurs, pour une particule libre, nous avons vu que son impulsion était simplement donnée par $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, ce qui indique que

$$\Delta x \propto \frac{\hbar}{\Delta p}. \quad (2.66)$$

Principe d'indétermination de Heisenberg

On peut en réalité montrer de façon rigoureuse [c'est une conséquence de la transformée de Fourier qui définit le paquet d'ondes, voir Éq. (2.59)] que **l'indétermination sur la position x de la particule est bornée inférieurement pour tout potentiel $V(\mathbf{r}, t)$** :

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (2.67)$$

où Δp_x désigne l'indétermination sur sa quantité de mouvement selon la direction (Ox) . Cette inégalité est valable pour toutes les autres directions d'espace.

Ce résultat importe amène à un certain nombre de remarques. En premier lieu, on voit que **la mécanique quantique interdit la connaissance exacte de la position et de l'impulsion** d'une particule, autrement dit la notion même de trajectoire. Cela ne sera envisageable que si $\hbar \rightarrow 0$, ce qui correspond à **la limite classique** de la mécanique quantique.

En second lieu, nous avons introduit plus tôt les ondes de De Broglie, qui correspondent aux OPPS solutions de l'équation de Schrödinger libre. Ces dernières correspondent à une impulsion bien définie $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. En vertu de l'Éq. (2.67), dans le cas d'une direction d'espace, on a $\Delta p_x = 0$, soit $\Delta x = +\infty$. On a donc une indétermination totale quant à la position de la particule, ce qui est totalement en accord avec le fait qu'une OPPS a une extension spatiale infinie, contrairement à un paquet d'ondes. À l'inverse, si on suppose parfaitement connue la position de la particule $\Delta x = 0$, cela impose une indétermination totale quant à son impulsion.

On introduit parfois le principe d'indétermination temps-énergie pour un système, formulé sous la forme

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (2.68)$$

mais son interprétation varie d'un auteur à l'autre. Nous ne la discuterons pas dans le cadre de ce cours.

2.4.2 Retour sur le modèle de Bohr et stabilité de la matière

Nous avons mentionné plus haut que le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène n'était pas satisfaisant, dans la mesure où il fallait prendre en compte les effets quantiques. Ces derniers permettent en particulier d'expliquer pourquoi l'électron ne s'effondre pas sur le noyau du fait du rayonnement d'accélération, et à fortiori la stabilité de la matière.

Contrairement au modèle de Bohr, nous traitons ici l'électron de manière quantique, en particulier nous nous interdisons de définir une trajectoire. Il y a donc une incertitude quant à sa position, qui correspond précisément à la distance moyenne d de l'électron au noyau, dans la mesure où l'électron occupe un volume centré sur le proton. Par ailleurs, l'impulsion de l'électron est aussi une variable aléatoire centrée sur $\mathbf{0}$ (elle peut avoir une direction aléatoire), et donc un ordre de grandeur de sa norme est directement donné par l'indétermination sur l'impulsion qui découle de l'inégalité de Heisenberg $\Delta p \geq \hbar/(2d)$. L'énergie moyenne de l'électron, qui dépend de la distance d , s'écrit alors :

$$E(d) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \geq \frac{\hbar^2}{8md^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d}. \quad (2.69)$$

Le membre de droite est non monotone, diverge quand $d \rightarrow 0^+$ et converge vers 0 quand $d \rightarrow +\infty$. Son minimum est obtenu en dérivant le membre de droite par rapport à d , puis en cherchant son point d'annulation. Cela indique donc que l'énergie de l'électron est bornée inférieurement. C'est donc également le cas de la distance moyenne électron/proton, sinon quoi l'énergie divergerait.

3 Applications de l'aspect ondulatoire de la matière

3.1 Particule quantique dans un puits de potentiel

3.1.1 Le puits infini

Présentation et analyse classique du problème

Nous allons étudier le cas d'une particule piégée dans un puits de potentiel de profondeur infinie à une dimension, soit

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 < x < L, \\ +\infty & \text{sinon,} \end{cases} \quad (3.1)$$

voir Fig. 3.1. Ce type de potentiel est une première approximation pour décrire toute particule quantique confinée, par exemple les nucléons dans le noyau atomique, les électrons dans une boîte quantique, etc.

En mécanique classique, une particule de masse m dans ce potentiel a son énergie totale E conservée, qui est la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle. L'énergie étant finie, cela interdit à la particule de se trouver en dehors de l'intervalle $[0, L]$. Dans cet intervalle, la probabilité de présence de la particule moyennée sur le temps (état stationnaire) est une distribution rectangulaire égale à $\rho(x) = 1/L$. Par ailleurs, il n'y a aucune contrainte sur l'énergie. Autrement dit, elle peut prendre n'importe quelle valeur $E \in \mathbb{R}^+$ (elle doit être supérieure au potentiel, qui est pris nul par convention).

Calcul des états stationnaires

On recherche les états stationnaires dans ce puits infini, en utilisant l'Éq. (2.41), qui s'écrit simplement ici, après réorganisation des termes,

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi(x) = 0. \quad (3.2)$$

Il s'agit d'une équation différentielle du second ordre à coefficients constants, qu'on sait résoudre. Il y a alors deux cas à séparer.

Dans le premier cas où $E < 0$, alors la solution s'écrit comme superposition de deux exponentielles réelles

$$\varphi(x) = Ae^{kx} + Be^{-kx}, \quad (3.3)$$

avec A, B deux constantes et $k = \sqrt{-2mE}/\hbar$. Les constantes sont déterminées par les conditions aux limites. Ici, on exploite la continuité de la fonction d'onde en $x = 0$ et $x = L$, ainsi que le fait que la probabilité de présence de la particule est nulle en dehors de $[0, L]$ car le potentiel est infini :

$$\varphi(0) = \varphi(L) = 0. \quad (3.4)$$

On ne peut pas utiliser de condition sur la dérivée première de $\varphi(x)$ car le potentiel présente une discontinuité infinie. Mais ceci n'est pas nécessaire car il y a deux conditions aux limites pour deux coefficients à déterminer.

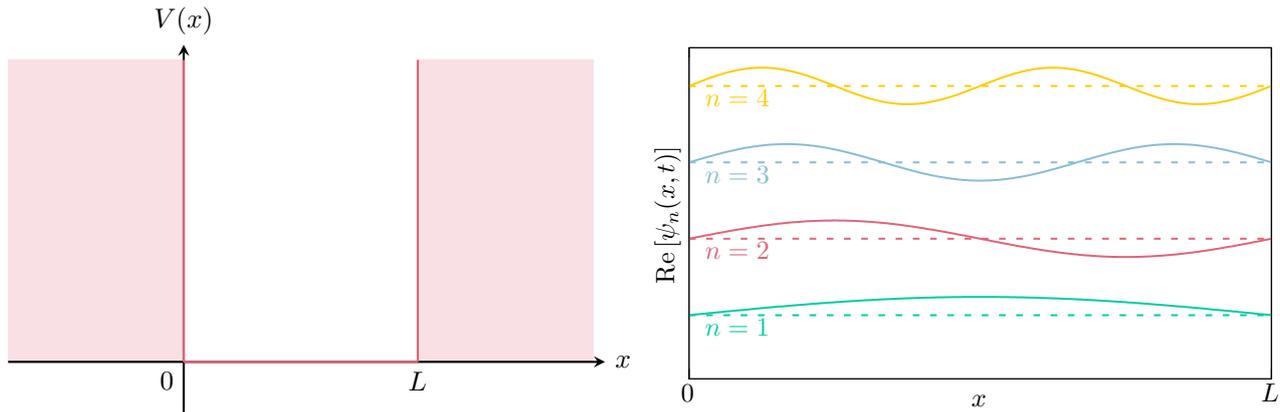


FIGURE 3.1 – Schéma du puits de potentiel infini (la zone grisée colorée correspond aux régions interdites de potentiel infini). Représentation des parties réelles des fonctions d'onde de la particule quantique dans le puits infini.

On aboutit alors au système suivant vérifié par les constantes d'intégration :

$$\begin{cases} A + B = 0, \\ Ae^{kL} + Be^{-kL} = 0. \end{cases} \quad (3.5)$$

Il s'agit d'un système linéaire homogène de deux équations à deux inconnues, dont l'unique solution est $(A, B) = (0, 0)$. En effet de la première équation, on tire que $B = -A$, soit en réinjectant dans la seconde équation $A(e^{kL} + e^{-kL}) = 0$, menant à $A = 0$ car $k, L > 0$. **Il n'existe donc aucune solution correspond à une énergie E strictement négative.** C'est également ce que donne un raisonnement purement classique.

Dans le second cas où $E \geq 0$, la solution s'écrit comme la somme de deux exponentielles oscillantes, ou encore :

$$\varphi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx), \quad (3.6)$$

où cette fois-ci, le réel k vaut $k = \sqrt{2mE}/\hbar$. On exploite de nouveau les conditions aux limites de l'Éq. (3.4). La première donne $B = 0$, tandis que la seconde donne $A \sin(kL) = 0$. Pour ne pas avoir une fonction d'onde totalement nulle, qui d'ailleurs ne serait pas normalisable, cela impose que

$$\sin(kL) = 0 \iff k_n = n \frac{\pi}{L} \quad (n \in \mathbb{N}^*), \quad (3.7)$$

$n = 0$ étant interdit car cela mène à une fonction d'onde identiquement nulle.

Confinement et quantification de l'énergie

On en tire alors que **le vecteur d'onde, ou encore l'énergie de la particule quantique, sont quantifiés**, et l'énergie ne peut prendre qu'un nombre infini dénombrable de valeurs :

$$E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad (n \in \mathbb{N}^*). \quad (3.8)$$

Cette quantification de l'énergie **est une conséquence du confinement de la particule**, et résulte de la description ondulatoire de la matière. En particulier, elle n'a pas d'équivalent classique.

Cette propriété permet, par exemple, de comprendre l'expérience de Franck et Hertz présentée dans le chapitre précédent, ou encore les spectres de raies des lampes spectrales.

On retrouve un phénomène similaire dans d'autres problèmes de physique des ondes, par exemple les ondes mécaniques dans une corde ou encore les ondes électromagnétiques dans un guide d'ondes.

Dans ces derniers cas, le vecteur d'onde est quantifié par les conditions aux limites, mais l'énergie n'est, elle, pas quantifiée et peut toujours prendre un continuum de valeurs, qui dépend de l'énergie initiale. Cela vient du fait qu'en mécanique quantique, on a une contrainte supplémentaire, qui est la normalisation de la fonction d'onde.

Les fonctions d'onde $\varphi_n(x)$ associées aux états propres forment donc un ensemble infini dénombrable de la forme $\varphi_n(x) = A_n \sin(n\pi x/L)$, où le facteur A_n s'obtient en normalisant la fonction d'onde :

$$\begin{aligned} \int_0^L dx |\varphi_n(x)|^2 &= 1, \\ |A_n|^2 \int_0^L dx \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) &= 1, \\ \frac{|A_n|^2}{2} \int_0^L dx \left\{1 - \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)\right\} &= 1, \\ \frac{|A_n|^2}{2} \left[x - \frac{L}{2n\pi} \sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)\right]_0^L &= 1, \\ |A_n|^2 &= \frac{2}{L}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

où nous avons utilisé l'identité $\sin^2(x) = [1 - \cos(2x)]/2$. L'équation précédente donne alors le module de A_n , qu'on peut choisir réel positif car la fonction d'onde est définie à une phase globale près.

On en déduit alors que la fonction d'onde associée à l'énergie propre E_n s'écrit

$$\psi_n(x, t) = \varphi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (3.10)$$

où E_n est donnée par l'Éq. (3.8). On notera que la distribution de probabilité de présence en mécanique quantique est **non uniforme** (contrairement au résultat classique) et s'écrit

$$\rho_n(x) = \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right). \quad (3.11)$$

En particulier, elle s'annule aux bords de la zone de confinement, mais **peut également présenter des nœuds et des ventres à des positions intermédiaires**, comme le montre la Fig. 3.1. La fonction d'onde du niveau n présente $n + 1$ nœuds et n ventres.

On termine par citer trois autres propriétés des fonctions d'onde de l'Éq. (3.10). En premier lieu, on constate que **les états stationnaires sont tous symétriques par parité par rapport à $x = L/2$** . Plus précisément, on voit que $\psi_n(L/2 + x, t) = \pm \psi_n(L/2 - x, t)$, selon que n soit pair (-) ou impair (+), et donc que la densité de probabilité de présence est symétrique. Cela est une conséquence de propriétés importantes concernant les symétries de l'opérateur différentiel Hamiltonien. S'il est invariant sous l'action d'un opérateur de transformation Π (ici la transformation de parité par rapport à $L/2$), il commute avec ce dernier. On peut alors codiagonaliser les opérateurs Hamiltonien et Π , et donc chercher les états propres de l'Éq. (2.41) sous la forme de vecteurs propres de Π . Ici les vecteurs propres sont les fonctions paires ou impaires par rapport à $x = L/2$.

En second lieu, on peut se convaincre que **quand $n \rightarrow +\infty$, on retrouve le résultat classique**, à savoir que la distribution de probabilité de présence de la particule quantique est uniforme. En effet, considérons une petite longueur ℓ . La probabilité de trouver la particule dans l'intervalle $[x, x + \ell]$ par unité de longueur ℓ s'écrivent alors

$$\frac{1}{\ell} \int_x^{x+\ell} dx' \rho(x', t) = \frac{2}{L} \times \frac{1}{\ell} \int_x^{x+\ell} dx' \sin^2\left(\frac{n\pi x'}{L}\right). \quad (3.12)$$

Pour n grand et ℓ fini, la distribution de probabilité présente un grand nombre de nœuds et de ventres dans cet intervalle de longueur ℓ , et l'intégrale s'interprète alors comme la valeur moyenne du carré de la fonction sinus qui vaut $1/2$. Ainsi la probabilité de présence de la particule par unité de longueur vaut alors $(2/L) \times (1/2) = 1/L$, qui est le résultat attendu en mécanique classique.

Une autre manière de retrouver la limite classique consiste à prendre $\hbar \rightarrow 0$ ou $m \rightarrow +\infty$, comme le montre déjà l'expression de la longueur d'onde de De Broglie [voir Éq. (2.52)].

En dernier lieu, on a déjà noté plus haut que la fonction d'onde du niveau n présente $n + 1$ nœuds. C'est une propriété générale, appelée **théorème de Sturm et Liouville : plus le niveau d'énergie est haut, plus l'état stationnaire associé présente un large nombre de nœuds**.

Énergie de point zéro

On a vu que les énergies de la particule quantique dans le puits infini étaient quantifiées. En particulier, il existe un **fondamental**, c'est-à-dire un niveau de plus faible énergie. Ce fondamental a une énergie non nulle $E_1 = \hbar^2 \pi^2 / (2mL^2)$, contrairement à la prédiction classique. Cette énergie minimale d'une particule s'appelle **énergie de point zéro**, est la conséquence du confinement de la particule et peut se rationaliser à partir du principe d'indétermination de Heisenberg.

En effet, la particule étant confinée sur une distance L , cela représente l'indétermination typique sur sa position, autrement dit $\Delta x \leq L/2$. D'après l'Éq. (2.67), on en tire que l'indétermination typique sur son impulsion vérifie $\Delta p \geq \hbar/L$. Or l'impulsion de la particule peut avoir une orientation aléatoire, de sorte que sa valeur moyenne est nulle. Ainsi Δp représente directement l'ordre de grandeur typique de l'impulsion. On en tire alors un ordre de grandeur de l'énergie de la particule, qui est ici uniquement de l'énergie cinétique car l'énergie potentielle est nulle :

$$E_{\min} = \frac{p^2}{2m} \simeq \frac{\Delta p^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{2mL^2}. \quad (3.13)$$

On retrouve alors l'énergie E_1 à un facteur numérique près.

Énergie de confinement

On retiendra de façon générale que lorsqu'une particule est confinée dans une région de taille caractéristique L , elle présente **une énergie cinétique minimale** due au confinement qui vaut

$$E_{c,\min} \simeq \frac{\hbar^2}{mL^2}. \quad (3.14)$$

C'est cette énergie cinétique minimale de confinement qui assure la stabilité de la matière, voir l'Éq. (2.69).

3.1.2 Le puits fini

Présentation et analyse classique du problème

Nous traitons maintenant un problème un peu plus réaliste, qui est celui du puits fini caractérisé par le potentiel

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{si } x < -L/2 \text{ (région I),} \\ 0 & \text{si } -L/2 < x < L/2 \text{ (région II),} \\ V_0 & \text{si } x > L/2 \text{ (région III),} \end{cases} \quad (3.15)$$

avec $V_0 > 0$, voir Fig. 3.2. On retrouve le puits infini dans le cas où $V_0 \rightarrow +\infty$.

D'un point de vue classique, il faut distinguer plusieurs cas selon la valeur E de l'énergie de la particule (qui est là encore conservée) :

- si $E < 0$, alors la particule ne peut pas exister dans ce potentiel ;

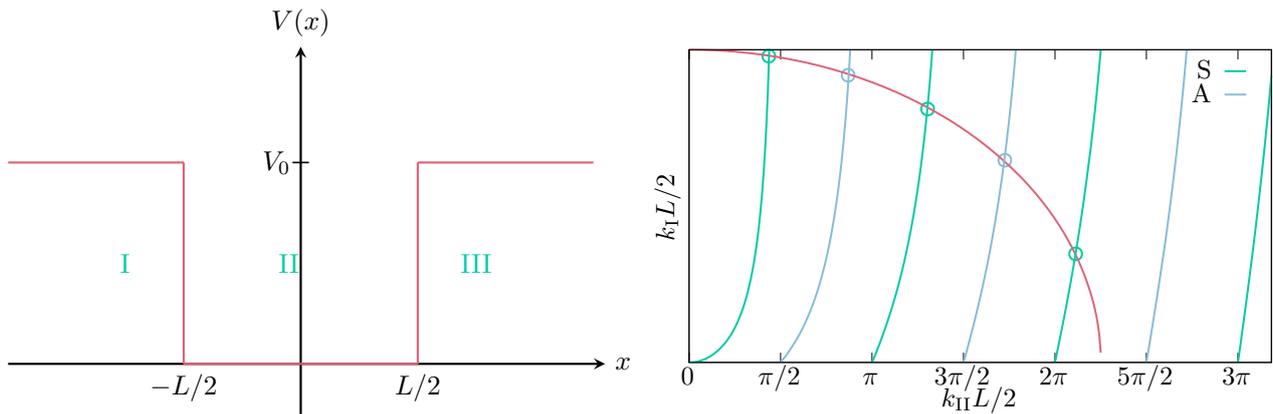


FIGURE 3.2 – Représentation du puits de potentiel fini. Résolution graphique pour la détermination des énergies propres des états liés symétriques (S) et antisymétriques (A) du puits de potentiel fini. La courbe a été tracée pour $\hbar = 1$ ua, $m = 1$ ua, $L = 1$ ua et $V_0 = 100$ ua. On dénombre 3 états liés symétriques, et deux antisymétriques.

- ▶ si $0 \leq E < V_0$, alors la particule se déplace avec une énergie cinétique constante dans l'intervalle $[-L/2, L/2]$, mais ne peut pas s'échapper du puits : la particule est dans un **état lié** ;
- ▶ si $E \geq V_0$, alors la particule peut se déplacer librement dans tout l'espace : il s'agit d'un **état de diffusion** de la particule.

Calcul des fonctions d'onde propres et des énergies propres (TD)

On propose le calcul des fonctions d'onde sous la forme d'un exercice.

1. Écrire l'équation de Schrödinger indépendante du temps dans chaque région de l'espace. On se place tout d'abord dans le cas d'un état lié $0 \leq E < V_0$.
2. Écrire la forme de la fonction d'onde dans chaque région de l'espace.
3. Donner les conditions aux limites vérifiées par la fonction d'onde.
4. Montrer que la fonction d'onde est forcément paire (état symétrique) ou impaire (état antisymétrique). Commenter. Cette question est assez difficile et calculatoire, et pourra être admise dans un premier temps.
5. Déterminer graphiquement les énergies propres des états symétriques et antisymétriques. Discuter en fonction de V_0 le nombre d'états liés dans le puits.
6. Donner la forme générique des fonctions d'onde symétriques $\varphi_S(x)$ et antisymétriques $\varphi_A(x)$. Commenter, en lien avec une approche classique du problème.
7. Comparer l'énergie du fondamental à celui du puits infini. Commenter.
8. Retrouver les énergies propres du puits infini dans la limite $V_0 \rightarrow +\infty$.
9. On se place maintenant dans le cas $E > V_0$. Décrire la physique du système en supposant que les particules proviennent de $x \rightarrow -\infty$.
10. On se place enfin dans le cas $E < 0$. Que se passe-t-il ?

1. Les fonctions d'onde propres sont solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire. Dans les régions I et III, cette dernière s'écrit

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\varphi(x) = 0, \quad (3.16)$$

tandis que dans la région II, l'équation de Schrödinger prend la même forme que dans le cas du puits infini [voir l'Éq. (3.2)]. Il faut donc résoudre l'équation de Schrödinger dans chaque région

séparément puis utiliser des conditions de continuité pour conclure. Par ailleurs, étant donné les Éq. (3.2) et (3.16), il va falloir distinguer les cas $E < 0$, $0 \leq E < V_0$ et $E \geq V_0$.

2. On suppose dans un premier temps que $0 \leq E < V_0$, qui correspond à l'état lié en mécanique classique. Dans la région I, la fonction d'onde prend la forme

$$\varphi(x) = A_I e^{k_I x} + B_I e^{-k_I x}, \quad (3.17)$$

où A_I, B_I sont des constantes, et où $k_I = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. Dans la région II, la fonction d'onde s'écrit

$$\varphi(x) = A_{II} \sin(k_{II} x) + B_{II} \cos(k_{II} x), \quad (3.18)$$

où A_{II}, B_{II} sont des constantes, et où $k_{II} = \sqrt{2mE}/\hbar$. Enfin, dans la région III, la fonction d'onde s'écrit

$$\varphi(x) = A_{III} e^{k_I x} + B_{III} e^{-k_I x}, \quad (3.19)$$

où A_{III}, B_{III} sont des constantes.

3. On doit maintenant déterminer les constantes en utilisant les conditions aux limites et de continuité de la fonction d'onde. Étant donné que le potentiel présente des discontinuités finies en $x = \pm L/2$, on en déduit que

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi(-L/2^+) = \varphi(-L/2^-), \\ \frac{d\varphi}{dx}(-L/2^+) = \frac{d\varphi}{dx}(-L/2^-), \\ \varphi(L/2^+) = \varphi(L/2^-), \\ \frac{d\varphi}{dx}(L/2^+) = \frac{d\varphi}{dx}(L/2^-). \end{array} \right. \quad (3.20)$$

Par ailleurs, la normalisation de la fonction d'onde impose que la fonction d'onde ne diverge pas quand $x \rightarrow \pm\infty$. Cette condition permet d'en tirer que $A_{III} = B_I = 0$.

4. L'Éq. (3.20) représente alors un système de quatre équations à quatre inconnues. Par ailleurs, la normalisation de la fonction d'onde introduit une relation supplémentaire. On a donc cinq conditions pour quatre inconnues, cela va donc amener à une condition imposée sur l'énergie : on retrouve que **le confinement de la particule dans le cas $E < V_0$ induit une quantification de l'énergie**. De l'Éq. (3.20), et en utilisant les Éq. (3.17)-(3.19), on aboutit à

$$\left\{ \begin{array}{l} A_I e^{-k_I L/2} = -A_{II} \sin(k_{II} L/2) + B_{II} \cos(k_{II} L/2), \\ k_I A_I e^{-k_I L/2} = k_{II} [A_{II} \cos(k_{II} L/2) + B_{II} \sin(k_{II} L/2)], \\ B_{III} e^{-k_I L/2} = A_{II} \sin(k_{II} L/2) + B_{II} \cos(k_{II} L/2), \\ -k_I B_{III} e^{-k_I L/2} = k_{II} [A_{II} \cos(k_{II} L/2) - B_{II} \sin(k_{II} L/2)]. \end{array} \right. \quad (3.21)$$

En combinant les deux premières équations, on aboutit à

$$A_{II} [k_{II} \cos(k_{II} L/2) + k_I \sin(k_{II} L/2)] + B_{II} [k_{II} \sin(k_{II} L/2) - k_I \cos(k_{II} L/2)] = 0. \quad (3.22)$$

De la même manière, en combinant les deux dernières équations, on obtient

$$A_{II} [k_{II} \cos(k_{II} L/2) + k_I \sin(k_{II} L/2)] - B_{II} [k_{II} \sin(k_{II} L/2) - k_I \cos(k_{II} L/2)] = 0. \quad (3.23)$$

En ajoutant et en soustrayant les Éq. (3.22) et (3.23), on obtient

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{II} [k_{II} \cos(k_{II} L/2) + k_I \sin(k_{II} L/2)] = 0, \\ B_{II} [k_{II} \sin(k_{II} L/2) - k_I \cos(k_{II} L/2)] = 0. \end{array} \right. \quad (3.24)$$

Si maintenant on suppose que A_{II} et B_{II} sont non nuls tous deux, alors les deux quantités entre crochets doivent s'annuler, soit

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{II} \cotan(k_{II} L/2) = -k_I, \\ k_{II} \tan(k_{II} L/2) = k_I. \end{array} \right. \quad (3.25)$$

En combinant ces deux équations, on obtient $\tan^2(k_{II} L/2) = -1$, ce qui est impossible. Ainsi, on en déduit que $A_{II} = 0$ ou $B_{II} = 0$. Dans le premier cas, en utilisant l'Éq. (3.21), on a que $A_I = B_{III}$: la

fonction d'onde est donc paire. Dans le second cas, l'Éq. (3.21) donne $B_{\text{II}} = -A_{\text{I}}$: **la fonction d'onde est donc impaire.**

On en déduit donc que les fonctions d'onde du problème sont soit paires (ou symétriques), soit impaires (ou antisymétriques). Cela est une conséquence de la parité du potentiel, *i.e.*, $V(-x) = V(x)$.

5. Dans le cas symétrique (pair), $A_{\text{II}} = 0$ tandis que $B_{\text{II}} \neq 0$. L'Éq. (3.24) impose alors que

$$\begin{aligned} k_{\text{II}} \tan(k_{\text{II}}L/2) &= k_{\text{I}} \\ \frac{k_{\text{II}}L}{2} \tan\left(\frac{k_{\text{II}}L}{2}\right) &= \frac{k_{\text{I}}L}{2}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Cette équation impose alors une quantification de l'énergie comme nous allons le voir à présent. Il est impossible de résoudre analytiquement cette équation pour E . Néanmoins, un raisonnement graphique ici peut suffire pour déterminer les énergies propres. Premièrement, on note que

$$\left(\frac{k_{\text{I}}L}{2}\right)^2 + \left(\frac{k_{\text{II}}L}{2}\right)^2 = \frac{mV_0L^2}{2\hbar^2}. \quad (3.27)$$

Dans le plan d'abscisse $X = k_{\text{II}}L/2$ et d'ordonnée $Y = k_{\text{I}}L/2$, l'équation précédente indique que les solutions se trouvent sur un cercle centré sur l'origine et de rayon $\sqrt{mV_0L^2/(2\hbar^2)}$. Les vecteurs d'onde k_{I} et k_{II} solutions de l'Éq. (3.26) sont donc **les intersections du cercle mentionné précédemment avec la courbe représentative de la fonction $Y = X \tan(X)$** , voir Fig. 3.2. Il y en a un nombre discret, et à chacune correspond une énergie d'un état lié symétrique dans le puits. Dans le cas antisymétrique (impair) maintenant, $B_{\text{II}} = 0$ tandis que $A_{\text{II}} \neq 0$. L'Éq. (3.24) impose alors que

$$\frac{k_{\text{II}}L}{2} \cotan\left(\frac{k_{\text{II}}L}{2}\right) = -\frac{k_{\text{I}}L}{2}. \quad (3.28)$$

L'Éq. (3.27) étant toujours correcte, les solutions dans le cas antisymétrique se trouvent **aux intersections du cercle avec la courbe représentative de la fonction $Y = -X \cotan(X)$** . On remarque que **l'état fondamental est un état symétrique**, tandis que **le premier état excité est antisymétrique**.

L'observation directe de la Fig. 3.2 montre que si

$$n\frac{\pi}{2} \leq \sqrt{\frac{mV_0L^2}{2\hbar^2}} < (n+1)\frac{\pi}{2} \iff n^2\frac{\pi\hbar^2}{2mL^2} \leq V_0 < (n+1)^2\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \quad (n \in \mathbb{N}) \quad (3.29)$$

alors il y a exactement $n+1$ états liés dans le puits. En particulier, si $V_0 < \pi^2\hbar^2/(2mL^2)$, il n'y a qu'un seul état lié dans le puits, qui est l'état fondamental d'énergie E_1 .

6. Dans le cas symétrique (pair), on a $A_{\text{II}} = 0$ tandis que $B_{\text{II}} \neq 0$. Les fonctions d'onde symétriques s'écrivent alors sous la forme

$$\varphi_{\text{S}}(x) = \begin{cases} A_{\text{I}}e^{k_{\text{I}}x} & \text{si } x < -L/2, \\ B_{\text{II}} \cos(k_{\text{II}}x) & \text{si } -L/2 < x < L/2, \\ A_{\text{I}}e^{-k_{\text{I}}x} & \text{si } x > L/2, \end{cases} \quad (3.30)$$

où A_{I} et A_{II} sont déterminées par les conditions aux limites et la normalisation. De la même manière, dans le cas antisymétrique (impair), $B_{\text{II}} = 0$ tandis que $A_{\text{II}} \neq 0$. Les fonctions d'onde antisymétriques s'écrivent alors sous la forme

$$\varphi_{\text{A}}(x) = \begin{cases} A_{\text{I}}e^{k_{\text{I}}x} & \text{si } x < -L/2, \\ A_{\text{II}} \sin(k_{\text{II}}x) & \text{si } -L/2 < x < L/2, \\ -A_{\text{I}}e^{-k_{\text{I}}x} & \text{si } x > L/2, \end{cases} \quad (3.31)$$

où là encore A_{I} et A_{II} sont déterminées par les conditions aux limites et la normalisation. Dans les deux cas, on observe que la probabilité de présence de la particule en dehors du puits est non nulle, contrairement à la prédiction classique : la fonction d'onde est **une onde évanescence** dans la région interdite classiquement. C'est l'**analogue de l'effet de peau en électromagnétisme**.

7. Pour le fondamental, on voit graphiquement que $k_{\text{II}}L/2 < \pi/2$, de sorte que

$$E_1 < \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}. \quad (3.32)$$

Le membre de droite représente l'énergie du fondamental dans le cas du puits infini. On trouve donc que **dans le puits fini, l'énergie de point zéro est inférieure à celle du puits infini**. En utilisant l'Éq. (3.14), cela suggère que la particule dans le puits fini est confinée sur une taille caractéristique supérieure à la taille de confinement dans le cas du puits infini, qui est L . Cela s'explique par l'existence d'ondes évanescentes en dehors du puits fini, qui génèrent une probabilité de présence non nulle de la particule en dehors du puits. Ainsi, la particule quantique peut sortir du puits, sur une longueur caractéristique $\delta \simeq 1/k_{\text{I}}$, de sorte qu'elle est confinée sur une taille caractéristique $L_{\text{eff}} = L + 2\delta > L$.

8. Pour retrouver les résultats du puits infini, on prend la limite $V_0 \rightarrow +\infty$. Dans ce cas, le cercle s'assimile à une droite (rayon de courbure infini) qui tend vers l'infini, et on voit sur la Fig. 3.2 que les intersections entre les courbes et le cercle ont lieu pour $k_{\text{II}}L/2 = n\pi/2$ pour $n \in \mathbb{N}^*$. On retrouve alors les énergies du puits infini.

9. Dans le cas où $E > V_0$, les fonctions d'onde s'écrivent dans chaque région (avec des notations transparentes) :

$$\varphi(x) = \begin{cases} A_{\text{I}}e^{ik_{\text{I}}x} + B_{\text{I}}e^{-ik_{\text{I}}x} & \text{si } x < -L/2, \\ A_{\text{II}}e^{ik_{\text{II}}x} + B_{\text{II}}e^{-ik_{\text{II}}x} & \text{si } -L/2 < x < L/2, \\ A_{\text{III}}e^{ik_{\text{I}}x} + B_{\text{III}}e^{-ik_{\text{I}}x} & \text{si } x > L/2, \end{cases} \quad (3.33)$$

où k_{II} est inchangé, $k_{\text{I}} = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar$ et où $B_{\text{III}} = 0$ car on suppose que les particules viennent de $-\infty$. Il reste donc cinq constantes d'intégration à déterminer, par les quatre conditions aux limites de l'Éq. (3.20) et la condition de normalisation. On en déduit donc dans ce cas que **l'énergie de la particule n'est pas quantifiée** : c'est la conséquence du fait que la particule est dans un état de diffusion, et qu'elle n'est donc pas confinée. La description de ce système peut se faire de manière totalement ondulatoire. Une onde de matière se propage depuis $x \rightarrow -\infty$ et rencontre le puits de potentiel en $x = -L/2$. Une partie de l'onde est donc réfléchi, tandis que l'autre est transmise. À l'autre interface en $x = L/2$, se produisent également réflexion et transmission. Cet effet n'a pas d'analogue classique, car la particule ne peut pas se réfléchir sur le puits de potentiel en $x = -L/2$.

10. On termine par analyser le cas où $E < 0$. Dans ce cas, les fonctions d'onde s'écrivent dans chaque région (avec des notations transparentes) :

$$\varphi(x) = \begin{cases} A_{\text{I}}e^{k_{\text{I}}x} + B_{\text{I}}e^{-k_{\text{I}}x} & \text{si } x < -L/2, \\ A_{\text{II}}e^{k_{\text{II}}x} + B_{\text{II}}e^{-k_{\text{II}}x} & \text{si } -L/2 < x < L/2, \\ A_{\text{III}}e^{k_{\text{I}}x} + B_{\text{III}}e^{-k_{\text{I}}x} & \text{si } x > L/2, \end{cases} \quad (3.34)$$

où $k_{\text{I}} = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$ et $k_{\text{II}} = \sqrt{-2mE}/\hbar$, et où la normalisation de la fonction d'onde impose que $B_{\text{I}} = A_{\text{III}} = 0$. Les conditions aux limites de l'Éq. (3.20) donnent alors les relations suivantes :

$$\begin{cases} A_{\text{I}}e^{-k_{\text{I}}L/2} = A_{\text{II}}e^{-k_{\text{II}}L/2} + B_{\text{II}}e^{k_{\text{II}}L/2}, \\ k_{\text{I}}A_{\text{I}}e^{-k_{\text{I}}L/2} = k_{\text{II}}[A_{\text{II}}e^{-k_{\text{II}}L/2} - B_{\text{II}}e^{k_{\text{II}}L/2}], \\ B_{\text{III}}e^{-k_{\text{I}}L/2} = A_{\text{II}}e^{k_{\text{II}}L/2} + B_{\text{II}}e^{-k_{\text{II}}L/2}, \\ -k_{\text{I}}B_{\text{III}}e^{-k_{\text{I}}L/2} = k_{\text{II}}[A_{\text{II}}e^{k_{\text{II}}L/2} - B_{\text{II}}e^{-k_{\text{II}}L/2}], \end{cases} \quad (3.35)$$

En combinant séparément les deux premières et deux dernières équations, on obtient :

$$\begin{cases} (k_{\text{I}} - k_{\text{II}}) A_{\text{II}}e^{-k_{\text{II}}L/2} + (k_{\text{I}} + k_{\text{II}}) B_{\text{II}}e^{k_{\text{II}}L/2} = 0, \\ (k_{\text{I}} + k_{\text{II}}) A_{\text{II}}e^{k_{\text{II}}L/2} + (k_{\text{I}} - k_{\text{II}}) B_{\text{II}}e^{-k_{\text{II}}L/2} = 0. \end{cases} \quad (3.36)$$

Pour avoir une solution non nulle à ce système linéaire homogène de deux équations à deux inconnues,

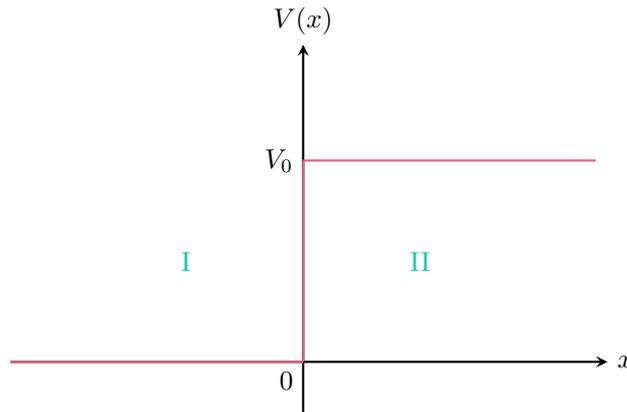


FIGURE 3.3 – Représentation du potentiel $V(x)$ dans le cas de la marche de potentiel de hauteur V_0 .

il faut que le déterminant de ce système s'annule :

$$\begin{aligned} (k_I - k_{II})^2 e^{-k_{II}L} - (k_I + k_{II})^2 e^{k_{II}L} &= 0, \\ (k_I - k_{II}) e^{-k_{II}L/2} &= (k_I + k_{II}) e^{k_{II}L/2}, \\ \frac{k_I L}{2} &= -\frac{k_{II} L}{2} \operatorname{cotanh}\left(\frac{k_{II} L}{2}\right), \end{aligned} \quad (3.37)$$

après réorganisation des termes. Par ailleurs, on voit que

$$\left(\frac{k_I L}{2}\right)^2 - \left(\frac{k_{II} L}{2}\right)^2 = \frac{mV_0 L^2}{2\hbar^2}, \quad (3.38)$$

qui est l'équation d'une hyperbole. On doit donc chercher les points d'intersection de cette hyperbole avec la courbe représentative de la fonction $Y = -X \operatorname{cotanh}(X)$: on montre qu'il n'en existe aucun. Ainsi, pour $E < 0$, le problème n'admet pas de solution stationnaire, comme en mécanique classique.

3.2 L'effet tunnel

Nous continuons à explorer quelques résolutions simples de l'équation de Schrödinger stationnaire, ce qui va nous permettre de mettre en évidence un effet quantique associé au caractère ondulatoire de la matière : **l'effet tunnel**.

3.2.1 La marche de potentiel

Présentation et analyse classique du problème

Nous allons étudier le cas d'une particule qui rencontre une marche de potentiel à une dimension. Autrement dit, elle évolue dans le potentiel

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0, \\ V_0 & \text{si } x > 0, \end{cases} \quad (3.39)$$

où $V_0 > 0$ (voir Fig. 3.3).

En mécanique classique, une particule de masse m dans ce potentiel a son énergie totale E conservée, qui est la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle. On peut alors distinguer plusieurs cas selon la valeur de son énergie E :

- ▶ $E < 0$: la particule ne peut exister dans ce potentiel ;
- ▶ $0 \leq E < V_0$: la particule peut se mouvoir librement dans la région $x < 0$ mais elle ne peut pas franchir la marche de potentiel, elle est donc réfléchiée ;

- $E \geq V_0$: la particule peut franchir la marche de potentiel et se déplacer dans tout l'espace, la particule n'est pas réfléchi.

Calcul des états stationnaires (TD)

On se propose d'étudier ce problème sous forme d'exercice, dans le cas où $0 \leq E < V_0$.

1. Écrire l'équation de Schrödinger stationnaire dans les régions I ($x < 0$) et II ($x > 0$).
2. Exprimer les conditions aux limites vérifiées par la fonction d'onde.
3. Donner la forme générique des fonctions d'onde dans chaque région. Définir dans la région I une onde incidente et une onde réfléchi. Quelle est la nature de l'onde de matière transmise dans la région II ?
4. Par analogie avec l'électromagnétisme, donner l'expression du coefficient de réflexion R et de transmission T de l'onde de matière en probabilité en $x = 0$ en fonction des courants de probabilité incident, réfléchi et transmis.
5. Calculer les coefficients. Quelle relation vérifient-ils ?

1. On écrit l'équation de Schrödinger dans la région I où le potentiel est nul :

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi(x) = 0. \quad (3.40)$$

Dans la région II, le potentiel vaut V_0 et l'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\varphi(x) = 0. \quad (3.41)$$

2. Le potentiel présentant une discontinuité finie en $x = 0$, il y a continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée première spatiale, soit

$$\begin{cases} \varphi(0^-) = \varphi(0^+), \\ \frac{d\varphi}{dx}(0^-) = \frac{d\varphi}{dx}(0^+). \end{cases} \quad (3.42)$$

3. Dans le cas où $0 \leq E < V_0$, l'équation de Schrödinger dans chacune des deux régions se résout sous la forme :

$$\varphi(x) = \begin{cases} A_I e^{ik_I x} + B_I e^{-ik_I x} & \text{si } x < 0, \\ A_{II} e^{k_{II} x} + B_{II} e^{-k_{II} x} & \text{si } x > 0, \end{cases} \quad (3.43)$$

où $k_I = \sqrt{2mE}/\hbar$, $k_{II} = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$ et où nous avons introduit quatre constantes d'intégration. La condition de normalisation de la fonction d'onde impose alors que $A_{II} = 0$. On peut donc définir des ondes de matière incidente $\psi_i(x, t)$ et réfléchi $\psi_r(x, t)$ dans la région I qui s'écrivent sous la forme

$$\begin{cases} \psi_i(x, t) = A_I e^{i(k_I x - Et/\hbar)}, \\ \psi_r(x, t) = B_I e^{i(-k_I x - Et/\hbar)}, \end{cases} \quad (3.44)$$

Dans la région II, l'onde transmise est une onde évanescence qui s'écrit sous la forme

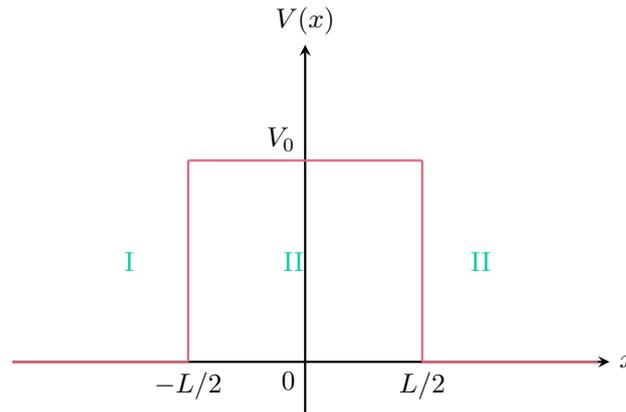
$$\psi_t(x, t) = B_{II} e^{-k_{II} x - iEt/\hbar}. \quad (3.45)$$

4. On peut donc définir, par analogie avec l'électromagnétisme, des coefficients de réflexion R et de transmission T en probabilité en fonction des normes des courants de probabilité :

$$R = \frac{\|\mathbf{J}_r(x=0, t)\|}{\|\mathbf{J}_i(x=0, t)\|}, \quad T = \frac{\|\mathbf{J}_t(x=0, t)\|}{\|\mathbf{J}_i(x=0, t)\|}, \quad (3.46)$$

où le courant de probabilité est donné par l'Éq. (2.31).

5. Les expressions précédentes se simplifient pour aboutir à $R = |B_I|^2 / |A_I|^2$ et $T = 0$. On remarque que le coefficient de transmission est nul, bien que l'onde évanescence pénètre dans la région II sur une distance caractéristique $\delta \simeq 1/k_{II}$ ^a. C'est en accord avec le résultat classique, et similaire à ce qu'on observe pour les ondes électromagnétiques à l'interface entre le vide et un conducteur parfait.

FIGURE 3.4 – Représentation du potentiel $V(x)$ dans le cas de la barrière de potentiel de hauteur V_0 .

En exploitant les conditions aux limites, on trouve que

$$\begin{cases} A_I + B_I = B_{II}, \\ ik_I [A_I - B_I] = -k_{II} B_{II}. \end{cases} \quad (3.47)$$

En combinant ces deux équations, on trouve que

$$B_I = \frac{-k_{II} + ik_I}{k_{II} + ik_I} A_I, \quad (3.48)$$

ou encore que $|A_I| = |B_I|$. Autrement dit, l'onde réfléchie est de même amplitude que l'onde transmise, et donc $R = 1$. On a donc $R + T = 1$, comme en électromagnétisme.

a. On notera en particulier que, contrairement à ce que prédit la physique classique, la probabilité de présence de la particule dans la région de potentiel V_0 est non nulle.

Dans cet exercice, on a défini, par analogie avec l'électromagnétisme, des coefficients de réflexion R et de transmission T en probabilité en fonction des normes des courants de probabilité :

$$R = \frac{\|\mathbf{J}_r(\mathbf{r}_f, t)\|}{\|\mathbf{J}_i(\mathbf{r}_f, t)\|}, \quad T = \frac{\|\mathbf{J}_t(\mathbf{r}_f, t)\|}{\|\mathbf{J}_i(\mathbf{r}_f, t)\|}, \quad (3.49)$$

où \mathbf{r}_f désigne la position de la frontière entre deux régions de valeurs différentes de potentiel. On retiendra que **la somme des coefficients de réflexion R et de transmission T doit toujours être égale à 1 par conservation de l'énergie** :

$$R + T = 1. \quad (3.50)$$

3.2.2 La barrière de potentiel

Présentation et analyse classique du problème

Nous allons étudier le cas d'une particule qui rencontre une barrière de potentiel de taille L et d'amplitude $V_0 > 0$ à une dimension, venant de $x \rightarrow -\infty$. Autrement dit, elle évolue dans le potentiel

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < -L/2, \\ V_0 & \text{si } -L/2 < x < L/2, \\ 0 & \text{si } x > L/2, \end{cases} \quad (3.51)$$

voir Fig. 3.4.

En mécanique classique, une particule de masse m dans ce potentiel a son énergie totale E conservée, qui est la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle. On peut alors distinguer plusieurs cas selon la valeur de son énergie E :

- ▶ $E < 0$: la particule ne peut exister dans ce potentiel ;
- ▶ $0 \leq E < V_0$: la particule peut se mouvoir librement dans la région $x < -L/2$ mais elle ne peut pas franchir la barrière de potentiel, elle est donc confinée à $x < -L/2$ et rebondit sur la barrière ;
- ▶ $E \geq V_0$: la particule peut franchir la barrière de potentiel et se déplacer dans tout l'espace, la particule ne rebondit pas sur la barrière.

Calcul des états stationnaires

On se propose d'étudier ce problème dans le cas où $0 \leq E < V_0$. On commence par écrire l'équation de Schrödinger stationnaire dans chacune des trois régions de l'espace :

- ▶ Région I pour $x < -L/2$:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi(x) = 0, \quad (3.52)$$

- ▶ Région II pour $-L/2 < x < L/2$:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\varphi(x) = 0, \quad (3.53)$$

- ▶ Région III pour $x > L/2$:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi(x) = 0. \quad (3.54)$$

Par ailleurs, le potentiel ne présentant que des discontinuités finies en $\pm L/2$, les conditions aux limites sont identiques à celles du puits fini de potentiel, voir Éq. (3.20). En posant $k_I = \sqrt{2mE}/\hbar$ et $k_{II} = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$, la partie spatiale de la fonction d'onde s'écrit :

$$\varphi(x) = \begin{cases} A_I e^{ik_I x} + B_I e^{-ik_I x} & \text{si } x < -L/2, \\ A_{II} \cosh(k_{II} x) + B_{II} \sinh(k_{II} x) & \text{si } -L/2 < x < L/2, \\ A_{III} e^{ik_I x} & \text{si } x > L/2, \end{cases} \quad (3.55)$$

où nous avons utilisé le fait que la particule venait de $-\infty$ ($B_{III} = 0$).

Le problème se résume alors à un problème ondulatoire classique. Une onde de matière incidente se propage vers un milieu, une partie est réfléchiée tandis qu'une onde évanescence s'établit. En sortie du milieu, une onde propagative est transmise. On va donc par la suite définir l'onde de matière incidente

$$\psi_i(x, t) = A_I e^{i(k_I x - E/\hbar t)}, \quad (3.56)$$

l'onde de matière réfléchiée

$$\psi_r(x, t) = B_I e^{i(-k_I x - E/\hbar t)}, \quad (3.57)$$

et l'onde de matière transmise

$$\psi_t(x, t) = A_{III} e^{i(k_I x - E/\hbar t)}. \quad (3.58)$$

Par analogie avec l'électromagnétisme [voir l'Éq. (3.49)], on peut définir des coefficients de réflexion et transmission en probabilité à travers la barrière, à partir des courants de probabilité. On aboutit alors à

$$R = \frac{|B_I|^2}{|A_I|^2}, \quad T = \frac{|A_{III}|^2}{|A_I|^2}, \quad (3.59)$$

où $R + T = 1$. La détermination de ces coefficients est complexe, elle est faite dans la remarque qui suit. On donne juste ici leurs expressions

$$R = \frac{\frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \sinh^2(k_{II} L)}{1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \sinh^2(k_{II} L)}, \quad T = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \sinh^2(k_{II} L)}. \quad (3.60)$$

En particulier, on note que la relation $R + T = 1$ est bien vérifiée.

Effet tunnel

En présence d'une barrière de potentiel de hauteur V_0 , le coefficient de transmission T d'une particule quantique de masse m et d'énergie $E < V_0$ est non nul. Contrairement à la prédiction classique, **il existe une probabilité non nulle que la particule traverse la barrière**. Cela est dû à l'existence d'une probabilité non nulle de présence de la particule dans la barrière, ou encore à une **onde évanescente de matière** pénétrant sur une **épaisseur de peau** caractéristique

$$\delta = \frac{1}{k_{\text{II}}} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}. \quad (3.61)$$

Par ailleurs, dans l'hypothèse d'une barrière épaisse $L \gg \delta$, le coefficient de transmission en probabilité s'écrit simplement

$$T \simeq \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2L/\delta} \propto e^{-2L/\delta}, \quad (3.62)$$

varie exponentiellement avec la largeur de la barrière, et augmente quand m diminue ou E augmente.

On notera qu'on retrouve le cas précédent de la marche de potentiel quand $L \rightarrow +\infty$: dans ce cas $T = 0$ et $R = 1$.

L'effet tunnel peut se comprendre qualitativement à partir du principe d'indétermination de Heisenberg. En effet, pour que la particule puisse traverser la barrière de potentiel, il faut qu'elle ait une fluctuation de son énergie cinétique qui lui permette de compenser la différence $V_0 - E$. On en déduit l'indétermination correspondante sur l'impulsion $\Delta p \simeq \sqrt{2m(V_0 - E)}$. Par l'Éq. (2.67), on en déduit l'indétermination correspondante sur la position $\Delta x \simeq \hbar/\sqrt{2m(V_0 - E)} \simeq \delta$. On retrouve bien que l'effet tunnel ne peut s'observer que sur une distance caractéristique qui est l'épaisseur de peau δ .

Pour déterminer les coefficients de réflexion et de transmission, il faut trouver des relations entre les coefficients. On exploite alors les conditions aux limites :

$$\begin{cases} A_{\text{I}}e^{-ik_{\text{I}}L/2} + B_{\text{I}}e^{ik_{\text{I}}L/2} = A_{\text{II}} \cosh(k_{\text{II}}L/2) - B_{\text{II}} \sinh(k_{\text{II}}L/2), \\ ik_{\text{I}} [A_{\text{I}}e^{-ik_{\text{I}}L/2} - B_{\text{I}}e^{ik_{\text{I}}L/2}] = k_{\text{II}} [-A_{\text{II}} \sinh(k_{\text{II}}L/2) + B_{\text{II}} \cosh(k_{\text{II}}L/2)], \\ A_{\text{III}}e^{ik_{\text{I}}L/2} = A_{\text{II}} \cosh(k_{\text{II}}L/2) + B_{\text{II}} \sinh(k_{\text{II}}L/2), \\ ik_{\text{I}}A_{\text{III}}e^{ik_{\text{I}}L/2} = k_{\text{II}} [A_{\text{II}} \sinh(k_{\text{II}}L/2) + B_{\text{II}} \cosh(k_{\text{II}}L/2)]. \end{cases} \quad (3.63)$$

On cherche à éliminer les coefficients A_{II} et B_{II} . En ajoutant et en soustrayant à la troisième équation la première d'une part, et la quatrième à la seconde d'autre part, on obtient :

$$\begin{cases} A_{\text{I}}e^{-ik_{\text{I}}L/2} + B_{\text{I}}e^{ik_{\text{I}}L/2} + A_{\text{III}}e^{ik_{\text{I}}L/2} = 2A_{\text{II}} \cosh(k_{\text{II}}L/2), \\ A_{\text{I}}e^{-ik_{\text{I}}L/2} + B_{\text{I}}e^{ik_{\text{I}}L/2} - A_{\text{III}}e^{ik_{\text{I}}L/2} = -2B_{\text{II}} \sinh(k_{\text{II}}L/2), \\ ik_{\text{I}} [A_{\text{I}}e^{-ik_{\text{I}}L/2} - B_{\text{I}}e^{ik_{\text{I}}L/2} + A_{\text{III}}e^{ik_{\text{I}}L/2}] = 2k_{\text{II}}B_{\text{II}} \cosh(k_{\text{II}}L/2), \\ ik_{\text{I}} [A_{\text{I}}e^{-ik_{\text{I}}L/2} - B_{\text{I}}e^{ik_{\text{I}}L/2} - A_{\text{III}}e^{ik_{\text{I}}L/2}] = -2k_{\text{II}}A_{\text{II}} \sinh(k_{\text{II}}L/2). \end{cases} \quad (3.64)$$

On exploite alors l'identité $\cosh^2(x) - \sinh^2(x) = 1$ pour exprimer A_{II} et B_{II} et on trouve

$$\begin{cases} 2k_{\text{II}}A_{\text{II}} = k_{\text{II}} \cosh(k_{\text{II}}L/2) [A_{\text{I}}e^{-ik_{\text{I}}L/2} + B_{\text{I}}e^{ik_{\text{I}}L/2} + A_{\text{III}}e^{ik_{\text{I}}L/2}] \\ \quad + ik_{\text{I}} \sinh(k_{\text{II}}L/2) [A_{\text{I}}e^{-ik_{\text{I}}L/2} - B_{\text{I}}e^{ik_{\text{I}}L/2} - A_{\text{III}}e^{ik_{\text{I}}L/2}], \\ 2k_{\text{II}}B_{\text{II}} = ik_{\text{I}} \cosh(k_{\text{II}}L/2) [A_{\text{I}}e^{-ik_{\text{I}}L/2} - B_{\text{I}}e^{ik_{\text{I}}L/2} + A_{\text{III}}e^{ik_{\text{I}}L/2}] \\ \quad + k_{\text{II}} \sinh(k_{\text{II}}L/2) [A_{\text{I}}e^{-ik_{\text{I}}L/2} + B_{\text{I}}e^{ik_{\text{I}}L/2} - A_{\text{III}}e^{ik_{\text{I}}L/2}]. \end{cases} \quad (3.65)$$

En réinjectant ces deux expressions dans les deux dernières équations du système précédent, on obtient,

après quelques simplifications :

$$\begin{cases} k_{\text{II}} [A_{\text{I}} e^{-ik_{\text{I}}L/2} + B_{\text{I}} e^{ik_{\text{I}}L/2} - A_{\text{III}} e^{ik_{\text{I}}L/2}] = -ik_{\text{I}} \tanh(k_{\text{II}}L/2) [A_{\text{I}} e^{-ik_{\text{I}}L/2} - B_{\text{I}} e^{ik_{\text{I}}L/2} + A_{\text{III}} e^{ik_{\text{I}}L/2}], \\ ik_{\text{I}} [A_{\text{I}} e^{-ik_{\text{I}}L/2} - B_{\text{I}} e^{ik_{\text{I}}L/2} - A_{\text{III}} e^{ik_{\text{I}}L/2}] = -k_{\text{II}} \tanh(k_{\text{II}}L/2) [A_{\text{I}} e^{-ik_{\text{I}}L/2} + B_{\text{I}} e^{ik_{\text{I}}L/2} + A_{\text{III}} e^{ik_{\text{I}}L/2}]. \end{cases} \quad (3.66)$$

Ce système peut alors être réorganisé pour exprimer A_{III} et B_{I} en fonction de A_{I} et en déduire les coefficients de réflexion et de transmission :

$$\begin{cases} B_{\text{I}} - A_{\text{III}} = A_{\text{I}} e^{-ik_{\text{I}}L} \frac{k_{\text{II}} + ik_{\text{I}} \tanh(k_{\text{II}}L/2)}{-k_{\text{II}} + ik_{\text{I}} \tanh(k_{\text{II}}L/2)}, \\ B_{\text{I}} + A_{\text{III}} = A_{\text{I}} e^{-ik_{\text{I}}L} \frac{k_{\text{II}} \tanh(k_{\text{II}}L/2) + ik_{\text{I}}}{-k_{\text{II}} \tanh(k_{\text{II}}L/2) + ik_{\text{I}}}. \end{cases} \quad (3.67)$$

On obtient finalement :

$$\begin{cases} \frac{B_{\text{I}}}{A_{\text{I}}} = \frac{e^{-ik_{\text{I}}L}}{2} \left[\frac{k_{\text{II}} + ik_{\text{I}} \tanh(k_{\text{II}}L/2)}{-k_{\text{II}} + ik_{\text{I}} \tanh(k_{\text{II}}L/2)} + \frac{k_{\text{II}} \tanh(k_{\text{II}}L/2) + ik_{\text{I}}}{-k_{\text{II}} \tanh(k_{\text{II}}L/2) + ik_{\text{I}}} \right], \\ \frac{A_{\text{III}}}{A_{\text{I}}} = \frac{e^{-ik_{\text{I}}L}}{2} \left[-\frac{k_{\text{II}} + ik_{\text{I}} \tanh(k_{\text{II}}L/2)}{-k_{\text{II}} + ik_{\text{I}} \tanh(k_{\text{II}}L/2)} + \frac{k_{\text{II}} \tanh(k_{\text{II}}L/2) + ik_{\text{I}}}{-k_{\text{II}} \tanh(k_{\text{II}}L/2) + ik_{\text{I}}} \right]. \end{cases} \quad (3.68)$$

Les termes intervenant dans la somme sont des complexes de module 1. On obtient donc finalement pour les coefficients de réflexion et de transmission :

$$\begin{aligned} R &= \frac{1}{2} \left\{ 1 - \operatorname{Re} \left[\frac{(k_{\text{II}} + ik_{\text{I}} \tanh(k_{\text{II}}L/2)) (k_{\text{II}} \tanh(k_{\text{II}}L/2) - ik_{\text{I}})}{(-k_{\text{II}} + ik_{\text{I}} \tanh(k_{\text{II}}L/2)) (k_{\text{II}} \tanh(k_{\text{II}}L/2) + ik_{\text{I}})} \right] \right\}, \\ &= \frac{1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{Re} \left[\frac{(k_{\text{II}}^2 + k_{\text{I}}^2) \tanh(k_{\text{II}}L/2) - ik_{\text{I}}k_{\text{II}} (1 - \tanh^2(k_{\text{II}}L/2))}{(k_{\text{II}}^2 + k_{\text{I}}^2) \tanh(k_{\text{II}}L/2) + ik_{\text{I}}k_{\text{II}} (1 - \tanh^2(k_{\text{II}}L/2))} \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.69)$$

L'équation précédente se simplifie en notant que $k_{\text{I}}^2 + k_{\text{II}}^2 = 2mV_0/\hbar^2$, tandis que $k_{\text{I}}k_{\text{II}} = 2m\sqrt{E(V_0 - E)}/\hbar^2$. Par ailleurs, on utilise l'identité $1 - \tanh^2(x) = 1/\cosh^2(x)$, soit

$$\begin{aligned} R &= \frac{1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{Re} \left[\frac{V_0 \sinh(k_{\text{II}}L/2) \cosh(k_{\text{II}}L/2) - i\sqrt{E(V_0 - E)}}{V_0 \sinh(k_{\text{II}}L/2) \cosh(k_{\text{II}}L/2) + i\sqrt{E(V_0 - E)}} \right] \right\}, \\ &= \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{V_0^2 \sinh^2(k_{\text{II}}L/2) \cosh^2(k_{\text{II}}L/2) - E(V_0 - E)}{V_0^2 \sinh^2(k_{\text{II}}L/2) \cosh^2(k_{\text{II}}L/2) + E(V_0 - E)} \right\}, \\ &= \frac{V_0^2 \sinh^2(k_{\text{II}}L/2) \cosh^2(k_{\text{II}}L/2)}{V_0^2 \sinh^2(k_{\text{II}}L/2) \cosh^2(k_{\text{II}}L/2) + E(V_0 - E)}, \\ &= \frac{\frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \sinh^2(k_{\text{II}}L)}{1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \sinh^2(k_{\text{II}}L)}, \end{aligned} \quad (3.70)$$

en exploitant la relation $\sinh(2x) = 2 \sinh(x) \cosh(x)$.

On procède pareillement pour le coefficient de transmission T :

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{Re} \left[\frac{(k_{\text{II}} + ik_{\text{I}} \tanh(k_{\text{II}}L/2)) (k_{\text{II}} \tanh(k_{\text{II}}L/2) - ik_{\text{I}})}{(-k_{\text{II}} + ik_{\text{I}} \tanh(k_{\text{II}}L/2)) (k_{\text{II}} \tanh(k_{\text{II}}L/2) + ik_{\text{I}})} \right] \right\}, \\ &= \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{V_0^2 \sinh^2(k_{\text{II}}L/2) \cosh^2(k_{\text{II}}L/2) - E(V_0 - E)}{V_0^2 \sinh^2(k_{\text{II}}L/2) \cosh^2(k_{\text{II}}L/2) + E(V_0 - E)} \right\}, \\ &= \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \sinh^2(k_{\text{II}}L)}. \end{aligned} \quad (3.71)$$

Ce coefficient de transmission se simplifie dans l'hypothèse d'une barrière épaisse $k_{\text{II}}L \gg 1$. Dans ce cas, on a $\sinh(k_{\text{II}}L) \simeq e^{k_{\text{II}}L}/2$ et on obtient bien le résultat de l'Éq. (3.62) en notant que le 1 est négligeable devant le sinus hyperbolique au dénominateur.

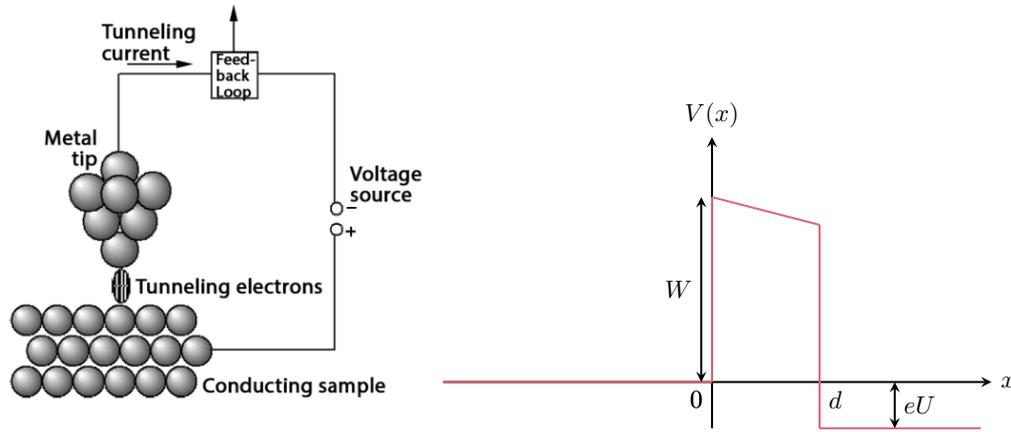


FIGURE 3.5 – Illustration du microscope à effet tunnel : schéma du dispositif et représentation du potentiel vu par les électrons de l'échantillon.

L'Éq. (3.62) a été obtenue dans le cas d'une barrière rectangulaire. Elle peut se généraliser à une barrière quelconque de potentiel, en l'assimilant à une succession de barrières rectangulaires (méthode analogue à celle des rectangles pour calculer une intégrale) [2], comme nous le verrons dans le modèle de Gamow de la radioactivité α .

3.2.3 Applications de l'effet tunnel

Il existe de nombreuses applications de l'effet tunnel. Nous en présentons quelques unes dans ce paragraphe.

Microscope à effet tunnel

En premier lieu, on peut citer la microscopie à effet tunnel [13]. Elle consiste à approcher une pointe conductrice d'un échantillon recouvert d'une couche métallique sans qu'il y ait contact. Les deux matériaux sont conducteurs et présentent donc des électrons libres, tandis que la couche d'air d'épaisseur d joue le rôle d'une barrière de potentiel pour les électrons. La pointe est alimentée par une tension U qui permet de stabiliser les électrons dans la pointe et donc de pousser les électrons de l'échantillon à traverser la couche d'air par effet tunnel (voir Fig. 3.5).

Il s'établit alors un courant lorsque les électrons traversent par effet tunnel, appelé courant tunnel, qui est proportionnel à la probabilité de transition, c'est-à-dire à T [voir Éq. (3.62)]. En particulier, le courant varie exponentiellement avec la distance d , ce qui permet de détecter par balayage de l'échantillon des variations très faibles d'épaisseur, de l'ordre de δ , où $\delta \simeq \hbar/\sqrt{2mW}$ avec W le travail d'extraction nécessaire pour arracher un électron (voir le paragraphe sur l'effet photoélectrique).

On peut donner quelques ordres de grandeur pour la spectroscopie à effet tunnel :

- ▶ travail d'extraction $W \simeq 2 \text{ eV}$,
- ▶ épaisseur de peau $\delta \simeq 1,4 \text{ \AA}$,
- ▶ courant tunnel $I \simeq 0,4 \text{ nA}$.

En pratique, la microscopie par effet tunnel requiert d'avoir une pointe dont la taille est de l'ordre de quelques atomes, sous peine d'avoir une résolution largement inférieure, et limitée par la taille finie de la pointe.

Enfin, on peut mentionner que la microscopie à effet tunnel permet non seulement de sonder la topographie du matériau, mais aussi d'en déduire ses propriétés électroniques en se plaçant à un endroit fixé dans le matériau et en mesurant l'évolution du courant tunnel en fonction de la distance d . Cela permet de remonter à l'épaisseur δ , et par exemple au travail d'extraction.

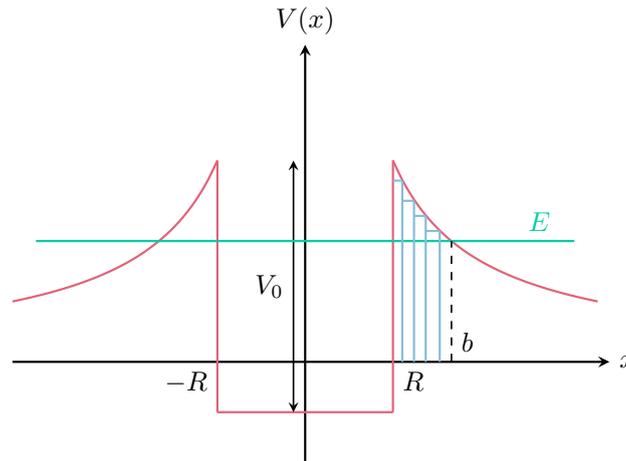


FIGURE 3.6 – Illustration du potentiel $V(x)$ vu par une particule α dans le modèle de Gamow. Les rectangles bleus représentent une approximation de la barrière par une succession de barrières rectangulaires. On peut donner quelques ordres de grandeur : $V_0 = (25 - 40)\text{MeV}$, $R = 5\text{ fm}$, $E = (4 - 9)\text{MeV}$.

Diode tunnel

Il s'agit d'un composant électrique peu utilisé maintenant, qui repose sur l'effet tunnel et qui permet de simuler une résistance négative. Il a maintenant été remplacé par des ALIs. Son fonctionnement repose sur la théorie des bandes, voir par exemple la Réf. [14].

Explication de la radioactivité α

Gamow a proposé un modèle pour décrire la radioactivité α en utilisant l'effet tunnel [15]. On rappelle que la radioactivité α correspond à l'émission d'une particule α de masse m_α , à savoir un noyau d'Hélium par un noyau instable de numéro atomique Z . Le modèle repose sur plusieurs hypothèses :

- ▶ le système évolue dans une seule dimension d'espace x ;
- ▶ la particule α existe dans le noyau avec une énergie E ;
- ▶ l'interaction forte entre les nucléons dans le noyau crée un puits de potentiel de profondeur V_0 et de taille R (correspondant au rayon du noyau) ;
- ▶ la particule α rebondit périodiquement dans le puits de potentiel ;
- ▶ à l'extérieur du noyau, la particule α interagit avec le noyau par répulsion coulombienne de potentiel $2Z'e^2/(4\pi\epsilon_0 x)$, où $Z' = Z - 2$.

On propose de résoudre le modèle de Gamow sous forme d'exercice. Le potentiel vu par la particule α est schématisé Fig. 3.6.

1. Exprimer l'énergie E de la particule α en fonction des données du problème.
2. Expliquer qualitativement le lien entre la radioactivité α et l'effet tunnel, et prédire l'évolution du temps de désintégration radioactive en fonction de l'énergie de la particule α .
3. On fait l'hypothèse de la barrière épaisse $b \gg R$. Nous allons également assimiler le potentiel électrostatique à une succession de $i = 1 \dots N$ différentes marches de potentiel, voir Fig. 3.6. La largeur de ces barrières, notée $\ell = (b - R)/N$ est supposée assez grande pour que l'hypothèse de barrière épaisse soit vérifiée. Justifier que le coefficient de transition T de la particule α vérifie la relation

$$\ln T \simeq -2\ell \sum_{i=1}^N \frac{\sqrt{2m_\alpha(V_i - E)}}{\hbar}. \quad (3.72)$$

On pourra utiliser l'Éq. (3.62).

4. Écrire l'expression précédente dans la limite continue $N \gg 1$ (ou $\ell \ll R$) sous la forme

$$\ln T \simeq -\frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2}{\pi \varepsilon_0}} \int_R^b dx \sqrt{\frac{1}{x} - \frac{1}{b}}, \quad (3.73)$$

et calculer cette intégrale.

5. Montrer que dans la limite $R \ll b$, le coefficient de transmission prend la forme

$$\ln T \simeq -\frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2 b}{\pi \varepsilon_0}} \left[\frac{\pi}{2} - 2\sqrt{\frac{R}{b}} \right]. \quad (3.74)$$

6. On rappelle que la particule α rebondit périodiquement dans le noyau. Exprimer la fréquence f du mouvement en fonction de R , \hbar et m_α . On pourra utiliser le principe d'indétermination de Heisenberg.

7. En déduire le temps typique τ que met la particule α à s'échapper du noyau par effet tunnel en fonction de f et T d'abord, puis en fonction de E et des données du problème.

8. Est-ce que ce modèle est compatible avec la loi de Geiger et Nuttall observée expérimentalement, qui prédit que le temps de demi-vie $\tau_{1/2}$ d'un noyau radioactif (qui représente le temps nécessaire pour que la probabilité de désintégration soit égale à 1/2), varie selon la relation

$$\ln \tau_{1/2} = \frac{a_1}{\sqrt{E}} + a_2, \quad (3.75)$$

où a_1 et a_2 sont des constantes indépendantes du noyau, avec $a_1 > 0$?

1. Pour $x \geq R$, le potentiel vu par la particule α est le potentiel coulombien, on en déduit donc à partir de la Fig. 3.6 que

$$\frac{Z' e^2}{2\pi \varepsilon_0 b} = E. \quad (3.76)$$

2. Le potentiel est schématisé Fig. 3.6. Il est clair que pour que le noyau instable puisse émettre la particule α , il faut que cette dernière franchisse la barrière de potentiel entre R et b par effet tunnel. On en déduit alors que plus l'énergie E de la particule sera grande, plus la barrière à franchir par effet tunnel sera petite, et plus la probabilité de désintégration du noyau sera grande. On s'attend donc à ce que le temps de demi-vie $\tau_{1/2}$ d'un noyau radioactif, qui représente le temps nécessaire pour que la probabilité de désintégration soit égale à 1/2, diminue quand l'énergie de la particule augmente.

3. Nous allons appliquer les résultats précédents, notamment celui de l'Éq. (3.62). Pour cela, nous allons faire l'hypothèse de la barrière épaisse $b \gg R$. Nous allons également assimiler le potentiel électrostatique à une succession de $i = 1 \dots N$ différentes marches de potentiel, de façon analogue à la méthode des rectangles pour calculer une intégrale, voir Fig. 3.6. La largeur de ces barrières, notée $\ell = (b - R)/N$ est supposée assez grande pour que l'hypothèse de barrière épaisse soit vérifiée, mais également assez petite pour pouvoir faire un traitement continu du problème. La probabilité de transmission à travers toutes ces barrières est alors le produit des probabilités à travers chacune des barrières, soit finalement

$$T = \prod_{i=1}^N T_i \simeq \prod_{i=1}^N \frac{16E(V_i - E)}{V_i^2} e^{-2\ell/\delta_i}, \quad (3.77)$$

où $\delta_i = \hbar/\sqrt{2m_\alpha(V_i - E)}$ et où V_i désigne la hauteur de la i -ème marche de potentiel. Le préfacteur du terme exponentiel varie en réalité peu avec E si cette dernière est intermédiaire entre 0 et le potentiel V_i . On peut alors l'assimiler à une constante de l'ordre de 1 et simplement écrire, en passant au logarithme, que

$$\ln T \simeq \sum_{i=1}^N \left(\frac{-2\ell}{\delta_i} \right) \simeq -2\ell \sum_{i=1}^N \frac{\sqrt{2m_\alpha(V_i - E)}}{\hbar}. \quad (3.78)$$

4. On passe alors à la limite continue, en supposant que $\ell \simeq dx$ est suffisamment petit, et on obtient

$$\ln T \simeq -\frac{2}{\hbar} \int_R^b dx \sqrt{2m_\alpha(V(x) - E)} \simeq -\frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2}{\pi \varepsilon_0}} \int_R^b dx \sqrt{\frac{1}{x} - \frac{1}{b}}, \quad (3.79)$$

où on a utilisé l'Éq. (3.76). On peut alors calculer l'intégrale. Pour cela on propose le changement de variable $x = b \cos^2 \theta$ ($dx = -2b \sin \theta \cos \theta d\theta$), et on rappelle les identités trigonométriques $1 + \tan^2 \theta = 1/\cos^2 \theta$, $\sin^2 \theta = (1 - \cos(2\theta))/2$, $\sin(2\theta) = 2 \sin \theta \cos \theta$ et $\sin(\arccos(x)) = \sqrt{1 - x^2}$:

$$\begin{aligned} \ln T &\simeq \frac{4}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2 b}{\pi \varepsilon_0}} \int_{\arccos(\sqrt{R/b})}^0 d\theta \sin \theta \cos \theta \sqrt{\frac{1}{\cos^2 \theta} - 1}, \\ &\simeq \frac{4}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2 b}{\pi \varepsilon_0}} \int_{\arccos(\sqrt{R/b})}^0 d\theta \sin \theta \cos \theta \tan \theta, \\ &\simeq \frac{4}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2 b}{\pi \varepsilon_0}} \int_{\arccos(\sqrt{R/b})}^0 d\theta \sin^2 \theta, \\ &\simeq \frac{4}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2 b}{\pi \varepsilon_0}} \int_{\arccos(\sqrt{R/b})}^0 d\theta \sin^2 \theta, \\ &\simeq \frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2 b}{\pi \varepsilon_0}} \int_{\arccos(\sqrt{R/b})}^0 d\theta (1 - \cos(2\theta)). \end{aligned} \quad (3.80)$$

On peut alors intégrer, et on obtient :

$$\begin{aligned} \ln T &\simeq \frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2 b}{\pi \varepsilon_0}} \left[\theta - \frac{1}{2} \sin(2\theta) \right]_{\arccos(\sqrt{R/b})}^0, \\ &\simeq \frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2 b}{\pi \varepsilon_0}} \left[-\arccos\left(\sqrt{\frac{R}{b}}\right) + \frac{1}{2} \sin\left(2 \arccos\left(\sqrt{\frac{R}{b}}\right)\right) \right], \\ &\simeq \frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2 b}{\pi \varepsilon_0}} \left[-\arccos\left(\sqrt{\frac{R}{b}}\right) + \sqrt{\frac{R}{b}} \sin\left(\arccos\left(\sqrt{\frac{R}{b}}\right)\right) \right], \\ &\simeq \frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2 b}{\pi \varepsilon_0}} \left[-\arccos\left(\sqrt{\frac{R}{b}}\right) + \sqrt{\frac{R}{b}} \sqrt{1 - \frac{R}{b}} \right], \end{aligned} \quad (3.81)$$

soit finalement

$$\ln T \simeq -\frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2 b}{\pi \varepsilon_0}} \left[\arccos\left(\sqrt{\frac{R}{b}}\right) - \sqrt{\frac{R}{b}} \left(1 - \frac{R}{b}\right) \right]. \quad (3.82)$$

5. Dans l'hypothèse où $R \ll b$, l'expression précédente se simplifie, en utilisant le développement limité de la fonction cosinus réciproque en 0 : $\arccos(x) = \pi/2 - x + o(x^2)$. On obtient alors, au premier ordre en $\sqrt{R/b}$,

$$\ln T \simeq -\frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2 b}{\pi \varepsilon_0}} \left[\frac{\pi}{2} - 2\sqrt{\frac{R}{b}} \right]. \quad (3.83)$$

6. Pour déterminer la fréquence f du mouvement de la particule dans le puits, on utilise le fait qu'elle parcourt une distance moyenne $4R$ à une vitesse dont la norme moyenne v_α est constante (car l'énergie totale est constante, et l'énergie potentielle aussi), de sorte que $f = v_\alpha/4R$. Comme la vitesse change de signe, sa valeur moyenne est nulle et on peut trouver une estimation de la valeur moyenne de sa norme en déterminant son indétermination typique par le principe d'indétermination de Heisenberg $v_\alpha \simeq \hbar/(m_\alpha R)$ (où R désigne l'indétermination typique sur la position de la particule). On en déduit donc que

$$f = \frac{\hbar}{4m_\alpha R^2}. \quad (3.84)$$

7. On utilise maintenant le fait que la particule oscille et rebondit sur la barrière de potentiel. À chaque rebond, la particule α a une probabilité T de sortir. Au cours d'un temps t , la particule a donc fait $2ft$ rebonds, où f désigne la fréquence du mouvement de la particule α dans le puits, correspondant à une probabilité totale d'échappement égale à $2ftT$. Le temps typique pour s'échapper est alors

$$\tau = \frac{1}{2fT}. \quad (3.85)$$

On obtient donc finalement que le temps typique de sortie de la particule α est

$$\tau = \frac{2m_\alpha R^2}{\hbar T} \iff \ln \tau = \ln \left(\frac{2m_\alpha R^2}{\hbar} \right) - \ln T, \quad (3.86)$$

soit finalement :

$$\begin{aligned} \ln \tau &= \ln \left(\frac{2m_\alpha R^2}{\hbar} \right) + \frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2 b}{\pi \varepsilon_0}} \left[\frac{\pi}{2} - 2\sqrt{\frac{R}{b}} \right], \\ &= \ln \left(\frac{2m_\alpha R^2}{\hbar} \right) - \frac{4}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2 R}{\pi \varepsilon_0}} + \frac{\pi}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2 b}{\pi \varepsilon_0}}. \end{aligned} \quad (3.87)$$

On utilise alors l'Éq. (3.76) pour exprimer b en fonction de l'énergie E dans l'expression de τ , soit

$$\ln \tau = \ln \left(\frac{2m_\alpha R^2}{\hbar} \right) - \frac{4}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2 R}{\pi \varepsilon_0}} + \frac{Z' e^2}{\hbar \varepsilon_0} \sqrt{\frac{m_\alpha}{2E}}. \quad (3.88)$$

8. Le temps de demi-vie est relié au temps τ par la relation $\tau_{1/2} = \tau \ln 2$ (cinétique d'ordre 1). On en déduit alors que

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \left(\frac{2 \ln 2 m_\alpha R^2}{\hbar} \right) - \frac{4}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2 R}{\pi \varepsilon_0}} + \frac{Z' e^2}{\hbar \varepsilon_0} \sqrt{\frac{m_\alpha}{2E}} = \frac{a_1}{\sqrt{E}} + a_2, \quad (3.89)$$

avec

$$a_1 = \frac{Z' e^2}{\hbar \varepsilon_0} \sqrt{\frac{m_\alpha}{2}}, \quad a_2 = \ln \left(\frac{2 \ln 2 m_\alpha R^2}{\hbar} \right) - \frac{4}{\hbar} \sqrt{\frac{m_\alpha Z' e^2 R}{\pi \varepsilon_0}}. \quad (3.90)$$

On retrouve alors l'Éq. (3.75). Cependant, on peut remarquer que dans le modèle, les coefficients a_1 et a_2 dépendent du rayon du noyau, ainsi que de son numéro atomique, qui fluctuent d'un noyau à l'autre. Cependant, ces variations sont négligeables par rapport à l'immense variation de $\tau_{1/2}$ avec E (c'est une dépendance exponentielle!). Cela rationalise les observations expérimentales.

Ce modèle a évidemment de nombreuses limitations. L'une d'entre-elles est le fait que le moment cinétique de la particule α n'est pas pris en compte.

3.3 Le double puits

On va s'intéresser dans cette partie à des systèmes quantiques unidimensionnels présentant deux positions d'équilibre symétriques, correspondant à un potentiel $V(x)$ présentant deux minima. On peut simplifier le problème en considérant le cas d'un double puits carré, tous deux de largeur L et dont la barrière intermédiaire est de largeur D et de hauteur $V_0 > 0$. Les deux puits sont équidistants de l'origine des positions. Le potentiel s'écrit donc sous la forme :

$$V(x) = \begin{cases} +\infty & \text{si } x < -D/2 - L, \\ 0 & \text{si } -D/2 - L < x < -D/2, \\ V_0 & \text{si } -D/2 < x < D/2, \\ 0 & \text{si } D/2 < x < D/2 + L, \\ +\infty & \text{si } x > D/2 + L, \end{cases} \quad (3.91)$$

voir Fig. 3.7.

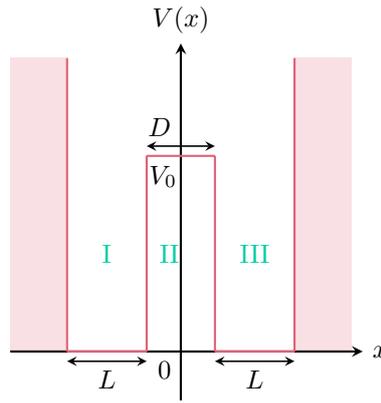


FIGURE 3.7 – Schéma du potentiel $V(x)$ dans le cas du double puits de potentiel avec une barrière de hauteur V_0 . La zone colorée correspond aux régions de potentiel infini interdites.

3.3.1 Le double puits infini

Analyse qualitative du problème

On considère le cas d'un double puits infini, de sorte qu'il est impossible à la particule de passer d'un minimum du puits à l'autre ($V_0 \rightarrow +\infty$). On se place dans le cas où $E \geq 0$. Qualitativement, on peut déjà noter que la distance D ici ne joue aucun rôle car le potentiel est infini entre les puits. On en déduit donc que le problème est équivalent à la réunion de deux puits identiques et indépendants infinis. On s'attend donc à ce que les énergies propres de ce système soient les mêmes que celles du puits infini simple, avec pour chaque énergie deux fonctions d'onde stationnaires indépendantes, correspondant à une probabilité de présence non nulle dans le puits de gauche ou de droite respectivement. Il y a donc **une dégénérescence des niveaux d'énergie**.

Détermination des états stationnaires

Il faut écrire l'équation de Schrödinger indépendante du temps dans chaque puits de largeur L ,

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi(x) = 0, \quad (3.92)$$

associées aux conditions aux limites

$$\varphi(-D/2 - L) = \varphi(-D/2) = \varphi(D/2) = \varphi(D/2 + L) = 0. \quad (3.93)$$

On voit alors que les ondes stationnaires calculées dans le cas d'un puits infini seul sont solutions. En effet, par exemple, si on prend pour $\varphi(x)$ l'onde stationnaire $\varphi_n(x)$ du mode n pour le puits de gauche, et $\varphi(x) = 0$ dans le puits de droite, cette fonction d'onde sera bien une solution stationnaire de l'équation de Schrödinger. Il en est de même pour les fonctions d'onde stationnaires du puits de droite. Ainsi, par linéarité, les fonctions d'onde stationnaires dans le cas du double puits sont la réunion des fonctions d'onde stationnaires des deux puits pris indépendamment. Les énergies propres de ce système sont donc données par l'Éq. (3.8) et sont indexées par un nombre entier $n \in \mathbb{N}^*$. Pour chaque énergie, ou chaque entier n , il existe deux fonctions d'onde indépendantes, à savoir

$$\varphi_n^{(G)}(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < -D/2 - L, \\ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(n\pi \frac{x + D/2 + L}{L}\right) & \text{si } -D/2 - L < x < -D/2, \\ 0 & \text{si } x > -D/2, \end{cases} \quad (3.94)$$

qui correspond à une probabilité de présence non nulle seulement dans le puits de gauche, et

$$\varphi_n^{(D)}(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < D/2, \\ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(n\pi \frac{x - D/2}{L}\right) & \text{si } D/2 < x < D/2 + L, \\ 0 & \text{si } x > D/2 + L, \end{cases} \quad (3.95)$$

qui correspond à une probabilité de présence non nulle seulement dans le puits de droite. On dit alors que chaque état est dégénéré deux fois, ou encore que l'espace des états stationnaires d'énergie E_n est de dimension 2. N'importe quelle combinaison linéaire indépendante des deux ondes stationnaires précédentes permet de générer les états stationnaires d'énergie donnée, en particulier on peut choisir une fonction d'onde **symétrique**

$$\varphi_n^{(S)}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_n^{(G)}(x) + \varphi_n^{(D)}(x)], \quad (3.96)$$

et une autre **antisymétrique**

$$\varphi_n^{(A)}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_n^{(G)}(x) - \varphi_n^{(D)}(x)], \quad (3.97)$$

où le facteur $\sqrt{2}$ permet d'avoir des fonctions d'onde normalisées.

Attention, on peut combiner deux fonctions d'onde qui n'ont pas la même énergie, mais cela ne forme pas un état stationnaire. Autrement dit, la fonction d'onde résultante n'est pas solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

3.3.2 Le double puits fini

On se place maintenant dans un cas plus réaliste où on suppose que la barrière entre les deux puits est finie. Contrairement au cas du double puits infini, et à cause de l'effet tunnel, il existe une probabilité non nulle pour que la particule passe d'un puits à l'autre quand $0 \leq E < V_0$. En particulier, on s'attend à ce que les fonctions d'onde stationnaires ne soient plus la simple combinaison des fonctions d'onde stationnaires du puits fini.

Analyse qualitative du problème

On peut déjà raisonner qualitativement, en faisant plusieurs remarques. En premier lieu, on va observer un élargissement effectif du puits du fait de l'existence d'une onde de matière évanescence dans la zone classiquement interdite de largeur D . On s'attend donc à ce que les états stationnaires soient de plus faible énergie que ceux du double puits infini. Cela est vrai quelle que soit la valeur de D , car cet élargissement est dû à la pénétration d'une onde évanescence dans la région de potentiel V_0 sur une largeur caractéristique δ pour chaque puits, avec $\delta = \hbar/\sqrt{2m(V_0 - E)}$.

En second lieu, par effet tunnel, la particule peut transiter d'un puits à l'autre, et peut donc être délocalisée sur l'ensemble des deux puits. On en déduit donc qu'on pourra trouver des états d'énergie inférieure à l'énergie des états du puits fini seul.

En troisième lieu, on constate que le potentiel est pair : $V(-x) = V(x)$. On en déduit donc que les fonctions d'onde seront donc paires ou impaires. Les fonctions d'onde impaires présenteront un nœud en $x = 0$, contrairement aux fonctions d'onde paires. Nous avons mentionné précédemment que l'énergie d'un mode était d'autant plus grande que la fonction d'onde associée présentait un grand nombre de nœuds. On en déduit donc qu'il doit exister un mode fondamental symétrique de plus basse énergie que le mode fondamental antisymétrique. On s'attend ainsi à **une levée de dégénérescence** par rapport au double puits infini.

En dernier lieu, il est clair que plus D augmente, plus la probabilité de transiter par effet tunnel diminue. Dans la limite où $D \rightarrow +\infty$, le système est assimilable à la réunion de deux puits finis identiques et indépendants, et doit de nouveau présenter une dégénérescence de ses niveaux d'énergie. Ainsi, on s'attend à ce que la différence d'énergie entre les niveaux symétrique et antisymétrique (clivage) soit une fonction décroissante de D qui tende vers 0 quand D tend vers $+\infty$.

Détermination des états stationnaires

Le problème est ici analogue à celui de la barrière de potentiel traité précédemment, à ceci près que la particule est maintenant confinée dans deux puits. L'équation de Schrödinger dans les régions I et

III s'écrit

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi(x) = 0, \quad (3.98)$$

et dans la région II

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\varphi(x) = 0. \quad (3.99)$$

Les conditions aux limites pour le problème posé sont données par la continuité de $\varphi(x)$ et de sa dérivée première aux discontinuités finies du potentiel, et par la continuité de la fonction d'onde seule aux discontinuités infinies :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi(-D/2 - L) = 0, \\ \varphi(-D/2^-) = \varphi(-D/2^+), \\ \frac{d\varphi}{dx}(-D/2^-) = \frac{d\varphi}{dx}(-D/2^+), \\ \varphi(D/2^-) = \varphi(D/2^+), \\ \frac{d\varphi}{dx}(D/2^-) = \frac{d\varphi}{dx}(D/2^+), \\ \varphi(D/2 + L) = 0. \end{array} \right. \quad (3.100)$$

On écrit donc la forme générique des fonctions d'onde dans chacune des trois régions. Dans la région I,

$$\varphi(x) = A_I \sin(k_I(x + D/2 + L)) + B_I \cos(k_I(x + D/2 + L)), \quad (3.101)$$

dans la région II

$$\varphi(x) = A_{II} \cosh(k_{II}x) + B_{II} \sinh(k_{II}x), \quad (3.102)$$

et dans la région III,

$$\varphi(x) = A_{III} \sin(k_I(x - D/2 - L)) + B_{III} \cos(k_I(x - D/2 - L)), \quad (3.103)$$

où $k_I = \sqrt{2mE}/\hbar$ et $k_{II} = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. On exploite alors les première et dernière conditions aux limites pour tirer que $B_I = B_{III} = 0$. À partir des autres conditions aux limites, on tire les relations suivantes entre les coefficients :

$$\left\{ \begin{array}{l} A_I \sin(k_I L) = A_{II} \cosh(k_{II}D/2) - B_{II} \sinh(k_{II}D/2), \\ k_I A_I \cos(k_I L) = k_{II} [-A_{II} \sinh(k_{II}D/2) + B_{II} \cosh(k_{II}D/2)], \\ -A_{III} \sin(k_I L) = A_{II} \cosh(k_{II}D/2) + B_{II} \sinh(k_{II}D/2), \\ k_I A_{III} \cos(k_I L) = k_{II} [A_{II} \sinh(k_{II}D/2) + B_{II} \cosh(k_{II}D/2)]. \end{array} \right. \quad (3.104)$$

On peut alors, comme dans le cas du puits fini, montrer que les fonctions d'onde sont alors paires ou impaires. Autrement dit, soit $A_{II} = 0$ et $A_{III} = A_I$ (cas antisymétrique), soit $B_{II} = 0$ et $A_I = -A_{III}$ (cas symétrique). On montre alors que les conditions aux limites imposent une quantification des valeurs de l'énergie (confinement) donnée implicitement par la relation

$$\tan(k_I L) = -\frac{k_I}{k_{II}} \cotanh(k_{II}D/2) \quad (3.105)$$

pour les fonctions d'onde symétriques, et la relation

$$\tan(k_I L) = -\frac{k_I}{k_{II}} \tanh(k_{II}D/2) \quad (3.106)$$

pour les fonctions d'onde antisymétriques. Les calculs sont un peu complexes, et relégués à la remarque qui suit. La détermination des vecteurs d'onde solutions s'obtient alors en cherchant l'intersection des courbes paramétrées dans le plan $X = k_{II}L$ et $Y = k_I L$ dont les équations sont données ci-dessus avec le cercle d'équation $(k_I L/2)^2 + (k_{II}L/2)^2 = mV_0 L^2/(2\hbar^2)$.

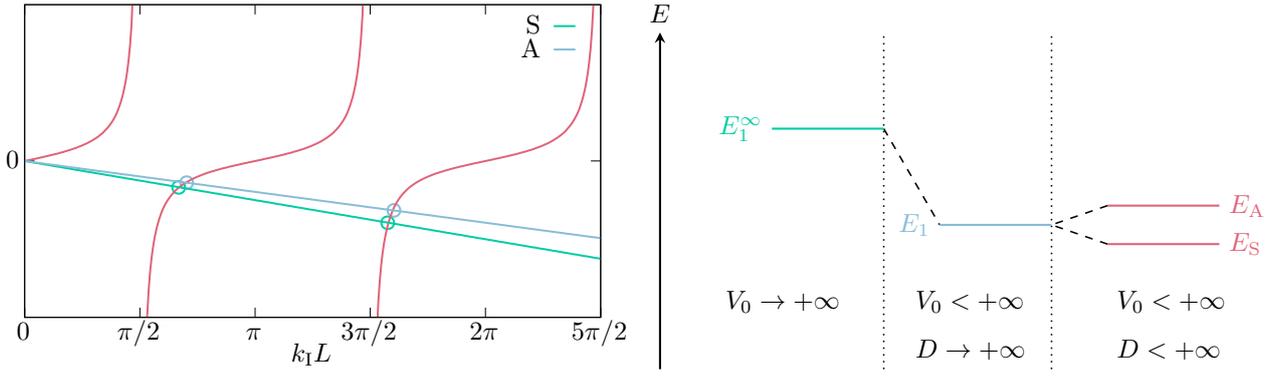


FIGURE 3.8 – Résolution graphique pour la détermination des premiers modes propres symétriques et antisymétriques dans le cas du double puits fini. Figure obtenue pour $\hbar = 1$ ua, $m = 1$ ua, $L = 1$ ua, $D = 2$ ua et $V_0 = 1$ ua. Diagramme énergétique montrant les deux premiers niveaux d'énergie du double puits fini E_S et E_A (droite) par rapport au double puits infini E_1^∞ (gauche). On a noté E_1 l'énergie du fondamental du double puits fini quand la distance entre les puits D tend vers $+\infty$, ou encore la valeur moyenne de E_S et E_A .

On élimine A_I et A_{III} des équations afin d'obtenir un système de deux équations à deux inconnues formées par le couple (A_{II}, B_{II}) . On obtient alors

$$\begin{aligned} & A_{II} [k_{II} \sin(k_I L) \sinh(k_{II} D/2) + k_I \cos(k_I L) \cosh(k_{II} D/2)] \\ & - B_{II} [k_{II} \sin(k_I L) \cosh(k_{II} D/2) + k_I \cos(k_I L) \sinh(k_{II} D/2)] = 0, \end{aligned} \quad (3.107)$$

et

$$\begin{aligned} & A_{II} [k_{II} \sin(k_I L) \sinh(k_{II} D/2) + k_I \cos(k_I L) \cosh(k_{II} D/2)] \\ & + B_{II} [k_{II} \sin(k_I L) \cosh(k_{II} D/2) + k_I \cos(k_I L) \sinh(k_{II} D/2)] = 0. \end{aligned} \quad (3.108)$$

En ajoutant et en soustrayant les deux équation précédentes, on trouve finalement

$$\begin{cases} A_{II} [k_{II} \sin(k_I L) \sinh(k_{II} D/2) + k_I \cos(k_I L) \cosh(k_{II} D/2)] = 0, \\ B_{II} [k_{II} \sin(k_I L) \cosh(k_{II} D/2) + k_I \cos(k_I L) \sinh(k_{II} D/2)] = 0. \end{cases} \quad (3.109)$$

Si A_{II} et B_{II} sont non nuls tous deux alors cela impose que les termes entre crochets s'annulent, aboutissant aux Éq. (3.105) et (3.106) mentionnées précédemment. Cependant ces deux équations ne sont pas compatibles, car en les combinant on obtient que $\tanh^2(k_{II} D/2) = 1$, ce qui est impossible sauf dans la limite où l'argument de la tangente hyperbolique tend vers l'infini. Ainsi, on en déduit que soit $A_{II} = 0$, soit $B_{II} = 0$.

Si $A_{II} = 0$, alors l'Éq. (3.106) doit être vérifiée. Par ailleurs, l'Éq. (3.104) indique $A_I = A_{III}$. Les fonctions d'onde dans ce cas sont donc antisymétriques. Par contre, si $B_{II} = 0$, alors l'Éq. (3.105) doit être vérifiée, tandis que l'Éq. (3.104) impose que $A_{III} = -A_I$. Les fonctions d'onde sont donc symétriques dans ce cas.

Pour simplifier le problème, on va supposer que $E \ll V_0$, ce qui revient à s'intéresser aux modes de plus faible énergie, en particulier les premiers états propres symétrique et antisymétrique. Dans ce cas, on peut considérer que $k_{II} \simeq \sqrt{2mV_0}/\hbar$ et ne dépend plus de l'énergie E . Dans ce cas, la recherche des premiers modes propres revient à chercher l'intersection entre la courbe représentative de la fonction tangente et la droite passant par l'origine et de pente $-\cotanh(k_{II} D/2)/(k_{II} L)$ (symétrique) ou de pente $-\tanh(k_{II} D/2)/(k_{II} L)$ (antisymétrique). On rappelle que la fonction tangente hyperbolique est toujours inférieure à 1 en valeur absolue, de sorte que la pente pour les modes symétriques est supérieure en valeur absolue à celle pour les modes antisymétriques. Le tout est représenté Fig. 3.8, ce qui permet de déterminer les premiers modes propres.

On observe que les niveaux symétriques et antisymétriques ont maintenant des énergies différentes. Il y a bien une levée de dégénérescence, avec les modes symétriques de plus faible énergie. Ces derniers correspondent à une probabilité de présence non nulle en $x = 0$, c'est-à-dire à une particule totalement délocalisée, et qui « appartient aux deux puits en même temps ». À l'inverse, la probabilité de présence

de la particule dans les états antisymétriques est toujours nulle en $x = 0$. On peut calculer une valeur approchée des énergies des modes fondamentaux symétrique (d'énergie E_S) et celui antisymétrique (d'énergie E_A) dans l'hypothèse où $k_{II}D \gg 1$, ce qui revient à supposer que la probabilité de transiter par effet tunnel est faible. On trouve alors (voir la remarque suivante) pour l'énergie moyenne,

$$\mathcal{E} = \frac{E_S + E_A}{2} \simeq \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \left[1 - \frac{2}{k_{II}L} \right]. \quad (3.110)$$

et pour le clivage,

$$2\mathcal{A} = E_A - E_S \simeq \frac{4\hbar^2 \pi^2}{mL^2} \frac{e^{-k_{II}D}}{k_{II}L}. \quad (3.111)$$

On peut tout d'abord remarquer que l'énergie moyenne est inférieure à l'énergie du fondamental dégénéré du double-puits infini [qui correspond au préfacteur du terme entre parenthèses dans l'Éq. (3.110)]. Cela est cohérent avec l'existence d'ondes évanescences qui élargissent les puits de potentiel vu par la particule. En particulier, on note que la correction varie comme $1/(k_{II}L) = \delta/L$ et est d'autant plus grande que la profondeur de pénétration de l'onde de matière évanescence dans la région II est importante. De plus, en ce qui concerne le clivage, on note en premier lieu qu'il est toujours positif, comme prédit par notre analyse qualitative. Tout est résumé dans un diagramme énergétique, voir Fig. 3.8. Par ailleurs, lorsque $D \rightarrow +\infty$, ce clivage tend vers 0 de façon exponentielle avec D , en accord avec la formule de l'effet tunnel. Les deux niveaux deviennent donc dégénérés dans la limite où les deux puits sont indépendants car infiniment éloignés. À l'inverse, si on imagine qu'on rapproche les deux puits depuis $D \rightarrow +\infty$, on dit qu'il y a **hybridation** des fonctions d'onde avec formation d'un état symétrique plus stable et un état antisymétrique moins stable. En dernier lieu, on remarque que les états symétrique et antisymétrique sont répartis à égale distance de l'énergie moyenne. En termes d'oscillations des fonctions d'onde, ces dernières ont des pulsations temporelles $E_S/\hbar = \mathcal{E}/\hbar - \mathcal{A}/\hbar$ et $E_A/\hbar = \mathcal{E}/\hbar + \mathcal{A}/\hbar$ qui sont réparties symétriquement par rapport à la pulsation des fonctions d'onde \mathcal{E}/\hbar quand les deux puits ne sont pas couplés ($D \rightarrow +\infty$). C'est également ce qu'on observe en mécanique ou en électronique quand on couple deux oscillateurs identiques [16].

Dans l'hypothèse où $k_{II}D \gg 1$, les droites de la Fig. 3.8 sont quasiment horizontales et les points d'intersections avec la fonction tangente se trouvent proches de π . On peut alors linéariser la fonction tangente proche de π , $\tan(x) = x - \pi$, et chercher l'intersection entre la droite d'équation $x - \pi$ et les droites représentées sur la Fig. 3.8. On trouve alors pour le mode symétrique, en utilisant le fait que $k_{II}D \gg 1$ pour simplifier les fonctions hyperboliques, ainsi que le fait que $k_{II}L \gg 1$ (car $k_{II} \gg k_I \simeq \pi/L$) :

$$\begin{aligned} k_I L - \pi &\simeq -\frac{k_I}{k_{II}} \operatorname{cotanh}(k_{II}D/2) \simeq -\frac{k_I \cosh(k_{II}D/2)}{k_{II} \sinh(k_{II}D/2)} \simeq -\frac{k_I e^{k_{II}D/2} + e^{-k_{II}D/2}}{k_{II} e^{k_{II}D/2} - e^{-k_{II}D/2}} \simeq -\frac{k_I}{k_{II}} \frac{1 + e^{-k_{II}D}}{1 - e^{-k_{II}D}}, \\ &\simeq -\frac{k_I}{k_{II}} [1 + 2e^{-k_{II}D}], \end{aligned} \quad (3.112)$$

soit

$$k_I L \simeq \frac{\pi}{1 + [1 + 2e^{-k_{II}D}]/(k_{II}L)} \simeq \frac{\pi}{1 + 1/(k_{II}L)} \left[1 - \frac{2e^{-k_{II}D}}{1 + k_{II}L} \right] \implies k_I \simeq \frac{\pi}{L} \left[1 - \frac{1}{k_{II}L} - \frac{2e^{-k_{II}D}}{k_{II}L} \right]. \quad (3.113)$$

On procède pareillement pour le mode antisymétrique, et on trouve :

$$\begin{aligned} k_I L - \pi &\simeq -\frac{k_I}{k_{II}} \tanh(k_{II}D/2) \simeq -\frac{k_I \sinh(k_{II}D/2)}{k_{II} \cosh(k_{II}D/2)} \simeq -\frac{k_I e^{k_{II}D/2} - e^{-k_{II}D/2}}{k_{II} e^{k_{II}D/2} + e^{-k_{II}D/2}} \simeq -\frac{k_I}{k_{II}} \frac{1 - e^{-k_{II}D}}{1 + e^{-k_{II}D}}, \\ &\simeq -\frac{k_I}{k_{II}} [1 - 2e^{-k_{II}D}], \end{aligned} \quad (3.114)$$

soit

$$k_I L \simeq \frac{\pi}{1 + [1 - 2e^{-k_{II}D}]/(k_{II}L)} \simeq \frac{\pi}{1 + 1/(k_{II}L)} \left[1 + \frac{2e^{-k_{II}D}}{1 + k_{II}L} \right] \implies k_I \simeq \frac{\pi}{L} \left[1 - \frac{1}{k_{II}L} + \frac{2e^{-k_{II}D}}{k_{II}L} \right]. \quad (3.115)$$

En utilisant la relation $E = \hbar^2 k_1^2 / (2m)$, on trouve que les énergies des premiers modes symétrique (E_S) et antisymétrique (E_A) s'écrivent, au plus petit ordre non nul,

$$E_S \simeq \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \left[1 - \frac{2}{k_{II}L} - \frac{4e^{-k_{II}D}}{k_{II}L} \right], \quad (3.116)$$

et

$$E_A \simeq \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \left[1 - \frac{2}{k_{II}L} + \frac{4e^{-k_{II}D}}{k_{II}L} \right]. \quad (3.117)$$

Le clivage entre les deux niveaux vaut alors

$$E_A - E_S \simeq \frac{4\hbar^2 \pi^2}{mL^2} \frac{e^{-k_{II}D}}{k_{II}L}, \quad (3.118)$$

tandis que l'énergie moyenne vaut

$$\frac{E_S + E_A}{2} \simeq \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \left[1 - \frac{2}{k_{II}L} \right]. \quad (3.119)$$

Levée de dégénérescence par effet tunnel

On retiendra donc, pour conclure cette section, que lorsqu'on couple deux sous-systèmes identiques par effet tunnel, on observe une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie, avec apparition d'un **état propre stationnaire symétrique de plus faible énergie et d'un état propre antisymétrique de plus haute énergie**. Ces nouveaux états sont **répartis symétriquement par rapport à l'énergie doublement dégénérée** du système en l'absence de couplage. Les états qui **étaient des fonctions d'onde stationnaires** en l'absence de couplage (localisation dans l'un ou l'autre des sous-systèmes) **ne sont plus des fonctions d'onde stationnaires** en présence de couplage.

Lien avec les orbitales en chimie

Le double puits de potentiel a de nombreuses applications, notamment en chimie. Nous mentionnons maintenant deux exemples.

En premier lieu, le modèle développé précédemment permet d'expliquer la liaison chimique covalente dans les molécules. Prenons l'exemple le plus simple de l'ion hydrogénoïde H_2^+ qui présente deux protons et un électron. Les deux protons attirent l'électron et représentent donc des puits de potentiel pour celui-ci, qui sont séparés par une barrière. À l'infini, l'électron est localisé autour d'un des deux noyaux, et ne peut transiter vers l'autre noyau. Il occupe un état stationnaire qui est doublement dégénéré (correspondant aux fonctions d'onde centrées sur chacun des deux noyaux). Par contre, quand on rapproche les noyaux, ces deux fonctions d'onde s'hybrident : il y a une levée de dégénérescence avec formation d'une fonction d'onde symétrique plus stable où l'électron est délocalisé entre les deux noyaux. Cela explique la stabilité de la liaison covalente.

En second lieu, la levée de dégénérescence par effet tunnel permet d'expliquer la grande stabilité de la molécule de benzène C_6H_6 (et des cycles aromatiques en général). En effet la molécule de benzène présente un cycle de six atomes de carbone formant un hexagone régulier relié par trois liaisons covalentes simples et trois liaisons covalentes doubles en alternance. Il existe alors deux répartitions des liaisons covalentes équivalentes, comme le montre la Fig. 3.9. Ces deux représentations correspondent à des fonctions d'onde non stationnaires (au même titre que les fonctions d'onde décrivant l'électron de l'ion H_2^+ proche de l'atome de gauche ou de droite ne le sont). Il y a levée de dégénérescence par effet tunnel, le système pouvant passer de l'une à l'autre des conformations. L'état symétrique, correspondant aux liaisons doubles totalement délocalisées sur le cycle, est alors un état stationnaire plus stable.

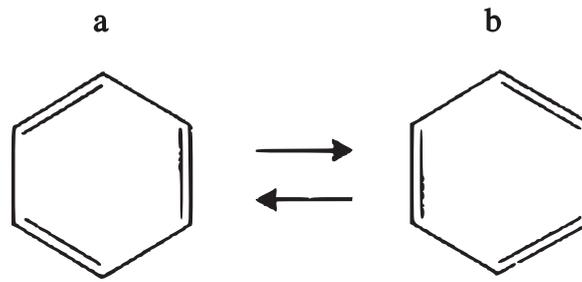


FIGURE 3.9 – Représentation du squelette carboné des deux conformations équivalentes de la molécule de benzène. En réalité, les liaisons doubles sont délocalisées sur l'ensemble du cycle, expliquant la grande stabilité de la molécule.

3.4 Évolution temporelle libre d'un système à deux niveaux

3.4.1 Calcul de la densité de probabilité de présence

Précédemment, nous avons montré que l'effet tunnel amenait à une levée de la dégénérescence du niveau fondamental, avec stabilisation d'un état symétrique de fonction d'onde $\varphi_S(x)e^{-iE_S t/\hbar}$ et déstabilisation d'un état antisymétrique de fonction d'onde $\varphi_A(x)e^{-iE_A t/\hbar}$. À partir de ces deux états, on peut alors définir

$$\varphi_G(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_S(x) - \varphi_A(x)], \quad \varphi_D(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_S(x) + \varphi_A(x)], \quad (3.120)$$

qui représentent des fonctions d'onde à $t = 0$ admissibles. On représente sur la Fig. 3.10 les quatre fonctions d'onde mentionnées précédemment qu'on peut prendre réelles. On constate, par exemple, que la fonction d'onde $\varphi_D(x)$ présente une probabilité de présence importante dans le puits de droite, mais cette dernière est presque nulle dans le membre de gauche : la particule est donc essentiellement localisée dans le puits de droite dans cet état. Il s'agit d'un état « classique ».

On va maintenant s'intéresser à l'évolution temporelle d'une particule quantique préparée initialement dans un état droit, *i.e.*, $\psi(x, 0) = \varphi_D(x)$. Qualitativement, on s'attend à ce que par effet tunnel elle passe continûment d'un puits à l'autre. Pour montrer cela quantitativement, il faut connaître comment évolue la fonction d'onde en fonction du temps. On applique alors le principe de superposition, en notant que si une particule est préparée dans un état $\varphi_S(x)$ [resp. $\varphi_A(x)$], son état à l'instant t sera $\psi_S(x, t) = \varphi_S(x)e^{-iE_S t/\hbar}$ [resp. $\psi_A(x, t) = \varphi_A(x)e^{-iE_A t/\hbar}$] car c'est un état stationnaire. Ainsi, à l'instant t , la particule se trouve dans un état décrit par la fonction d'onde

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_S(x)e^{-iE_S t/\hbar} + \varphi_A(x)e^{-iE_A t/\hbar}] = \frac{e^{-i\mathcal{E}t/\hbar}}{\sqrt{2}} [\varphi_S(x)e^{i\mathcal{A}t/\hbar} + \varphi_A(x)e^{-i\mathcal{A}t/\hbar}], \quad (3.121)$$

d'où l'on tire la densité de probabilité de présence [en se rappelant qu'on peut prendre $\varphi_S(x)$ et $\varphi_A(x)$ réelles],

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{2} \left[\varphi_S^2(x) + \varphi_A^2(x) + 2\varphi_S(x)\varphi_A(x) \cos\left(\frac{2\mathcal{A}t}{\hbar}\right) \right]. \quad (3.122)$$

Évolution temporelle d'un système quantique à deux niveaux

La probabilité de présence est dépendante du temps si le système n'est pas initialement préparé dans un état stationnaire. En une position x donnée de l'espace, la probabilité de présence évolue de façon sinusoïdale avec une pulsation

$$\Omega = \frac{2\mathcal{A}}{\hbar} = \frac{E_A - E_S}{\hbar}, \quad (3.123)$$

appelée **pulsation de Bohr**. C'est l'équivalent quantique des **batttements** quand on couple des

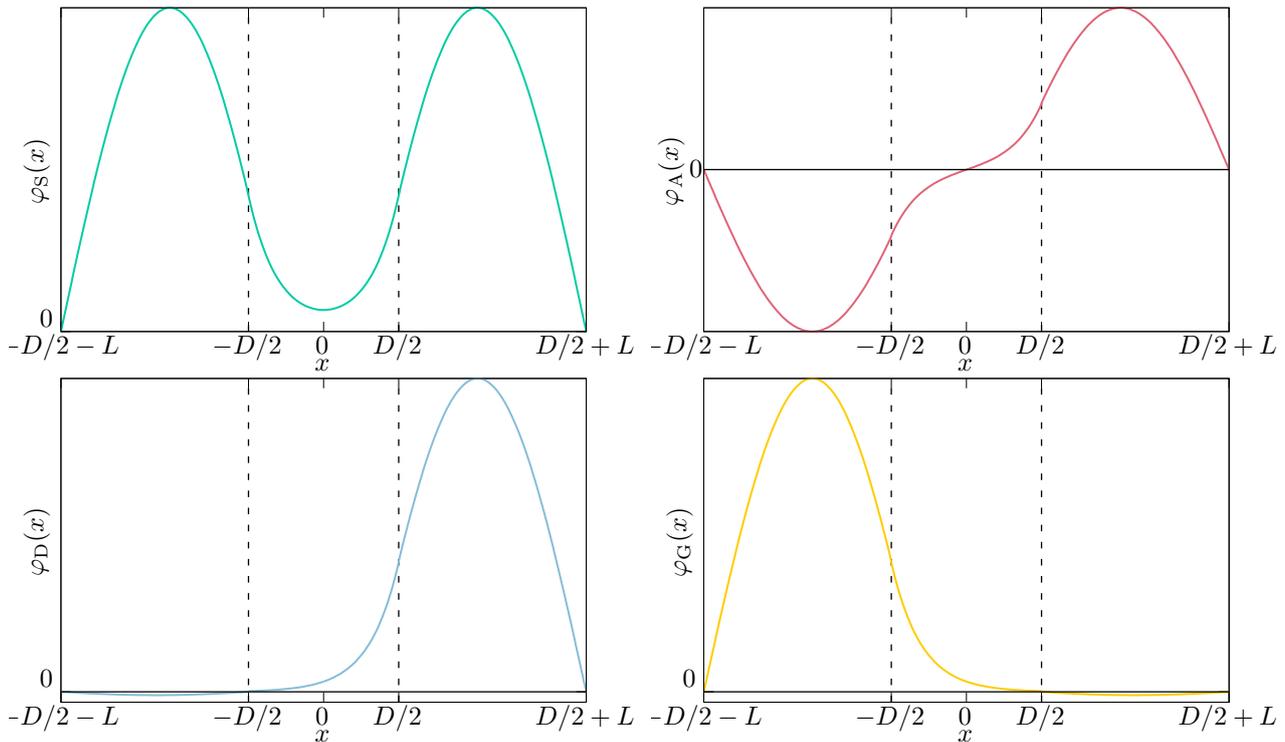


FIGURE 3.10 – Représentation des fonctions d’onde symétrique $\varphi_S(x)$ et antisymétrique $\varphi_A(x)$ fondamentales du double puits fini, ainsi que les combinaisons $\varphi_G(x)$ et $\varphi_D(x)$ [voir Éq. (3.120)]. La figure a été obtenue pour $\hbar = 1$ ua, $m = 1$ ua, $L = 1$ ua, $D = 0,8$ ua et $V_0 = 20$ ua.

oscillateurs de fréquences propres différentes, avec une oscillation rapide contrôlée par \mathcal{E} et une oscillation plus lente contrôlée par \mathcal{A} [17].

On peut regarder à différents temps ce que vaut la densité de probabilité de présence. En particulier, on note qu’au bout d’une demi période, soit pour $t = \pi/\Omega$, on a

$$|\psi(x, \pi/\Omega)|^2 = \frac{1}{2} \left[\varphi_S^2(x) + \varphi_A^2(x) - 2\varphi_S(x)\varphi_A(x) \cos\left(\frac{2\mathcal{A}t}{\hbar}\right) \right] = |\varphi_G(x)|^2. \quad (3.124)$$

Autrement dit, la particule oscille périodiquement et continûment du puits de droite au puits de gauche comme prédit qualitativement. On retrouve que les états $\varphi_G(x)$ et $\varphi_D(x)$ **ne sont pas des états stationnaires** car ce sont des **combinaisons linéaires de fonctions d’onde stationnaires associées à des énergies différentes**.

3.4.2 Applications à la molécule d’ammoniac

Un exemple important, historiquement, est celui de la molécule d’ammoniac. Cette dernière, de formule NH_3 , est un tétraèdre dont l’atome d’azote est au sommet. Selon la théorie VSEPR, à l’équilibre, la molécule présente deux géométries équiprobables (car de même énergie), selon que le tétraèdre pointe « vers le haut » ou « vers le bas ». En pratique, on peut considérer que l’atome d’azote est immobile, car beaucoup plus lourd que les atomes d’hydrogène, tandis que ces derniers forment à tout instant un triangle équilatéral dont l’axe de symétrie passe par l’atome d’azote. On peut alors repérer la conformation de la molécule d’ammoniac par la position x du centre de gravité du triangle formé par les atomes d’hydrogène par rapport à l’atome d’azote, et déterminer l’énergie d’une conformation $V(x)$. Le potentiel $V(x)$ a alors une allure de double puits, dont les deux minima correspondent aux deux minima du potentiel, tandis que la barrière de potentiel en $x = 0$ correspond au cas défavorable énergétiquement (du fait de la répulsion coulombienne) où les atomes sont tous dans le même plan (voir Fig. 3.11).

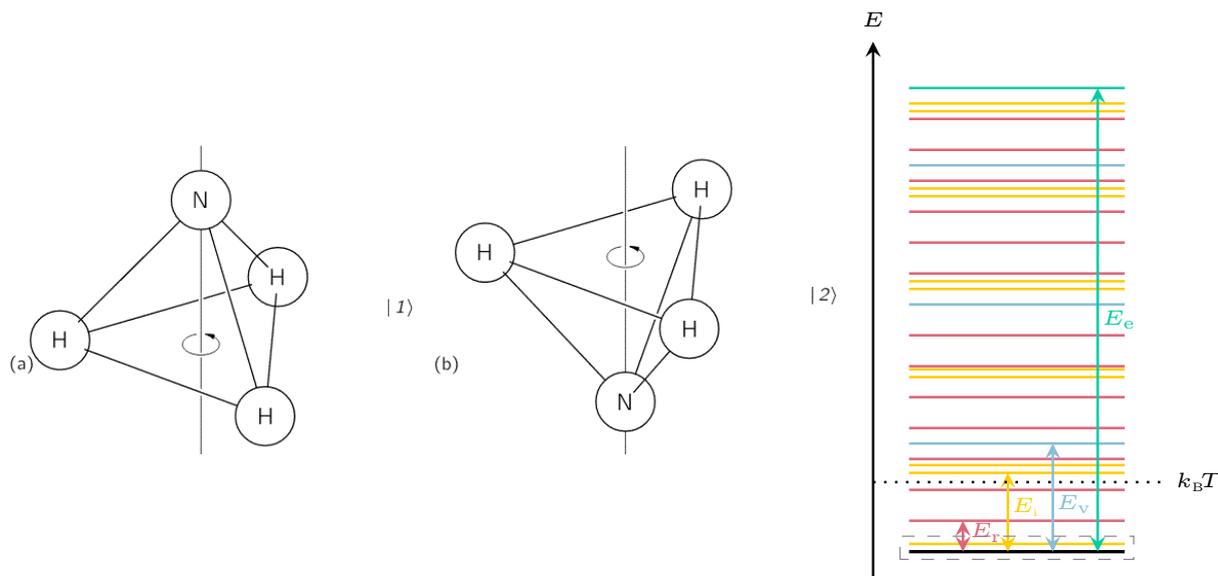


FIGURE 3.11 – Représentation des deux conformations stables accessibles à la molécule d’ammoniac. Représentation schématique du diagramme énergétique de la molécule d’ammoniac avec le niveau fondamental (noir), ainsi que les niveaux excités électroniques de structure principale (vert), vibrationnels (bleu), rotationnels (rose) et d’inversion (jaune). Les niveaux d’inversion « vont par paires » du fait de l’existence de fonctions d’onde propres symétrique et antisymétrique proches en énergie. Nous avons également schématisé l’énergie typique d’agitation thermique. Le cadre en pointillés marque la modélisation de la molécule d’ammoniac en tant que système à deux niveaux, dont le clivage vaut $2\mathcal{A}$.

Modélisation par un système à deux niveaux

Tout d’abord, nous venons d’expliquer pourquoi on pouvait modéliser le degré de liberté d’inversion par un double puits de potentiel. Le système présente donc des niveaux d’énergie quantifiés, correspondant au fondamental et aux états excités dans ce double puits. L’état fondamental est alors un état symétrique, le premier état excité antisymétrique. Cependant, la molécule présente un grand nombre d’autres degrés de liberté. En premier lieu, on peut citer les degrés de liberté électroniques de structure principale, correspondant à un niveau fondamental et à des états excités obtenus en cherchant les fonctions d’onde stationnaires caractérisant les électrons de la molécule dans le potentiel formé par les noyaux. En second lieu, on peut citer les degrés de liberté de vibration des liaisons chimiques. Là encore correspondent un état fondamental et des états excités obtenus en résolvant l’équation de Schrödinger indépendante du temps dans le cas d’un potentiel décrivant le coût énergétique pour les variations de longueurs de liaisons chimiques [en première approximation un potentiel harmonique $V(x) = kx^2/2$, où k désigne la raideur de la liaison, et x l’écart à la longueur à l’équilibre]. En dernier lieu, on peut citer les degrés de liberté de rotation de la molécule, correspondant à un état fondamental et des états excités obtenus par la résolution de l’équation de Schrödinger stationnaire dans le potentiel centrifuge résultant de la rotation. Par exemple, si on modélise une liaison chimique par un rotateur rigide constitué d’une tige sans masse de longueur fixe reliée par deux atomes de masse m égale, le potentiel dans le cas de la rotation s’écrit $V(r) = \mathbf{L}^2/(2mr^2)$, où r désigne la distance à l’axe de rotation et \mathbf{L} le moment cinétique angulaire.

Nous avons représenté Fig. 3.11 un diagramme énergétique simplifié de la molécule d’ammoniac. On notera en particulier les énergies typiques des états excités électroniques $E_e \simeq 10 \text{ eV}$, de vibration $E_v \simeq 0,1 \text{ eV}$, de rotation $E_r \simeq 1 \text{ meV}$, ou encore d’inversion avec le clivage entre les états symétrique et antisymétrique de plus faible énergie $\mathcal{A} \simeq 0,1 \text{ meV}$ ainsi que la différence d’énergie entre les deux premiers états symétriques $E_i \simeq 0,1 \text{ eV}$ [on peut se contenter de l’Éq. (3.8) en première approximation].

Il n'est donc pas évident que la molécule d'ammoniac puisse être modélisée par un système à deux niveaux en se limitant aux états fondamentaux symétrique et antisymétrique du degré de liberté d'inversion.

On peut aisément retrouver les ordres de grandeur donnés ci-dessus.

Pour les degrés de liberté électroniques, il faut se rappeler que l'énergie typique d'excitation E_e est donnée par une fraction du Rydberg, qui vaut 13,6 eV.

Pour les degrés de liberté vibrationnels, on peut, par exemple, se souvenir que le nombre d'onde typique d'absorption dans la spectroscopie infrarouge (qui sonde les degrés de liberté vibrationnels) est $\sigma \simeq 2000 \text{ cm}^{-1} \simeq 2 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$. On en déduit alors l'énergie typique de vibration $E_v = hc\sigma \simeq 0,1 \text{ eV}$.

Pour les degrés de liberté de rotation, on peut estimer l'énergie cinétique de rotation $E_r \simeq \mathbf{L}^2/(2mr^2)$ du rotateur rigide, avec $\|\mathbf{L}\| \simeq \hbar$, $m \simeq 10^{-27} \text{ kg}$ (masse d'un atome d'hydrogène) et $r \simeq 1 \text{ \AA}$ (longueur d'une liaison chimique). On obtient alors $E_r \simeq 1 \text{ meV}$.

Enfin, pour les degrés de liberté d'inversion, on peut estimer $E_i \simeq \mathcal{E}$ et \mathcal{A} à partir des relations données plus haut, en prenant $D \simeq L \simeq 1 \text{ \AA}$, $m \simeq 10^{-27} \text{ kg}$ (correspondant à la masse des trois atomes d'hydrogène), et $\delta = \hbar/\sqrt{2m(V_0 - \mathcal{E})} \simeq 0,1 \text{ \AA}$, avec $V_0 \simeq 0,5 \text{ eV}$ (barrière d'énergie). On trouve alors $E_i \simeq \hbar^2\pi^2/(2mL^2) \simeq 0,1 \text{ eV}$ et $\mathcal{A} \simeq \mathcal{E}\delta e^{-D/\delta}/L \simeq 0,1 \text{ meV}$.

En réalité, on peut faire un certain nombre d'approximations pour résoudre le problème. En premier lieu, à température ambiante $T \simeq 300 \text{ K}$, l'énergie typique d'agitation thermique des molécules vaut $k_B T \simeq 25 \text{ meV}$. À température nulle, la molécule occupe le niveau fondamental de tous les degrés de libertés, mais elle peut atteindre des états excités si l'énergie disponible (ici l'énergie d'agitation thermique) est suffisante. Il est donc légitime de supposer que si la différence d'énergie entre le fondamental et le premier état excité est supérieure à $k_B T$, alors la molécule reste dans son fondamental pour le degré de liberté concerné. Il est donc clair que la molécule peut être considérée comme restant dans son fondamental pour les degrés de liberté de vibration et électroniques. On dit que ces degrés de libertés sont gelés. De plus, on peut considérer que les seuls niveaux d'énergie associés aux degrés de liberté d'inversion peuplés sont les premiers états symétrique et antisymétrique. Par contre, la rotation est, elle, thermiquement activée. Cependant, on fait l'hypothèse que la rotation n'est pas couplée à l'inversion, ce qui semble raisonnable étant donné que les énergies typiques entre niveaux diffèrent de deux ordres de grandeur dans les deux cas. On peut donc se concentrer uniquement sur le degré de liberté d'inversion, et considérer les seuls premiers états symétrique et antisymétrique.

Oscillations libres

Ainsi, la molécule d'ammoniac est assimilable à un système à deux niveaux. On rappelle que, dans ce cas, les états propres « gauche » et « droite » ne sont pas des états stationnaires, et de toute façon l'énergie de la molécule n'est pas fixe car elle échange constamment de l'énergie avec le thermostat. Le système passe continûment et périodiquement de l'un à l'autre à la fréquence de Bohr. Ainsi, la molécule d'ammoniac oscille entre les positions où le tétraèdre pointe « vers le haut » et « vers le bas ». Un ordre de grandeur de la fréquence d'inversion de l'ammoniac est $\Omega/(2\pi) = 24 \text{ GHz}$.

Dans le raisonnement précédent, nous nous sommes intéressés aux excitations thermiques du degré de liberté d'inversion. Cependant, comme nous le verrons dans les chapitres suivants, les photons peuvent aussi fournir l'énergie nécessaire à la matière pour peupler les états excités, par absorption de ce dernier. Les spectres de raies d'absorption de l'ammoniac présentent alors une raie noire à $\lambda = 2\pi c/\Omega = 1,25 \text{ cm}$. Cela représente un marqueur de l'ammoniac, qui permet de détecter sa présence dans les gaz stellaires, ou les atmosphères planétaires.

3.4.3 Description matricielle d'un système quantique à deux niveaux

Lorsqu'on peut assimiler un système à un système quantique à deux niveaux (comme la molécule d'ammoniac), toute fonction d'onde peut se décomposer sur la base des deux états stationnaires symétrique et antisymétrique,

$$\psi(x, t) = a_S(t)\varphi_S(x) + a_A(t)\varphi_A(x), \quad (3.125)$$

où a_S et a_A sont des fonctions complexes du temps tels que $|a_S(t)|^2 + |a_A(t)|^2 = 1$ (condition de normalisation). Ainsi, on peut représenter l'état quantique de la particule par la donnée d'un vecteur à deux composantes, correspondant aux projections de l'état quantique de la particule dans la base des fonctions d'onde symétrique et antisymétrique

$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} a_S(t) \\ a_A(t) \end{pmatrix}. \quad (3.126)$$

La fonction d'onde correspond en réalité à l'expression du vecteur d'état dans une base différente de celle des fonctions d'onde stationnaires, à savoir celle des fonctions d'onde localisées dans l'espace $\varphi_{x'}(x) = \delta(x-x')$.

On peut écrire l'équation de Schrödinger dans ce cas particulier, en réinjectant l'Éq. (3.125) dans l'équation de Schrödinger dépendant du temps [voir l'Éq. (2.18)] :

$$\begin{aligned} i\hbar \left[\frac{da_S}{dt}(t)\varphi_S(x) + \frac{da_A}{dt}(t)\varphi_A(x) \right] &= a_S(t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi_S}{dx^2}(x) + V(x)\varphi_S(x) \right] \\ &+ a_A(t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi_A}{dx^2}(x) + V(x)\varphi_A(x) \right] \\ &= a_S(t)E_S\varphi_S(x) + a_A(t)E_A\varphi_A(x). \end{aligned} \quad (3.127)$$

Représentation matricielle de l'équation de Schrödinger

Dans le cas d'un système quantique ayant un nombre fini d'états stationnaires, on peut réécrire l'équation de Schrödinger sous forme matricielle :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad (3.128)$$

où la matrice \hat{H} intervenant dans le second membre correspond à l'**opérateur Hamiltonien** (énergie) du système, et où $|\psi(t)\rangle$ est le **vecteur d'état ou ket**, qui est un élément d'un **espace de Hilbert**.

La propriété précédente se généralise au cas où le nombre d'états stationnaires est infini, ce qui correspond à une matrice Hamiltonienne « de taille infinie ». En réalité, dans ce cas, on ne travaille plus avec des matrices, mais directement avec des applications linéaires. Par ailleurs, on ne rentrera pas dans les détails sur la définition d'un espace de Hilbert. Il convient juste de savoir qu'il s'agit d'un espace vectoriel complexe ayant de « bonnes propriétés », notamment il est muni d'un produit scalaire.

Dans notre cas particulier, on a

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_S & 0 \\ 0 & E_A \end{pmatrix}_{(|\varphi_S\rangle, |\varphi_A\rangle)} \quad (3.129)$$

dans la base $(|\varphi_S\rangle, |\varphi_A\rangle)$, avec

$$|\varphi_S\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\varphi_A\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.130)$$

On peut vouloir exprimer cet opérateur Hamiltonien dans une autre base, autre que sa base propre, par exemple la base $(|\varphi_G\rangle, |\varphi_D\rangle)$ des états « gauche » et « droite », avec

$$|\varphi_G\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad |\varphi_D\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.131)$$

voir l'Éq. (3.120). En utilisant les relations de passage des matrices entre bases, on obtient pour l'Hamiltonien

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \mathcal{E} & -\mathcal{A} \\ -\mathcal{A} & \mathcal{E} \end{pmatrix}_{(|\varphi_G\rangle, |\varphi_D\rangle)}. \quad (3.132)$$

Dans ce cas, il faut aussi changer la base dans laquelle on exprime le vecteur d'état, à savoir

$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} a_G(t) \\ a_D(t) \end{pmatrix}_{(|\varphi_G\rangle, |\varphi_D\rangle)}. \quad (3.133)$$

On constate que la matrice \hat{H} n'est plus diagonale car les états gauche et droite ne sont pas des états stationnaires du Hamiltonien. Les termes hors-diagonaux indiquent une probabilité non nulle de passer de l'un des états de la base à l'autre. On retiendra que, dans cette formulation matricielle, **les états stationnaires de l'équation de Schrödinger correspondent aux vecteurs propres de l'opérateur Hamiltonien.**

Dans ce chapitre, nous nous sommes essentiellement concentrés sur une description de la physique quantique en termes de fonctions d'onde. Ce paragraphe a montré qu'on pouvait proposer une formulation équivalente en termes de matrices et de vecteurs d'état. En réalité, la description la plus générale de la physique quantique repose sur l'utilisation de matrices (en fait d'opérateurs linéaires) agissant sur des vecteurs d'état. Cela est très utile pour décrire, par exemple, le spin des particules (notion vue dans le cours de chimie).

4 Aspect corpusculaire du rayonnement

4.1 Quelques expériences qui montrent le caractère corpusculaire de la lumière

4.1.1 La loi du corps noir

Faits expérimentaux

On s'intéresse au **rayonnement d'équilibre thermique**. Pour cela on considère une cavité thermostatée à la température T dont les parois intérieures sont réfléchissantes, de sorte qu'il s'établit un équilibre thermique entre la cavité et le rayonnement. On fait un petit trou dans la cavité de section s négligeable devant la surface totale S de la cavité. Ainsi, quand une onde électromagnétique pénètre dans la cavité, la probabilité (sur les vecteurs de Poynting incidents) qu'elle soit transmise en dehors de la cavité est très faible. Elle va donc subir de multiples réflexions dans la cavité et atteindre un équilibre thermodynamique avec la cavité. Du point de vue de l'extérieur, le petit trou de section s absorbe toute radiation incidente, et se comporte donc comme un **corps noir**.

Ce rayonnement d'équilibre thermique est observé quotidiennement, par exemple via l'éclairage procuré par les étoiles. Son origine peut être comprise d'un point de vue de la mécanique classique. En effet, les particules chargées qui composent l'étoile sont en mouvement erratique, et ont donc un mouvement d'accélération non nulle. Elles vont donc rayonner, c'est-à-dire perdre de l'énergie en émettant une onde électromagnétique. Cependant, nous allons voir qu'une description classique du problème ne permet pas de rendre compte des observations expérimentales, voir la Fig. 4.1.

De nombreuses mesures ont permis de montrer les faits suivants :

- ▶ la densité spectrale d'énergie u_λ est indépendante du corps noir considéré et est une fonction universelle de λ et de la température T ;

On rappelle que la densité spectrale d'énergie est définie telle que l'énergie rayonnée par unité de volume de corps noir dans l'intervalle de longueurs d'onde $[\lambda, \lambda + d\lambda]$ s'écrit $u_\lambda(\lambda, T)d\lambda$. Elle s'exprime le plus souvent en $\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{nm}^{-1}$. Elle est reliée au flux thermique reçu $\phi_\lambda(\lambda, T)$ par la relation $\phi_\lambda = cu_\lambda/(4\pi)$. Le flux thermique s'exprime le plus souvent en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$.

- ▶ la densité spectrale d'énergie présente un maximum pour une longueur d'onde λ_{\max} , qui vérifie la loi du déplacement de Wien $\lambda_{\max}T = 2898 \mu\text{m} \cdot \text{K}$;
- ▶ la densité spectrale peut être modélisée par la loi de Rayleigh et Jeans à grandes longueurs d'onde,

$$u_\lambda(\lambda, T) = \frac{8\pi k_B T}{\lambda^4}, \quad (4.1)$$

et par la loi de Wien à petites longueurs d'onde,

$$u_\lambda(\lambda, T) = A\lambda^{-5}e^{-B/(T\lambda)}, \quad (4.2)$$

où A et B sont des constantes indépendantes du corps noir considéré.

Description classique du problème (TD)

Dans ce paragraphe, nous proposons de décrire le rayonnement d'équilibre thermique dans le four à partir des lois de l'électromagnétisme de Maxwell [19] et de la physique statistique (ensemble canonique) [20]. En particulier, nous allons montrer qu'on peut retrouver l'Éq. (4.1) [2]. Cela est proposé ci-dessous sous forme d'exercice.

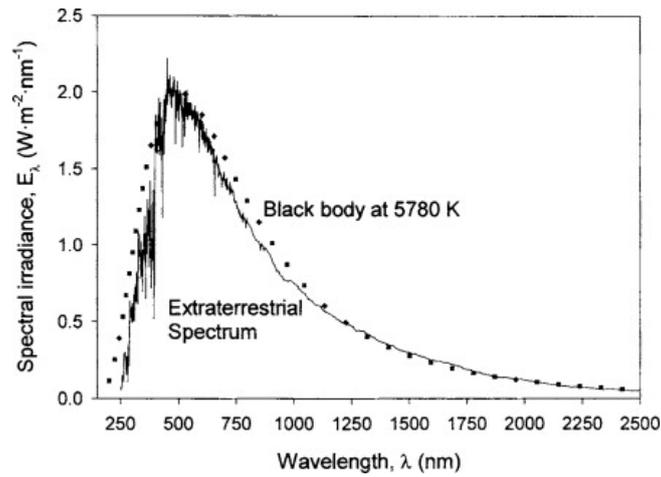


FIGURE 4.1 – Flux surfacique d'énergie reçu de la part du Soleil à la surface de la Terre [18], par unité de longueur d'onde.

On considère une cavité cubique dans le domaine $[0, L]^3$ fermée par des miroirs supposés parfaits, de sorte que le champ électrique peut être considéré comme nul à l'intérieur des miroirs. On introduit un repère orthonormé $(O, \mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ associé aux coordonnées (x, y, z) . On suppose que le milieu entre les deux miroirs correspond à du vide.

1. Justifier que les conditions aux limites vérifiées par le champ électrique sont

$$\begin{cases} E_y(0, y, z, t) = E_y(L, y, z, t) = 0, \\ E_z(0, y, z, t) = E_z(L, y, z, t) = 0, \\ E_x(x, 0, z, t) = E_x(x, L, z, t) = 0, \\ E_z(x, 0, z, t) = E_z(x, L, z, t) = 0, \\ E_x(x, y, 0, t) = E_x(x, y, L, t) = 0, \\ E_y(x, y, 0, t) = E_y(x, y, L, t) = 0. \end{cases} \quad (4.3)$$

2. En utilisant le résultat de la question précédente, et l'équation de Maxwell-Gauss, en déduire qu'on a également les conditions aux limites

$$\begin{cases} \frac{\partial E_x}{\partial x}(0, y, z, t) = \frac{\partial E_x}{\partial x}(L, y, z, t) = 0, \\ \frac{\partial E_y}{\partial y}(x, 0, z, t) = \frac{\partial E_y}{\partial y}(x, L, z, t) = 0, \\ \frac{\partial E_z}{\partial z}(x, y, 0, t) = \frac{\partial E_z}{\partial z}(x, y, L, t) = 0. \end{cases} \quad (4.4)$$

3. Quelle est l'équation vérifiée par le champ électrique dans la cavité ?
4. On cherche une solution pour la composante selon \mathbf{e}_x du champ électrique par séparation des variables, c'est-à-dire $E_x(x, y, z, t) = a(t)f(x)g(y)h(z)$. À partir des résultats des questions précédentes, montrer que

$$E_x(x, y, z, t) = a_{\mathbf{n},x}(t) \cos\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right), \quad (4.5)$$

où \mathbf{n} est une notation abrégée pour le triplet $(n_x, n_y, n_z) \in (\mathbb{N}^*)^3$.

5. On peut répéter la même analyse pour les composantes selon y et z , et par symétrie, on va trouver des expressions analogues en intervertissant les variables x , y et z dans l'expression

précédente. Par ailleurs, l'équation de Maxwell-Gauss assure que les entiers n_x , n_y et n_z sont identiques pour toutes les composantes du champ électrique. On en déduit donc que :

$$\begin{cases} E_x(x, y, z, t) = a_{n,x}(t) \cos\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right), \\ E_y(x, y, z, t) = a_{n,y}(t) \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right), \\ E_z(x, y, z, t) = a_{n,z}(t) \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \cos\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right). \end{cases} \quad (4.6)$$

Montrer finalement que le champ électromagnétique dans le guide d'ondes a la forme suivante :

$$\begin{cases} E_x(x, y, z, t) = \frac{db_{n,x}}{dt}(t) \cos\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right), \\ E_y(x, y, z, t) = \frac{db_{n,y}}{dt}(t) \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right), \\ E_z(x, y, z, t) = \frac{db_{n,z}}{dt}(t) \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \cos\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right), \\ B_x(x, y, z, t) = \frac{\pi}{L} [n_z b_{n,y}(t) - n_y b_{n,z}(t)] \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \cos\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right), \\ B_y(x, y, z, t) = \frac{\pi}{L} [n_x b_{n,z}(t) - n_z b_{n,x}(t)] \cos\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \cos\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right), \\ B_z(x, y, z, t) = \frac{\pi}{L} [n_y b_{n,x}(t) - n_x b_{n,y}(t)] \cos\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right), \end{cases} \quad (4.7)$$

où $b_{n,x}$, $b_{n,y}$ et $b_{n,z}$ sont des fonctions inconnues du temps.

6. On définit le vecteur $\mathbf{b}_n = b_{n,x}\mathbf{e}_x + b_{n,y}\mathbf{e}_y + b_{n,z}\mathbf{e}_z$. En utilisant l'équation de Maxwell-Gauss, montrer que $\mathbf{n} \cdot \mathbf{b}_n = 0$. Par la suite, on écrit

$$\mathbf{b}_n(t) = \sum_{\alpha=1}^2 b_{n,\alpha}(t)\mathbf{e}_{n,\alpha}, \quad (4.8)$$

où les vecteurs $\mathbf{e}_{n,\alpha}$ sont deux vecteurs de norme 1 formant avec \mathbf{n} un trièdre direct. Quelle est la signification physique de ce résultat ?

7. Quelle est la nature de l'onde électromagnétique dans le guide d'ondes ?
8. Rappeler l'expression de la densité d'énergie électromagnétique. En déduire que l'énergie totale instantanée du champ électromagnétique donné par l'Éq. (4.7) se met sous la forme

$$U_n(t) = \frac{\varepsilon_0 L^3}{16} \sum_{\alpha=1}^2 \left\{ \left[\frac{db_{n,\alpha}}{dt}(t) \right]^2 + \left(\frac{\|\mathbf{n}\| \pi c}{L} \right)^2 [b_{n,\alpha}(t)]^2 \right\}. \quad (4.9)$$

9. À partir de l'équation de D'Alembert, donner l'équation vérifiée par $b_{n,\alpha}(t)$ pour $\alpha = 1, 2$. Interpréter alors physiquement l'Éq. (4.9) comme l'énergie de deux oscillateurs harmoniques indépendants de pulsation $\omega_n = \|\mathbf{n}\| \pi c/L$.
10. On utilise maintenant un argument de physique statistique, en supposant le rayonnement d'équilibre thermique. Rappeler le théorème d'équipartition de l'énergie. En déduire que la moyenne thermique de U_n vaut

$$\langle U_n(t) \rangle = 2k_B T, \quad (4.10)$$

où k_B désigne la constante de Boltzmann, et T la température.

11. On introduit $G(\lambda)$ le nombre de modes du champ électromagnétique de longueur d'onde comprise entre λ et $\lambda + d\lambda$. Faire le lien entre la densité spectrale d'énergie u_λ , $G(\lambda)$ en utilisant le résultat de la question précédente.
12. Calculer $G(\lambda)$, en notant que les vecteurs \mathbf{n} se répartissent dans un réseau cubique de pas 1.
13. Retrouver la loi de Rayleigh et Jeans donnée par l'Éq. (4.1).

1. Les conditions aux limites découlent de la continuité de la composante tangentielle du champ électrique sur chacun des miroirs :

$$\begin{cases} E_y(0, y, z, t) = E_y(L, y, z, t) = 0, \\ E_z(0, y, z, t) = E_z(L, y, z, t) = 0, \\ E_x(x, 0, z, t) = E_x(x, L, z, t) = 0, \\ E_z(x, 0, z, t) = E_z(x, L, z, t) = 0, \\ E_x(x, y, 0, t) = E_x(x, y, L, t) = 0, \\ E_y(x, y, 0, t) = E_y(x, y, L, t) = 0. \end{cases} \quad (4.11)$$

2. Par ailleurs, en utilisant l'équation de Maxwell-Gauss, on obtient

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(x, y, z, t) = \frac{\partial E_x}{\partial x}(x, y, z, t) + \frac{\partial E_y}{\partial y}(x, y, z, t) + \frac{\partial E_z}{\partial z}(x, y, z, t) = 0. \quad (4.12)$$

En dérivant alors les deux premières lignes de l'Éq. (4.3) par rapport à y et z respectivement, puis en évaluant l'équation précédente en $x = 0$ ou $x = L$, on trouve finalement que la dérivée partielle de E_x par rapport à x s'annule en $x = 0$ et en $x = L$. En répétant l'analyse pour les deux autres composantes du champ électrique, on dispose des trois conditions aux limites suivantes supplémentaires :

$$\begin{cases} \frac{\partial E_x}{\partial x}(0, y, z, t) = \frac{\partial E_x}{\partial x}(L, y, z, t) = 0, \\ \frac{\partial E_y}{\partial y}(x, 0, z, t) = \frac{\partial E_y}{\partial y}(x, L, z, t) = 0, \\ \frac{\partial E_z}{\partial z}(x, y, 0, t) = \frac{\partial E_z}{\partial z}(x, y, L, t) = 0. \end{cases} \quad (4.13)$$

3. Dans le vide, le champ électrique vérifie l'équation de D'Alembert, qui s'écrit sous la forme

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mathbf{0}, \quad (4.14)$$

où c désigne la célérité de la lumière dans le vide.

4. Pour chaque composante du champ électrique, par exemple la composante x , on cherche la solution de l'équation précédente par séparation des variables, à savoir $E_x(x, y, z, t) = a(t)f(x)g(y)h(z)$. On obtient alors en réinjectant puis en divisant par E_x ,

$$\frac{1}{f(x)} \frac{d^2 f}{dx^2}(x) + \frac{1}{g(y)} \frac{d^2 g}{dy^2}(y) + \frac{1}{h(z)} \frac{d^2 h}{dz^2}(z) = \frac{1}{c^2 a(t)} \frac{d^2 a}{dt^2}(t). \quad (4.15)$$

Cela impose alors que chacun des termes intervenant dans l'équation précédente est constant, par exemple pour $g(y)$, on trouve

$$\frac{1}{g(y)} \frac{d^2 g}{dy^2}(y) = -k^2, \quad (4.16)$$

où k^2 est une constante réelle positive ou négative (correspondant à k réel ou imaginaire pur respectivement). L'Éq. (4.3) impose alors que $g(0) = g(L) = 0$. On en déduit donc que k est forcément réel et que

$$g(y) \propto \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right), \quad (4.17)$$

où $n_y \in \mathbb{N}^*$. La conclusion est identique pour $h(z)$, et son expression fait intervenir un nombre entier $n_z \in \mathbb{N}^*$. En ce qui concerne $f(x)$, elle vérifie également une équation de la forme de l'Éq. (4.16), mais les conditions aux limites sont cette fois-ci $df/dx(0) = df/dx(L) = 0$, ce qui permet d'aboutir à

$$f(x) \propto \cos\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right), \quad (4.18)$$

où $n_x \in \mathbb{N}^*$. Finalement, on trouve pour le champ électrique selon \mathbf{e}_x :

$$E_x(x, y, z, t) = a_{n,x}(t) \cos\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right), \quad (4.19)$$

où $\mathbf{n} = n_x \mathbf{e}_x + n_y \mathbf{e}_y + n_z \mathbf{e}_z$.

5. Les composantes du champ magnétique sont alors déduites de celles du champ électrique à partir de l'équation de Maxwell-Faraday

$$\nabla \wedge \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (4.20)$$

soit par exemple pour la composante selon \mathbf{e}_x :

$$\begin{aligned} \frac{\partial B_x}{\partial t}(x, y, z, t) &= \frac{\partial E_y}{\partial z}(x, y, z, t) - \frac{\partial E_z}{\partial y}(x, y, z, t) \\ &= \frac{\pi}{L} [n_z a_{\mathbf{n},y}(t) - n_y a_{\mathbf{n},z}(t)] \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \cos\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right), \end{aligned} \quad (4.21)$$

ou encore en intégrant par rapport au temps, en supposant l'absence de champ magnétique stationnaire (cette hypothèse permet de prendre la constante d'intégration nulle), et en introduisant les fonctions $b_{\mathbf{n},x}$, $b_{\mathbf{n},y}$, $b_{\mathbf{n},z}$ des primitives respectives de $a_{\mathbf{n},x}$, $a_{\mathbf{n},y}$ et $a_{\mathbf{n},z}$,

$$B_x(x, y, z, t) = \frac{\pi}{L} [n_z b_{\mathbf{n},y}(t) - n_y b_{\mathbf{n},z}(t)] \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \cos\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right). \quad (4.22)$$

On peut procéder de façon identique pour les autres composantes du champ magnétique. On peut donc résumer l'expression des champs électrique et magnétique en fonction de \mathbf{n} et des fonctions $b_{\mathbf{n},x}(t)$, $b_{\mathbf{n},y}(t)$ et $b_{\mathbf{n},z}(t)$ du temps :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_x(x, y, z, t) = \frac{db_{\mathbf{n},x}}{dt}(t) \cos\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right), \\ E_y(x, y, z, t) = \frac{db_{\mathbf{n},y}}{dt}(t) \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right), \\ E_z(x, y, z, t) = \frac{db_{\mathbf{n},z}}{dt}(t) \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \cos\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right), \\ B_x(x, y, z, t) = \frac{\pi}{L} [n_z b_{\mathbf{n},y}(t) - n_y b_{\mathbf{n},z}(t)] \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \cos\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right), \\ B_y(x, y, z, t) = \frac{\pi}{L} [n_x b_{\mathbf{n},z}(t) - n_z b_{\mathbf{n},x}(t)] \cos\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \cos\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right), \\ B_z(x, y, z, t) = \frac{\pi}{L} [n_y b_{\mathbf{n},x}(t) - n_x b_{\mathbf{n},y}(t)] \cos\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right). \end{array} \right. \quad (4.23)$$

6. L'équation de Maxwell-Gauss impose que

$$n_x b_{\mathbf{n},x} + n_y b_{\mathbf{n},y} + n_z b_{\mathbf{n},z} = 0 \iff \mathbf{n} \cdot \mathbf{b}_{\mathbf{n}} = 0, \quad (4.24)$$

où $\mathbf{b}_{\mathbf{n}}$ est le triplet $(b_{\mathbf{n},x}, b_{\mathbf{n},y}, b_{\mathbf{n},z})$. Le vecteur $\mathbf{b}_{\mathbf{n}}$ est donc orthogonal au vecteur \mathbf{n} et se décompose donc sur les deux directions perpendiculaires à \mathbf{n} , soit

$$\mathbf{b}_{\mathbf{n}}(t) = \sum_{\alpha=1}^2 b_{\mathbf{n},\alpha}(t) \mathbf{e}_{\mathbf{n},\alpha}, \quad (4.25)$$

où les vecteurs $\mathbf{e}_{\mathbf{n},\alpha}$ sont deux vecteurs de norme 1 formant avec \mathbf{n} un trièdre direct. Cela indique qu'il n'y a que deux polarisations possibles pour le champ électromagnétique, qui correspondent aux polarisations transverses.

7. On remarquera que la solution des équations de Maxwell est donc une **onde stationnaire** indexée par le vecteur \mathbf{n} , appelée **mode propre** de ce guide d'ondes tridimensionnel. Les ondes électromagnétiques dans la cavité ont alors une **pulsation (ou vecteur d'onde) quantifiée, qui résulte du confinement de l'onde par les miroirs**. C'est une propriété que nous avons déjà vu quand nous avons étudié l'aspect ondulatoire de la matière.
8. L'énergie instantanée du mode propre \mathbf{n} peut se calculer à partir de la densité d'énergie électromagnétique,

$$U_{\mathbf{n}}(t) = \frac{\varepsilon_0}{2} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz [\mathbf{E}^2(x, y, z, t) + c^2 \mathbf{B}^2(x, y, z, t)], \quad (4.26)$$

où nous avons utilisé la relation $\mu_0 \varepsilon_0 c^2 = 1$ avec μ_0 la perméabilité magnétique du vide, et ε_0 la

permissivité diélectrique du vide. Après intégration, on trouve :

$$\begin{aligned}
 U_{\mathbf{n}}(t) &= \frac{\varepsilon_0 L^3}{16} \left\{ \left[\frac{db_{\mathbf{n},x}(t)}{dt} \right]^2 + \left[\frac{db_{\mathbf{n},y}(t)}{dt} \right]^2 + \left[\frac{db_{\mathbf{n},z}(t)}{dt} \right]^2 + \frac{\pi^2 c^2}{L^2} [n_z b_{\mathbf{n},y}(t) - n_y b_{\mathbf{n},z}(t)]^2 \right. \\
 &\quad \left. + [n_x b_{\mathbf{n},z}(t) - n_z b_{\mathbf{n},x}(t)]^2 + [n_y b_{\mathbf{n},x}(t) - n_x b_{\mathbf{n},y}(t)]^2 \right\}, \\
 &= \frac{\varepsilon_0 L^3}{16} \left\{ \left[\frac{d\mathbf{b}_{\mathbf{n}}}{dt}(t) \right]^2 + \frac{\pi^2 c^2}{L^2} [\mathbf{n} \wedge \mathbf{b}_{\mathbf{n}}(t)]^2 \right\}, \\
 &= \frac{\varepsilon_0 L^3}{16} \left\{ \left[\frac{d\mathbf{b}_{\mathbf{n}}}{dt}(t) \right]^2 + \left(\frac{\|\mathbf{n}\| \pi c}{L} \right)^2 [\mathbf{b}_{\mathbf{n}}(t)]^2 \right\}, \\
 &= \frac{\varepsilon_0 L^3}{16} \sum_{\alpha=1}^2 \left\{ \left[\frac{db_{\mathbf{n},\alpha}(t)}{dt} \right]^2 + \left(\frac{\|\mathbf{n}\| \pi c}{L} \right)^2 [b_{\mathbf{n},\alpha}(t)]^2 \right\},
 \end{aligned} \tag{4.27}$$

où nous avons utilisé le fait que \mathbf{n} et $\mathbf{b}_{\mathbf{n}}$ sont orthogonaux.

9. Pour aller plus loin dans l'expression de l'énergie, il faut déterminer les fonctions temporelles. Pour cela, on utilise l'équation de D'Alembert vérifiée par le champ magnétique

$$\Delta \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = \mathbf{0} \implies \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} + \omega_{\mathbf{n}}^2 \mathbf{B} = \mathbf{0}, \tag{4.28}$$

avec $\omega_{\mathbf{n}} = \|\mathbf{n}\| \pi c / L$. On notera ensuite que

$$\mathbf{b} \wedge \mathbf{n} = \begin{pmatrix} b_{\mathbf{n},x} \\ b_{\mathbf{n},y} \\ b_{\mathbf{n},z} \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_z b_{\mathbf{n},y} - n_y b_{\mathbf{n},z} \\ n_x b_{\mathbf{n},z} - n_z b_{\mathbf{n},x} \\ n_y b_{\mathbf{n},x} - n_x b_{\mathbf{n},y} \end{pmatrix}, \tag{4.29}$$

ce qui coïncide avec les préfacteurs des fonctions trigonométriques dans l'expression du champ magnétique de l'Éq. (4.7). On en déduit donc que

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} (\mathbf{b} \wedge \mathbf{n}) + \omega_{\mathbf{n}}^2 (\mathbf{b} \wedge \mathbf{n}) = \mathbf{0}, \tag{4.30}$$

puis en projetant sur les vecteurs \mathbf{e}_{α} (pour $\alpha = 1, 2$), que

$$\frac{d^2 b_{\mathbf{n},\alpha}(t)}{dt^2} + \omega_{\mathbf{n}}^2 b_{\mathbf{n},\alpha}(t) = 0. \tag{4.31}$$

On en déduit donc que l'énergie du mode \mathbf{n} est la somme des énergies de deux oscillateurs harmoniques indépendants de même pulsation propre $\omega_{\mathbf{n}}$.

10. On utilise maintenant un argument de physique statistique, car on a supposé le rayonnement d'équilibre thermique. Le théorème d'équipartition de l'énergie [12, 20] indique que la valeur moyenne temporelle (sous hypothèse ergodique) de tout degré de liberté quadratique participant à l'énergie est égale à $k_B T / 2$. Ici, il y a deux degrés de liberté quadratiques par polarisation (champs électrique et magnétique), soit pour la valeur moyenne de l'énergie du mode \mathbf{n} :

$$\langle U_{\mathbf{n}}(t) \rangle = 2k_B T. \tag{4.32}$$

11. À partir de la valeur moyenne de l'énergie d'un seul mode, on peut maintenant calculer la densité spectrale d'énergie en sommant sur tous les modes, soit

$$u_{\lambda}(\lambda, T) = G(\lambda) \frac{\langle U_{\mathbf{n}}(t) \rangle}{L^3} = \frac{2k_B T}{L^3} G(\lambda), \tag{4.33}$$

où $G(\lambda)$ désigne le nombre de modes par unité de longueur d'onde.

12. Les vecteurs \mathbf{n} se répartissent dans un réseau cubique de pas 1, et pour un volume mésoscopique $d\mathbf{n}$, le nombre de vecteurs est

$$G(\mathbf{n}) d\mathbf{n} = d\mathbf{n}. \tag{4.34}$$

On en déduit alors le nombre de vecteurs de norme égale à n :

$$G(n)dn = G(\mathbf{n})d\mathbf{n} = d\mathbf{n}, \quad (4.35)$$

ou encore en utilisant le fait que $d\mathbf{n} = (\pi/2)n^2dn$ (correspondant à un huitième du volume de la boule de rayon n) :

$$G(n)dn = \frac{\pi}{2}n^2dn. \quad (4.36)$$

On en déduit alors le nombre de modes à une longueur d'onde λ à $d\lambda$ près :

$$G(\lambda)d\lambda = \frac{\pi}{2}n^2dn, \quad (4.37)$$

soit en utilisant la relation $\lambda = 2\pi c/(n\pi c/L) = 2L/n$:

$$G(\lambda) = \frac{\pi}{4L}n^4 = \frac{4\pi L^3}{\lambda^4}. \quad (4.38)$$

On retrouve alors la loi de Rayleigh et Jeans pour u_λ , voir l'Éq. (4.1).

Catastrophe ultraviolette

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré qu'une théorie purement classique reposant sur une approche classique du rayonnement électromagnétique et sur des arguments de physique statistique permet de décrire le comportement à grandes longueurs d'onde¹ de la densité spectrale d'énergie. Cependant, son accord avec les données expérimentales est très mauvais quand λ diminue, d'où la loi empirique introduite par Wien [voir l'Éq. (4.2)]. Par ailleurs, un défaut majeur de la description classique est qu'elle prédit une énergie volumique totale infinie quand on intègre sur tout le spectre, ce qui est impossible. En effet, on a l'expression suivante pour l'énergie volumique :

$$u(T) = \int_0^{+\infty} d\lambda u_\lambda(\lambda, T) = 8\pi k_B T \int_0^{+\infty} \frac{d\lambda}{\lambda^4} = +\infty, \quad (4.39)$$

cette intégrale divergeant en $\lambda \rightarrow 0$. On parle de « catastrophe ultraviolette ».

En réalité, l'erreur dans le raisonnement de Rayleigh et Jeans vient de l'hypothèse de décrire le champ électromagnétique comme des oscillateurs classiques, autrement dit que l'énergie du champ électromagnétique peut prendre un continuum de valeurs. Planck résoudra le problème en supposant que les oscillateurs harmoniques indépendants qui décrivent le champ électromagnétique dans la cavité ne peuvent avoir qu'un nombre discret d'énergies, et que cette énergie est **un multiple entier d'un quantum d'énergie proportionnel à la pulsation de l'onde électromagnétique** (seule grandeur physique caractérisant l'oscillateur) :

$$U_n(m) = m \frac{h}{2\pi} \omega_n = m\hbar\omega_n \quad (m \in \mathbb{N}). \quad (4.40)$$

Autrement dit, Planck suppose que la lumière est constituée de grains de lumière, que Lewis appellera **photons** en 1926, chaque mode ne pouvant contenir qu'un nombre entier m de photons. Planck introduit alors une constante auxiliaire h , qui depuis porte le nom de constante de Planck, et est une constante fondamentale de la physique.

On peut alors montrer qu'on retrouve bien la loi de Planck du rayonnement thermique, à savoir que

$$u_\lambda(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \times \frac{1}{e^{hc/(k_B T \lambda)} - 1}. \quad (4.41)$$

Cela est proposé ci-dessous, sous forme d'exercice. Il est préférable d'avoir traité l'exercice précédent, mais cela n'est pas nécessaire. Dans tous les cas, on s'y référera pour les notations.

1. Le fait qu'une théorie classique modélise bien les données expérimentales à grandes longueurs d'onde (basses fréquences) suggère que les effets quantiques ne sont visibles que pour les rayonnement plus énergétiques. Cela est normal, car à basse énergie, l'énergie thermique permet d'accéder à une multitude d'états excités, et la description classique est alors raisonnable (le système ne « voit pas » ses niveaux d'énergie).

1. Donner la probabilité $p_{\mathbf{n},m}$ que le mode caractérisé par le vecteur \mathbf{n} présente m photons dans l'ensemble canonique. On notera $Z_{\mathbf{n}}$ la constante de normalisation (fonction de partition).
2. Donner l'expression de la moyenne thermique de $U_{\mathbf{n}}$ en fonction des $p_{\mathbf{n},m}$. Justifier qu'elle se met sous la forme

$$\langle U_{\mathbf{n}}(t) \rangle = 2\hbar\omega_{\mathbf{n}} \frac{\sum_{m=0}^{+\infty} m e^{-m\beta\hbar\omega_{\mathbf{n}}}}{\sum_{m=0}^{+\infty} e^{-m\beta\hbar\omega_{\mathbf{n}}}}. \quad (4.42)$$

3. En déduire que

$$\langle U_{\mathbf{n}}(t) \rangle = \frac{2\hbar\omega_{\mathbf{n}}}{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{n}}} - 1}. \quad (4.43)$$

4. Reprendre le résultat des trois questions de l'exercice précédent, et retrouver l'Éq. (4.41).

1. On commence par exprimer la probabilité $p_{\mathbf{n},m}$ que le mode caractérisé par le vecteur \mathbf{n} présente m photons dans l'ensemble canonique. Cette dernière correspond au poids de Boltzmann,

$$p_{\mathbf{n},m} = \frac{1}{Z} e^{-U_{\mathbf{n}}(m)/(k_{\text{B}}T)} = \frac{e^{-m\beta\hbar\omega_{\mathbf{n}}}}{Z}, \quad (4.44)$$

avec $\beta = 1/(k_{\text{B}}T)$, et où Z est une constante de normalisation (appelée fonction de partition), telle que la somme des probabilités soit égale à 1. Son expression est donc

$$Z = \frac{1}{\sum_{m=0}^{+\infty} e^{-m\beta\hbar\omega_{\mathbf{n}}}}. \quad (4.45)$$

2. On peut maintenant calculer l'énergie moyenne d'un mode (où le facteur 2 devant la somme vient du fait qu'on a deux polarisations par mode) :

$$\langle U_{\mathbf{n}}(t) \rangle = 2 \sum_{m=0}^{+\infty} U_{\mathbf{n}}(m) p_{\mathbf{n},m} = 2\hbar\omega_{\mathbf{n}} \frac{\sum_{m=0}^{+\infty} m e^{-m\beta\hbar\omega_{\mathbf{n}}}}{\sum_{m=0}^{+\infty} e^{-m\beta\hbar\omega_{\mathbf{n}}}}. \quad (4.46)$$

3. Il faut maintenant calculer la somme précédente. Pour cela, on note que

$$\langle U_{\mathbf{n}}(t) \rangle = 2\hbar\omega_{\mathbf{n}} \frac{1}{\sum_{m=0}^{+\infty} e^{-m\beta\hbar\omega_{\mathbf{n}}}} \frac{\partial}{\partial t} \left(- \sum_{m=0}^{+\infty} e^{-mt} \right) \Big|_{t=\beta\hbar\omega} = 2\hbar\omega_{\mathbf{n}} \frac{\partial}{\partial t} \left(- \ln \sum_{m=0}^{+\infty} e^{-mt} \right) \Big|_{t=\beta\hbar\omega}, \quad (4.47)$$

soit en calculant la somme puis en dérivant :

$$\begin{aligned} \langle U_{\mathbf{n}}(t) \rangle &= 2\hbar\omega_{\mathbf{n}} \frac{\partial}{\partial t} \left(- \ln \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{n}}}} \right] \right) \Big|_{t=\beta\hbar\omega} = 2\hbar\omega_{\mathbf{n}} \frac{\partial}{\partial t} (\ln [1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{n}}}]) \Big|_{t=\beta\hbar\omega}, \\ &= 2\hbar\omega_{\mathbf{n}} \frac{e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{n}}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{n}}}} = \frac{2\hbar\omega_{\mathbf{n}}}{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{n}}} - 1}. \end{aligned} \quad (4.48)$$

4. On peut alors reprendre le résultat des trois dernières questions de l'exercice précédent. On note d'une part que

$$u_{\lambda}(\lambda, T) = G(\lambda) \frac{\langle U_{\mathbf{n}}(t) \rangle}{L^3} = \frac{2}{L^3} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{n}}}{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{n}}} - 1} G(\lambda). \quad (4.49)$$

Le calcul de $G(\lambda)$ est identique à celui fait précédemment, et on obtient $G(\lambda) = 4\pi L^3/\lambda^4$. En utilisant la relation $\omega_{\mathbf{n}} = \|\mathbf{n}\| \pi c/L = 2\pi c/\lambda$, on retrouve bien l'Éq. (4.41).

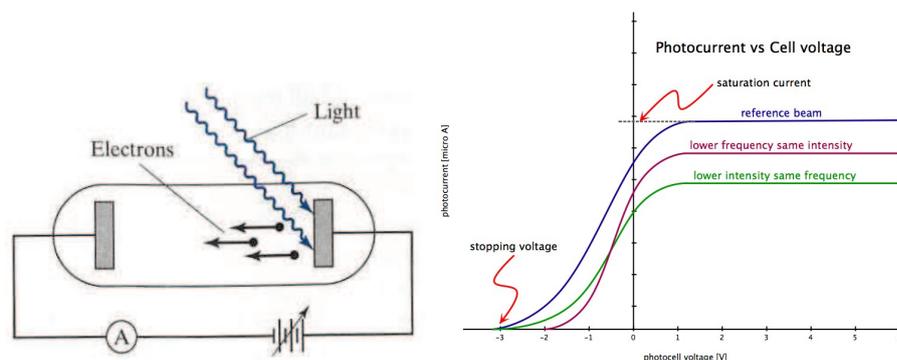


FIGURE 4.2 – Schéma de l'expérience pour observer l'effet photoélectrique. Sur la figure de droite est représenté le courant dans le circuit en fonction du potentiel V pour différentes intensités lumineuses et différentes fréquences de rayonnement incident.

4.1.2 L'effet photoélectrique (1887-1905)

Description de l'expérience

L'effet photoélectrique fut observé pour la première fois par Hertz en 1887, puis étudié par Millikan en 1902. C'est une expérience qu'on peut reproduire en laboratoire d'enseignement à l'aide d'un électroscope (P67.34). On utilise un bâton d'ébonite (P68.9) qu'on frotte avec une peau de chat (P68.13), de sorte qu'il se charge électriquement. On applique alors le bâton contre l'électroscope, les deux aiguilles qui le composent sont chargées par contact, et se repoussent par répulsion électrostatique. On éclaire alors le dispositif avec une lampe à vapeur de mercure (P1.4). On peut réaliser l'expérience (i) lorsqu'on met une plaque de verre entre l'électroscope et la lampe et (ii) en l'absence de plaque de verre. Dans le premier cas, rien ne se passe, tandis que dans le second cas, les aiguilles se rapprochent, indiquant que l'électroscope se décharge. Comme on est en circuit ouvert (l'électroscope n'est pas relié électriquement à un circuit), cela impose que des électrons ont été arrachés par le rayonnement à la matière.

Pour l'expérience qualitative, on utilise une lampe à vapeur de mercure, car celle-ci émet dans l'ultraviolet, qui est suffisamment énergétique pour arracher des électrons. L'effet de la plaque de verre est d'absorber en grande partie le rayonnement ultraviolet. L'expérience ne fonctionne pas avec la lumière visible, pas assez énergétique pour arracher des électrons.

L'expérience de Millikan est un peu plus sophistiquée que le dispositif d'enseignement, et est schématisée Fig. 4.2. Une électrode est éclairée par un rayonnement électromagnétique et est soumise à un potentiel nul², tandis qu'une autre électrode lui fait face, et est soumise à un potentiel V . Le système constitué des deux électrodes forme une diode à vide. On fait alors les observations expérimentales suivantes (voir Fig. 4.2) :

1. le courant I qui circule de l'anode à la cathode est nul lorsque la fréquence du rayonnement électromagnétique ν est inférieure à une fréquence caractéristique ν_s qui dépend du matériau constituant la cathode ;
2. pour $\nu > \nu_s$, le courant I varie de façon non linéaire avec la tension V , est nul pour $V < V_0$ (avec $V_0 < 0$ appelée contre-tension), croît pour $V > V_0$ et sature à I_{sat} à grandes valeurs de V ;
3. la contre-tension V_0 dépend de la fréquence ν mais pas de l'intensité lumineuse du rayonnement incident, et $|V_0|$ augmente quand ν augmente.

On lit souvent que le courant électrique à la saturation I_{sat} ne dépend que de l'intensité lumineuse incidente, et pas de la fréquence. C'est faux, comme nous le verrons par la suite.

2. On parle de photocathode car elle émet des électrons sous l'action d'un rayonnement électromagnétique.

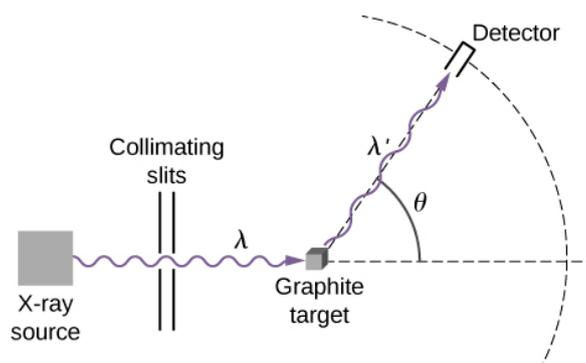


FIGURE 4.3 – Illustration de l'expérience de Compton.

Analyse classique de l'effet photoélectrique

La théorie classique prédit que si on éclaire la cathode avec un rayonnement suffisamment énergétique de sorte à fournir au système l'énergie nécessaire pour arracher un électron au repos, appelé travail d'extraction W_s , alors on devrait observer un courant. De plus, en sortie de la cathode, l'électron présente une énergie cinétique $E_{c,i}$. L'électron extrait étant isolé, son énergie mécanique est conservée, et s'écrit également

$$E_m = E_{c,f} - eV = E_{c,i}. \quad (4.50)$$

On en déduit alors que si $V < -E_{c,i}/e$, alors l'énergie cinétique de l'électron est négative sur l'anode. Autrement dit, l'électron n'est pas capable d'atteindre l'anode dans ce cas. À l'inverse, si V est suffisamment grand, l'électron est suffisamment stabilisé sur l'anode et n'est pas bloqué dans sa traversée du tube à vide. Le courant ne devrait alors plus dépendre de V .

Ainsi, la saturation du courant et l'existence d'une contre-tension sont cohérentes avec la théorie classique. Néanmoins, la physique classique indique que la contre-tension devrait dépendre de l'intensité lumineuse incidente, et non pas de la fréquence du rayonnement incident.

Interprétation quantique

C'est Einstein qui donne une explication de l'effet photoélectrique en 1905, en utilisant la notion de quantum de rayonnement introduit dans la section précédente, comme nous le verrons par la suite.

On termine par mentionner deux limitations de l'expérience de Millikan. En premier lieu, l'effet photoélectrique permet d'illustrer la quantification de l'énergie du rayonnement. Cependant, elle ne montre pas l'existence du photon, en tant que « particule de lumière ». En second lieu, une autre interprétation de l'effet photoélectrique est possible, en utilisant une description ondulatoire de la matière, et en supposant que ce sont les électrons qui ont des niveaux d'énergie quantifiés [21]. Nous verrons par la suite une expérience qui prouve l'existence du photon en tant que « particule de lumière ».

4.1.3 La diffusion Compton (1922)

Présentation de l'expérience

La diffusion Compton a été étudiée pour la première fois en 1922. Elle consiste à étudier la diffusion d'une onde électromagnétique incidente de longueur d'onde λ par une cible de carbone initialement au repos, voir Fig. 4.3. Compton fait alors les observations suivantes :

- ▶ si le rayonnement incident est de fréquence suffisamment élevée, on observe deux raies dans le rayonnement diffusé par la cible de carbone, (i) une composante dite élastique à la même fréquence ν ou longueur d'onde λ et (ii) une seconde composante dite inélastique de longueur d'onde $\lambda' > \lambda$, correspondant à une fréquence $\nu' < \nu$ inférieure ;

- la différence de longueur d'onde $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$ entre les composantes inélastique et élastique dépend de l'angle de diffusion θ et s'écrit sous la forme

$$\Delta\lambda \propto \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (4.51)$$

où la constante de proportionnalité ne dépend pas du rayonnement incident ou de la cible diffusante.

Interprétation

Classiquement, l'onde incidente vient exciter les électrons présents dans la matière et leur confère un mouvement périodique. Les électrons vont donc émettre un rayonnement d'accélération et réémettre une onde électromagnétique. Les lois de la mécanique et de l'électromagnétisme étant linéaires, l'onde diffusée devrait être de même longueur d'onde que l'onde incidente, indépendamment de l'angle de diffusion.

En réalité, on peut interpréter cette expérience en ayant une description corpusculaire de la lumière, c'est-à-dire en utilisant le concept de photons, et en décrivant la collision entre les photons du rayonnement incident et les électrons présents dans le milieu diffusant. Un calcul de relativité restreinte³ [22] montre alors que

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{mc} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (4.52)$$

où m désigne la masse de l'électron, en accord total avec les constatations expérimentales de Compton⁴. Un ordre de grandeur du décalage en longueur d'onde est $\Delta\lambda \simeq 4,8$ pm pour un angle de $\theta = \pi$. Pour que ce décalage soit repérable, il faut donc une longueur d'onde $\lambda \simeq \Delta\lambda$, correspondant au domaine des rayons X.

Tout comme l'effet photoélectrique, on indique que la diffusion Compton peut être comprise par une description totalement classique du rayonnement, mais en utilisant la quantification des niveaux d'énergie de l'électron [23]. Ce sont les expériences à photons uniques, décrites dans le paragraphe suivant, qui ont permis de montrer véritablement l'existence du photon.

4.1.4 Les expériences à photons uniques (1977)

Caractère insécable du photon

La première expérience à photons uniques a été réalisée par Kimble, Dagenais et Mandel en 1977 [26] comme schématisée sur la Fig. 4.4. Elle consiste à éclairer une lame semi-réfléchissante par **une source de photons uniques** puis à détecter le rayonnement en sortie des deux bras par deux photodétecteurs. On obtient donc *in fine* deux signaux temporels $I_1(t)$ et $I_2(t)$ correspondant aux intensités sur chacun des deux détecteurs. Chacun de ces deux signaux a la forme d'une succession d'impulsions, chacune d'entre-elles étant associée à l'arrivée d'un photon sur le détecteur. L'expérience montre alors que les signaux $I_1(t)$ et $I_2(t)$ sont anti-corrélés, autrement dit les impulsions sur les deux signaux $I_1(t)$ et $I_2(t)$ ne coïncident pas. Cette expérience montre alors le caractère insécable du photon, qui permet d'affirmer qu'il est passé d'un côté ou de l'autre de la lame semi-réfléchissante. Cette expérience montre donc l'existence d'une « particule de lumière ».

Une source de photons uniques correspond à une entité (atome ou molécule) présentant deux niveaux énergétiques et capable de transiter entre ces niveaux (voir la fin du chapitre précédent et le chapitre suivant). On vient alors exciter l'entité avec un laser pulsé à la longueur d'onde moyenne associée à la transition de l'entité, cette dernière transitant de son état fondamental à l'état excité. L'état excité ayant une durée de vie finie, le système finit par retomber dans son état fondamental en émettant un unique photon dont la longueur d'onde correspond à celle de la transition [27].

3. Le photon est une particule de masse nulle dont la description nécessite nécessairement une approche relativiste.

4. Le préfacteur $h/(mc)$ est parfois appelé la longueur d'onde de Compton.

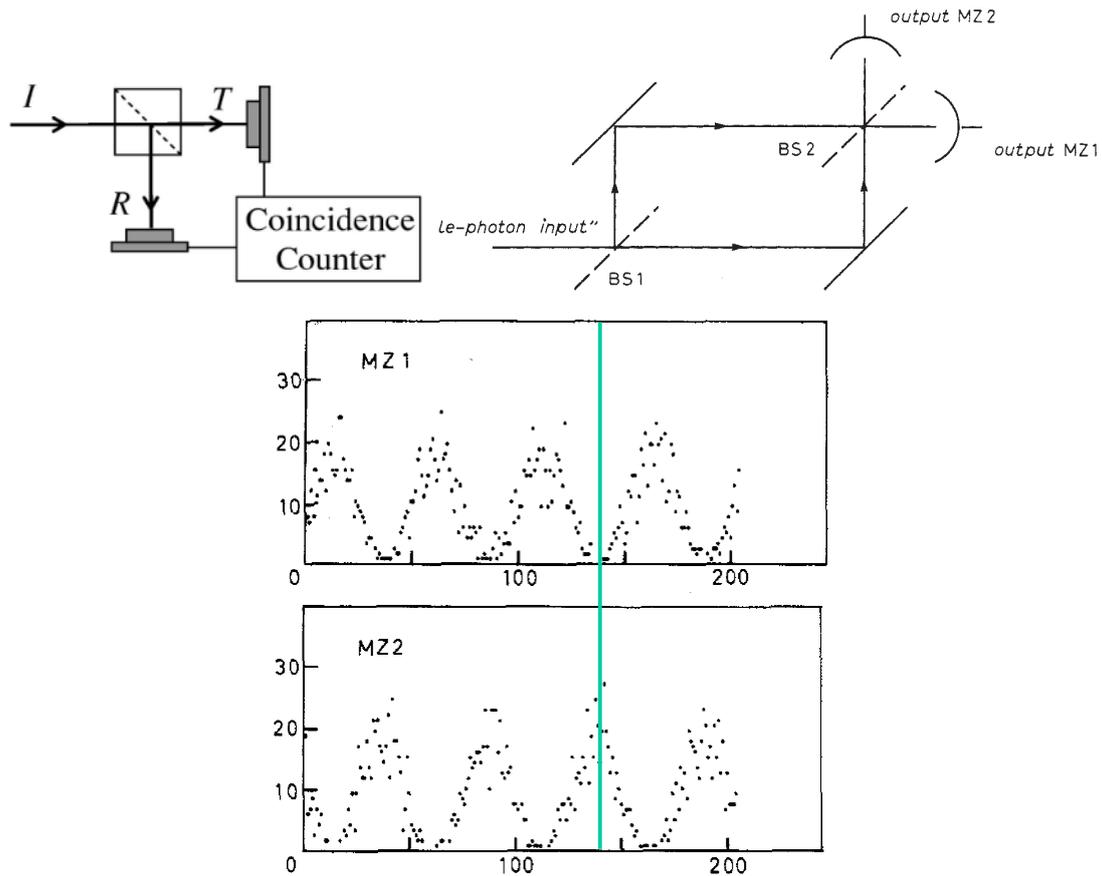


FIGURE 4.4 – Illustration de l’expérience à photons uniques de Kimble, Dagenais et Mandel [24] à gauche, et de celle de Grangier, Roger et Aspect à droite [25]. Dessous est représentée l’évolution de l’intensité électrique en sortie des deux détecteurs en fonction de la différence de marche δ entre les deux bras de l’interféromètre de Mach-Zehnder dans l’expérience de Grangier, Roger et Aspect.

Cette expérience a été par la suite refaite plus élégamment par Grangier, Roger, et Aspect en 1986 [25]. Par la suite, les mêmes auteurs ont utilisé une source de photons uniques (utilisée pour montrer la nature corpusculaire de la lumière) pour éclairer un dispositif dans un interféromètre de Mach-Zehnder qui permet de contrôler la différence de marche δ entre les intensités lumineuses au niveau des deux détecteurs, voir Fig. 4.4. Dans la description corpusculaire, le photon passe par l’un des côtés de la première séparatrice (BS1), puis par l’un des côtés de la seconde séparatrice (BS2). On devrait donc observer des impulsions aux bornes des deux détecteurs (PM1 et PM2) là encore, et aucune dépendance en δ . Le résultat de leur expérience est représenté Fig. 4.4 et contredit la description corpusculaire du photon. En effet, on observe une modulation des signaux par la différence de marche, correspondant à un phénomène d’interférences. De plus, les deux signaux $I_1(\delta)$ et $I_2(\delta)$ sont en opposition de phase.

En réalité, comme mentionné précédemment, on retrouve ici un phénomène d’interférences, autrement dit la lumière peut être décrite de façon ondulatoire, bien qu’une source de photons uniques soit utilisée. En effet, d’un point de vue classique, le rayonnement électromagnétique incident d’intensité I_0 est séparé équitablement par la première séparatrice, de sorte que l’intensité dans chaque bras doit être égale à $I_0/2$. De plus, la réflexion induisant un déphasage de π quand elle se produit sur un milieu d’indice supérieur que celui du milieu dont vient l’onde incidente⁵ (c’est le cas ici lorsque l’onde venant de l’air se réfléchit sur le miroir de la séparatrice qui recouvre la face supérieure de la lame de verre),

5. Cette propriété résulte de l’expression des coefficients de Fresnel de réflexion et de transmission en amplitude à une interface [19].

l'amplitude de vibration lumineuse dans le bras supérieur acquiert un déphasage de π par rapport à celle parcourant le bras inférieur. Autrement dit, les amplitudes complexes des vibrations lumineuses sont

$$\begin{cases} u_{\text{sup}} = -\sqrt{\frac{I_0}{2}}, \\ u_{\text{inf}} = \sqrt{\frac{I_0}{2}}, \end{cases} \quad (4.53)$$

pour les bras supérieur et inférieur respectivement. Par la suite, les ondes traversent le dispositif interférentiel et acquièrent un retard $\tau = \delta/c$ l'une par rapport à l'autre. Au niveau de la seconde séparatrice, les amplitudes complexes des vibrations lumineuses s'écrivent

$$\begin{cases} u_{\text{sup}}(\delta) = \sqrt{\frac{I_0}{2}}, \\ u_{\text{inf}}(\delta) = -\sqrt{\frac{I_0}{2}} e^{-i2\pi\delta/\lambda}, \end{cases} \quad (4.54)$$

où nous avons tenu compte du déphasage de π induit par la réflexion sur chacun des miroirs dans les bras de l'interféromètre, et où nous avons noté λ la longueur d'onde de l'onde lumineuse. Sur le premier détecteur, l'onde venant du bras supérieur traverse la séparatrice, tandis que l'autre y fait une réflexion, de sorte que l'amplitude de vibration lumineuse sur le premier détecteur vaut

$$u_1(\delta) = \frac{\sqrt{I_0}}{2} (1 + e^{-i2\pi\delta/\lambda}). \quad (4.55)$$

De la même manière, pour le second détecteur, l'onde venant du bras supérieur est réfléchiée mais ne subit pas de déphasage de π car l'onde se réfléchit dans le verre qui est plus réfringent que l'autre milieu, tandis que l'autre est transmise et on a

$$u_2(\delta) = \frac{\sqrt{I_0}}{2} (1 - e^{-i2\pi\delta/\lambda}). \quad (4.56)$$

En mettant l'amplitude de vibration au carré, on obtient les intensités lumineuses sur chacun des deux détecteurs :

$$\begin{cases} I_1(\delta) = |u_1(\delta)|^2 = \frac{I_0}{4} \left[2 + 2 \cos\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right) \right] = I_0 \cos^2\left(\frac{\pi\delta}{\lambda}\right), \\ I_2(\delta) = |u_2(\delta)|^2 = \frac{I_0}{4} \left[2 - 2 \cos\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right) \right] = I_0 \sin^2\left(\frac{\pi\delta}{\lambda}\right). \end{cases} \quad (4.57)$$

Autrement dit, les variations des deux intensités en fonction de δ sont sinusoïdales, et en opposition de phase, en accord complet avec les observations expérimentales.

Cette expérience montre donc la dualité onde/corpuscule de la lumière, et illustre ces deux propriétés avec un matériel similaire. Dans le premier cas, les deux photodétecteurs permettent de dire par quel côté de la séparatrice sont passés les photons, de sorte qu'on observe le comportement corpusculaire de la lumière. À l'inverse, dans le cas de l'interféromètre de Mach-Zehnder, on ne sait pas le trajet suivi par le photon dans l'interféromètre. Autrement dit, les photons sont délocalisés, et « sont dans les deux bras de l'interféromètre en même temps ». Ils doivent être décrits de manière probabiliste, ou encore avec un formalisme ondulatoire, comme nous l'avons vu dans le chapitre sur la description ondulatoire de la matière.

Interférences photon par photon

Une autre expérience mettant en évidence la dualité onde/corpuscule de la lumière est représentée Fig. 4.5 et consiste à étudier les interférences d'une source de photons uniques à travers un dispositif interférentiel, ici le biprisme de Fresnel. Au début de l'expérience, on observe quelques points isolés correspondant à la détection de photons uniques. Par contre, en augmentant le nombre de photons détectés, on observe la formation progressive des franges d'interférences attendues dans une expérience de physique ondulatoire avec un biprisme de Fresnel. Cette expérience est l'analogie de celle présentée dans le chapitre sur la description ondulatoire des particules.

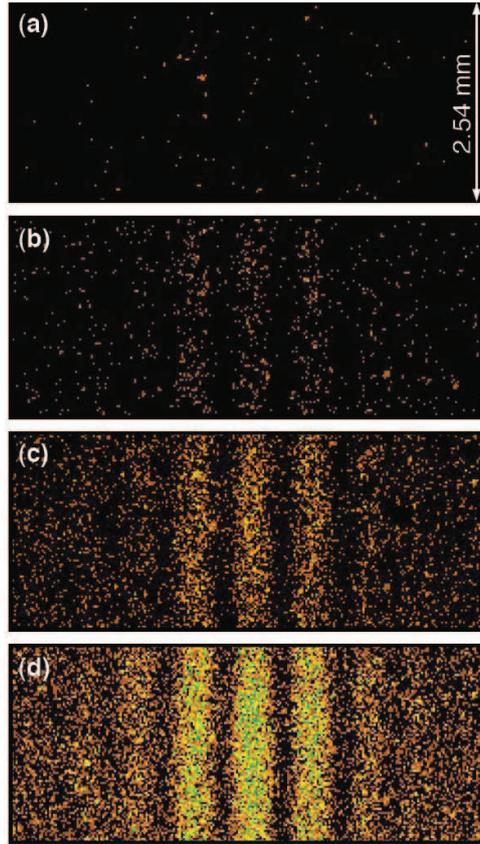


FIGURE 4.5 – Illustration des interférences avec une source de photons uniques éclairant un biprisme de Fresnel. On représente la figure d’interférences obtenue à l’aide d’une caméra CCD pour un nombre croissant de photons [28].

On rappelle que le biprisme de Fresnel est un dispositif interférentiel à division du front d’onde (c’est-à-dire que les interférences sont produites par des rayons différents), schématisé sur la Fig. 4.6. Il est constitué de deux prismes de même angle au sommet $A \ll 1$ accolés à la base. La source ponctuelle S est à une distance d de la face du biprisme. On se place dans les conditions de Gauss, de sorte que d est très grande devant les dimensions du prisme. On considère un rayon issu de S avec un angle α par rapport à l’horizontale. En notant i l’angle d’incidence sur la première face par rapport à la normale, i' l’angle du rayon réfracté par rapport à la normale, i'' l’angle d’incidence sur la seconde face par rapport à la normale, r l’angle du rayon réfracté par rapport à la normale et D l’angle de déviation entre le rayon incident et le rayon réfracté, on trouve les relations suivantes par des considérations géométriques et la loi de Snell-Descartes à chacune des interfaces :

$$\begin{cases} n \sin i = \sin i' \text{ (loi de Snell-Descartes en I),} \\ n \sin i'' = \sin r \text{ (loi de Snell-Descartes en J),} \\ i' + i'' = A \text{ (somme des angles dans le triangle IJK),} \\ D = i + r - A \text{ (angle entre les différents rayons en J),} \end{cases} \quad (4.58)$$

où n désigne l’indice du verre. Dans l’approximation des petits angles, on obtient $D = (n - 1)A$, indépendamment de i . On peut alors montrer, toujours dans l’approximation de Gauss, que tous les rayons réfractés par le prisme supérieur (resp. inférieur) se croisent en un point S_1 (resp. S_2) dans le plan parallèle à la face d’attaque du biprisme contenant S . Par exemple, dans le cas des deux rayons issus du prisme supérieur représentés Fig. 4.6, si on se place dans le repère (O, x, y) dont l’origine est au milieu de la face centrale du biprisme, l’équation du rayon attaquant le prisme en $y = 0$ est simplement $y = -Dx$ (dans l’approximation des petits angles). De la même manière, l’équation de l’autre rayon est $y = \ell + (i - D)x$, où ℓ désigne la demi-hauteur du prisme. L’intersection est alors obtenue pour $x_1 = -\ell/i = -d$ car $i \simeq \tan i = \ell/d$. L’ordonnée correspondante est $y_1 = Dd$. Le point d’intersection (x_1, y_1) est indépendant de la hauteur y à laquelle le rayon attaque le prisme, justifiant que tous les rayons semblent provenir du point S_1 de

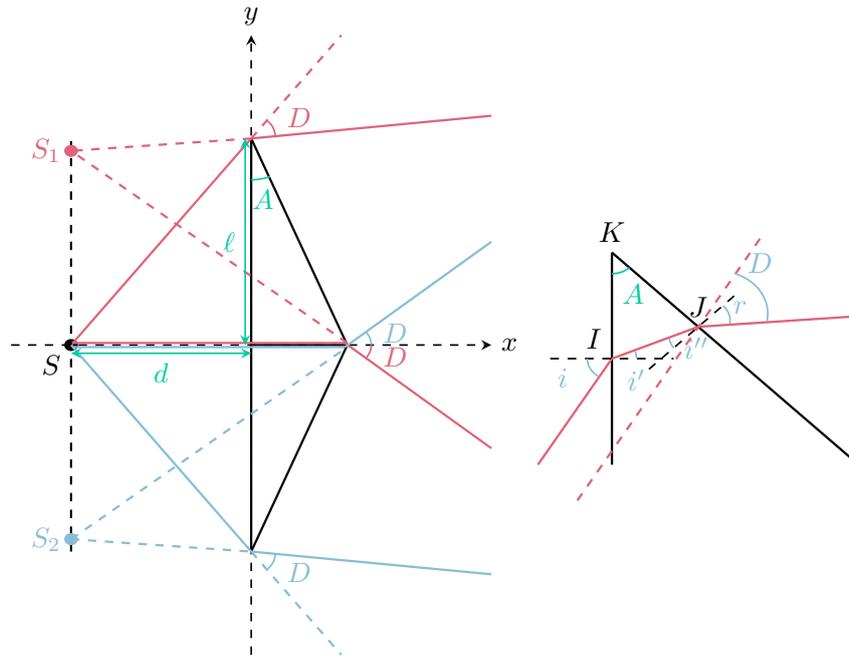


FIGURE 4.6 – Biprisme de Fresnel. Le système se comporte comme la superposition des ondes émises par deux sources secondaires fictives S_1 et S_2 .

coordonnées (x_1, y_1) . Par ailleurs, on remarque $x_1 = -d$, indiquant que le point S_1 est dans le plan passant par S et normal à l'axe optique. Le même raisonnement pour les rayons réfractés par le second prisme conduit à une seconde source secondaire S_2 de coordonnées $(x_2, y_2) = (-d, -Dd)$.

On est alors ramené à un problème analogue à celui des trous d'Young avec une source ponctuelle. Les interférences dans le cas du biprisme sont donc non localisées, et conduisent à des franges rectilignes parallèles à l'arête du biprisme dans un écran placé orthogonalement à l'axe optique. L'interfrange est alors $i = \lambda L/a$ où L désigne la distance entre S et l'écran, λ la longueur d'onde du rayonnement, et $a = 2Dd = 2(n-1)Ad$ la distance entre les deux sources secondaires. Cela est en accord avec les résultats expérimentaux de la Fig. 4.5.

4.2 Notion de photon

4.2.1 Caractéristiques du photon

À partir des expériences présentées précédemment, nous sommes en mesure de définir le photon. La lumière peut être décrite de manière ondulatoire ou de façon corpusculaire, c'est-à-dire composée de « particules de lumière », appelées **photons**.

Propriétés du photon

Les propriétés du photon sont les suivantes :

1. le photon se déplace à la **vitesse de la lumière** dans le vide, fixée ^a à $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$;
2. le photon a une **énergie E proportionnelle à la fréquence ν** du rayonnement qui lui est associée :

$$E = h\nu, \quad (4.59)$$

où h désigne la constante de Planck (relation de Planck-Einstein) ;

3. le photon est une particule quantique dont la **relation de dispersion** est celle des ondes

lumineuses, à savoir

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \iff \omega = \|\mathbf{k}\| c, \quad (4.60)$$

où \mathbf{k} désigne le vecteur d'onde associé à l'onde lumineuse ;

4. la **masse du photon est nulle**, c'est une particule relativiste ;

5. on peut définir une **impulsion \mathbf{p}** au photon de la forme :

$$\mathbf{p} = \frac{E}{c} \mathbf{u} = \frac{h}{\lambda} \mathbf{u} = \hbar \mathbf{k}, \quad (4.61)$$

où \mathbf{u} désigne le vecteur unitaire dirigeant la propagation de la lumière.

a. La vitesse de la lumière dans le vide sert de base pour définir le mètre dans le système international d'unités.

Nous allons commenter chacun des points précédents. Le premier point découle du fait que le photon et l'onde lumineuse ne sont que les deux facettes du même concept physique, et la dualité onde/corpuscule impose alors que la vitesse du photon coïncide avec celle de l'onde associée.

Le second point est un **postulat de la mécanique quantique**, et est identique à la relation de De Broglie-Planck-Einstein pour les états stationnaires de l'équation de Schrödinger. Il permet par exemple d'expliquer la loi du corps noir, ou encore l'effet photoélectrique (voir le paragraphe suivant).

La description quantique du photon est en réalité plus complexe que celle de la matière, et ne repose pas sur l'équation de Schrödinger. En effet, le photon étant de masse nulle, il faut une description quantique et relativiste du photon, qui est l'objet de l'électrodynamique quantique.

Le troisième point est une conséquence de la dualité onde/corpuscule, en effet, le photon doit avoir la même relation de dispersion que l'onde qui lui est associée dans le vide. En particulier, on notera que **la relation de dispersion du photon est différente de celle des particules massives libres** :

$$\omega = \hbar \|\mathbf{k}\| \text{ (photon) versus } \omega = \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m} \text{ (particule massive libre)}. \quad (4.62)$$

En ce qui concerne le quatrième point, il découle directement de l'Éq. (4.61) pour autant qu'on connaisse l'expression relativiste de l'énergie d'une particule massive [22] :

$$E^2 = m^2 c^4 + \mathbf{p}^2 c^2. \quad (4.63)$$

La comparaison de cette équation avec l'Éq. (4.61) indique directement que la masse du photon est nulle, $m = 0$.

Les équations de Maxwell telles que nous les connaissons reposent sur l'hypothèse que la masse du photon est nulle. On peut reformuler l'électromagnétisme dans le cas où $m \neq 0$, ce qui amène à de nouvelles équations de Maxwell [29]. Néanmoins, toutes les expériences qui ont tenté de mettre en évidence la masse non nulle du photon ont pour le moment obtenu une masse en deçà de leur résolution, autrement dit compatible avec une masse nulle.

Enfin, le cinquième point peut se comprendre à partir de la pression de radiation connue en électromagnétisme [30]. En premier lieu, il est évident que, par isotropie, l'impulsion du photon doit être dirigée selon le vecteur \mathbf{u} . De plus, on montre (voir la remarque suivante) que lors de la réflexion d'une onde électromagnétique sur un conducteur parfait (*i.e.*, un miroir), ce dernier subit une force par unité de surface appelée pression de radiation et qui vaut, dans le cas d'une incidence normale

$$P_{\text{em}} = \frac{2I}{c}, \quad (4.64)$$

où I désigne l'intensité du rayonnement incident. Dans un modèle corpusculaire, si on note $\mathbf{p} = p\mathbf{u}$ l'impulsion d'un photon arrivant sur le miroir, la variation d'impulsion du photon lors de la réflexion est

$$\Delta\mathbf{p}_\gamma = -p\mathbf{u} - p\mathbf{u} = -2p\mathbf{u}. \quad (4.65)$$

Cette impulsion perdue par le photon est cédée au miroir, de sorte que sa variation d'impulsion est $\Delta\mathbf{p}_{\text{miroir}} = 2p\mathbf{u}$. Pour connaître la variation d'impulsion du miroir pendant dt , il suffit de multiplier par le nombre de photons arrivant sur le miroir pendant cet intervalle. Ce nombre correspond à l'intensité lumineuse I multipliée par dt et par la surface S du miroir, le tout divisé par l'énergie $h\nu$ d'un seul photon, soit une variation totale d'impulsion du miroir :

$$d\mathbf{p}_{\text{miroir}} = Idt\Delta\mathbf{p}_{\text{miroir}} = \frac{2IS}{h\nu}p\mathbf{u}dt \iff \frac{d\mathbf{p}_{\text{miroir}}}{dt} = \frac{2IS}{h\nu}p\mathbf{u}. \quad (4.66)$$

Par ailleurs, le principe fondamental de la dynamique appliqué au miroir dans le référentiel d'étude supposé galiléen indique que

$$\frac{d\mathbf{p}_{\text{miroir}}}{dt} = P_{\text{em}}S\mathbf{u} = \frac{2IS}{c}\mathbf{u}, \quad (4.67)$$

soit en égalant les deux équations précédentes :

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{E}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (4.68)$$

En particulier, on notera que $\|\mathbf{p}\| = h/\lambda$, une relation qui ressemble à la formule de De Broglie pour une particule libre. On remarquera également qu'on retrouve que la relation de dispersion du photon diffère de celle des particules massives, car la relation entre impulsion et énergie est différente :

$$E = c\|\mathbf{p}\| \text{ (photon) versus } E = \frac{p^2}{2m} \text{ (particule massive)}. \quad (4.69)$$

Dans cette remarque, on explique comment trouver l'expression de la pression de radiation s'exerçant sur un conducteur parfait [30]. On considère un conducteur de conductivité électrique ς suffisamment grande (dans un sens qu'on précisera par la suite) occupant le demi-espace $x > 0$ plongé dans le vide ($x < 0$). Le vecteur unitaire normal sortant à sa surface est donc le vecteur de base $-\mathbf{e}_x$. On considère une onde électromagnétique incidente plane se propageant selon l'axe $+\mathbf{e}_x$:

$$\begin{cases} \mathbf{E}_i(x, t) = E_0 \cos(kx - \omega t)\mathbf{e}_y, \\ \mathbf{B}_i(x, t) = \frac{E_0}{c} \cos(kx - \omega t)\mathbf{e}_z, \end{cases} \quad (4.70)$$

où $k = \omega/c$. Sur le miroir, une partie de l'onde est réfléchiée, tandis que l'autre est transmise. L'onde électromagnétique réfléchiée a une structure d'onde plane se propageant selon $-\mathbf{e}_x$, et s'écrit

$$\begin{cases} \mathbf{E}_r(x, t) = \text{Re} \left\{ \mathbf{E}_0^{(r)} e^{-i(kx + \omega t)} \right\}, \\ \mathbf{B}_r(x, t) = \text{Re} \left\{ -\frac{\mathbf{e}_x \wedge \mathbf{E}_0^{(r)}}{c} e^{-i(kx + \omega t)} \right\}, \end{cases} \quad (4.71)$$

où $\mathbf{E}_0^{(r)}$ est un vecteur dont la composante selon \mathbf{e}_x est nulle, par l'équation de Maxwell-Gauss.

Dans le conducteur, on établit l'équation d'ondes vérifiée par le champ électrique transmis $\mathbf{E}_t(x, t)$ en utilisant les équations de Maxwell, ainsi que la loi d'Ohm $\mathbf{j} = \varsigma\mathbf{E}_t$. On obtient alors dans le cas général :

$$\Delta\mathbf{E}_t + \mu_0\varsigma\frac{\partial\mathbf{E}_t}{\partial t} + \mu_0\varepsilon_0\frac{\partial^2\mathbf{E}_t}{\partial t^2} = -\nabla\left(\frac{\rho}{\varepsilon_0}\right), \quad (4.72)$$

où $\rho(x, t)$ désigne la densité volumique de charges dans le conducteur. En prenant la divergence de l'équation de Maxwell-Ampère, en utilisant l'équation de Maxwell-Gauss, et le fait que la divergence d'un rotationnel est nulle, on trouve que la densité de charges vérifie l'équation suivante dans le conducteur :

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\varsigma}{\varepsilon_0}\rho = 0. \quad (4.73)$$

Autrement dit, la densité volumique de charges relaxe de façon exponentielle vers un état permanent neutre électriquement. Ainsi, si l'onde a une pulsation $\omega \ll \varsigma/\varepsilon_0$ (ce qui correspond à une « grande » conductivité électrique), ce qu'on supposera dans la suite, alors on peut prendre $\rho = 0$ dans le conducteur. Toujours dans l'hypothèse où $\omega \ll \varsigma/\varepsilon_0$, l'équation d'ondes vérifiée par le champ électrique se simplifie en

$$\Delta \mathbf{E}_t + \mu_0 \varsigma \frac{\partial \mathbf{E}_t}{\partial t} = \mathbf{0}. \quad (4.74)$$

L'équation précédente se résout aisément en introduisant l'épaisseur de peau

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \omega \varsigma}}, \quad (4.75)$$

et on obtient

$$\mathbf{E}_t(x, t) = \text{Re} \left\{ \mathbf{E}_0^{(t)} e^{-x/\delta} e^{i(x/\delta - \omega t)} \right\}, \quad (4.76)$$

où $\mathbf{E}_0^{(t)}$ est l'amplitude complexe du champ transmis, un vecteur ne possédant pas de composante selon \mathbf{e}_x en raison de l'équation de Maxwell-Gauss. À partir de l'équation de Maxwell-Faraday, on obtient également l'expression du champ magnétique transmis, à savoir

$$\mathbf{B}_t(x, t) = \text{Re} \left\{ \frac{1+i}{\omega \delta} \mathbf{e}_x \wedge \mathbf{E}_0^{(t)} e^{-x/\delta} e^{i(x/\delta - \omega t)} \right\}. \quad (4.77)$$

En particulier, on observe que le champ électromagnétique pénètre dans le conducteur sur une épaisseur caractéristique δ qui tend vers 0 quand $\varsigma \rightarrow +\infty$ (cas du conducteur parfait). Dans ce dernier cas, le champ électromagnétique est nul dans le volume du conducteur, et varie discontinûment à sa surface.

Pour déterminer les amplitudes des ondes transmise et réfléchie, on utilise les relations de passage à l'interface entre le conducteur et le vide. En l'absence de courants et charges surfaciques (ce qui est le cas ici car on a fait une modélisation réaliste du conducteur), les champs électrique et magnétique sont continus en $x = 0$, ce qui se traduit par :

$$\begin{cases} E_{0y}^{(t)} = E_0 + E_{0y}^{(r)}, \\ E_{0z}^{(t)} = E_{0z}^{(r)}, \\ -\frac{1+i}{\omega \delta} E_{0z}^{(t)} = \frac{E_{0z}^{(r)}}{c}, \\ \frac{1+i}{\omega \delta} E_{0y}^{(t)} = \frac{E_0}{c} - \frac{E_{0y}^{(r)}}{c}. \end{cases} \quad (4.78)$$

Les deuxième et troisième équations imposent alors que $E_{0z}^{(t)} = E_{0z}^{(r)} = 0$, tandis que les deux dernières permettent d'obtenir

$$\begin{cases} E_{0y}^{(t)} = E_0 \frac{2}{1 + (1+i)\frac{c}{\omega \delta}}, \\ E_{0y}^{(r)} = E_0 \frac{1 - (1+i)\frac{c}{\omega \delta}}{1 + (1+i)\frac{c}{\omega \delta}}. \end{cases} \quad (4.79)$$

Or dans le cas où $\omega \ll \varsigma/\varepsilon_0$, on a :

$$\frac{c}{\omega \delta} = \frac{c}{\omega} \sqrt{\frac{\omega \varsigma \mu_0}{2}} = \sqrt{\frac{\varsigma}{2\varepsilon_0 \omega}} \gg 1, \quad (4.80)$$

de sorte que les expressions des amplitudes des champs se simplifient en

$$\begin{cases} E_{0y}^{(t)} = E_0 \frac{\omega \delta}{c} (1-i), \\ E_{0y}^{(r)} = -E_0. \end{cases} \quad (4.81)$$

On peut maintenant synthétiser l'expression des différents champs :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{E}_i(x, t) = E_0 \cos(kx - \omega t) \mathbf{e}_y, \\ c\mathbf{B}_i(x, t) = E_0 \cos(kx - \omega t) \mathbf{e}_z, \\ \mathbf{E}_r(x, t) = -E_0 \cos(kx + \omega t) \mathbf{e}_y, \\ c\mathbf{B}_r(x, t) = E_0 \cos(kx + \omega t) \mathbf{e}_z, \\ \mathbf{E}_t(x, t) = \sqrt{2}E_0(\omega\delta/c)e^{-x/\delta} \cos(x/\delta - \omega t - \pi/4) \mathbf{e}_y, \\ c\mathbf{B}_t(x, t) = 2E_0e^{-x/\delta} \cos(x/\delta - \omega t) \mathbf{e}_z, \end{array} \right. \quad (4.82)$$

où nous avons utilisé que $1 - i = \sqrt{2}e^{-i\pi/4}$.

Pour déterminer l'expression de la force électromagnétique s'exerçant sur le conducteur, on calcule la force de Laplace volumique subie par les courants en son sein :

$$\mathbf{f}(x) = \langle \mathbf{j} \wedge \mathbf{B}_t(x, t) \rangle = 2\sqrt{2}E_0^2 \frac{\zeta\omega\delta}{c^2} e^{-2x/\delta} \langle \cos(x/\delta - \omega t - \pi/4) \cos(x/\delta - \omega t) \rangle = E_0^2 \frac{\zeta\omega\delta}{c^2} e^{-2x/\delta} \mathbf{e}_x, \quad (4.83)$$

où $\langle \cdot \rangle$ désigne la moyenne temporelle. Finalement, la force s'exerçant sur une surface élémentaire de conducteur $d\mathbf{S} = dS\mathbf{e}_x$ s'obtient en intégrant la force précédente sur toute la longueur du conducteur, soit

$$d\mathbf{F} = dSE_0^2 \frac{\zeta\omega\delta}{c^2} \int_0^{+\infty} dx e^{-2x/\delta} = dS \frac{E_0^2 \zeta\omega\delta^2}{2c^2} = dS \frac{E_0^2}{\mu_0 c^2} = dS \frac{2I}{c}, \quad (4.84)$$

où on reconnaît l'expression de l'intensité lumineuse $I = E_0^2/(2\mu_0 c)$ égale à la norme du vecteur de Poynting moyen incident $\mathbf{\Pi}_i = \langle \mathbf{E}_i \wedge \mathbf{B}_i/\mu_0 \rangle$. On a donc obtenu l'expression de la pression de radiation.

Nous terminons ce paragraphe en calculant l'ordre de grandeur du nombre de photons émis par un laser Helium-Néon usuel ($\lambda = 632 \text{ nm}$) en travaux pratiques de puissance $P = 1 \text{ mW}$. Le nombre de photons émis par unité de temps vaut alors

$$\frac{P}{h\nu} = \frac{P\lambda}{hc} \simeq 3,2 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}, \quad (4.85)$$

soit $3,2 \times 10^{15}$ photons émis chaque seconde. On est donc loin de la source de photons uniques, et c'est pour cela qu'on n'observe pas l'aspect corpusculaire du rayonnement en travaux pratiques. C'est comme la description ondulatoire de la matière qui n'apparaît que lors d'un traitement probabiliste ou statistique du problème.

4.2.2 Retour sur l'effet photoélectrique

Nous terminons ce chapitre en revenant sur l'effet photoélectrique, en expliquant à partir de la description corpusculaire de la lumière, les observations de Millikan. On considère une source monochromatique d'intensité lumineuse ϕ et de fréquence ν . Pour qu'un électron soit émis par la matière, il faut que ce photon soit absorbé et lui fournisse une énergie suffisante, supérieure au travail d'extraction au repos, soit

$$h\nu > W_s \iff \nu > \nu_s = \frac{W_s}{h}. \quad (4.86)$$

Nous venons de retrouver que le courant électrique est nul dès lors que la fréquence du rayonnement incident est inférieure à un seuil qui dépend du matériau considéré.

Si la fréquence est suffisante, la différence entre l'énergie du photon et le travail d'extraction est récupérée par l'électron sous forme d'énergie cinétique lorsqu'il est émis, soit

$$E_{c,i} = h\nu - W_s. \quad (4.87)$$

La cathode étant à un potentiel nul, et l'anode à un potentiel V , par conservation de l'énergie mécanique, l'énergie cinétique du photon sur l'anode vaut

$$E_{c,f} - eV = E_{c,i} \iff E_{c,f} = h\nu + eV - W_s. \quad (4.88)$$

Le courant électrique I s'annule alors quand les électrons ne peuvent plus arriver jusqu'à l'anode, soit quand $E_{c,f} < 0$. On obtient alors que

$$V < \frac{W_s - h\nu}{e} = \frac{h}{e} (\nu_s - \nu) = V_0. \quad (4.89)$$

Nous venons donc de mettre en évidence l'existence d'une contre-tension, qui dépend de la fréquence ν , et non pas de l'intensité lumineuse du rayonnement incident. Par ailleurs, on observe que $V_0 < 0$ et sa valeur absolue augmente bien quand ν augmente.

Enfin, nous pouvons calculer le courant électrique à saturation, en supposant que la probabilité qu'un photon soit absorbé p_{abs} ne dépende pas de la fréquence, ni du flux lumineux ϕ . Dans ce cas, le nombre d'électrons émis par unité de temps vaut

$$p_{\text{abs}} \times \frac{\phi S}{h\nu}, \quad (4.90)$$

où S désigne la surface de la cathode, et $\phi S/(h\nu)$ le nombre de photons incidents par unité de temps. On obtient alors facilement l'intensité à saturation (débit de charges) en multipliant le nombre précédent par la charge électrique élémentaire e :

$$I_{\text{sat}} = \frac{ep_{\text{abs}}\phi S}{h\nu}. \quad (4.91)$$

En particulier, on notera que I_{sat} dépend à la fois de ϕ et ν à priori, contrairement à ce qu'on peut souvent lire dans les différents ouvrages.

5 Interaction lumière-matière

5.1 Description des processus d'interaction lumière-matière

Dans les chapitres précédents, nous avons vu la dualité onde-corpusculaire pour la description de la matière et de la lumière. En particulier, nous avons observé que les niveaux d'énergie dans la matière étaient quantifiés. De plus, nous avons vu que la lumière pouvait être décrite de façon corpusculaire grâce au concept de photon (quantum de rayonnement), correspondant à une « particule de lumière » d'énergie $E = \hbar\omega$, où ω désigne la pulsation de l'onde électromagnétique associée. Par la suite, nous allons considérer un ensemble d'atomes ou molécules en contact avec une onde électromagnétique (ou gaz de photons). Nous noterons, comme dans le chapitre précédent, $u(\omega)$ la densité spectrale de puissance du rayonnement électromagnétique en pulsation, qui s'exprime en $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{rad}^{-1}\cdot\text{s}$.

La matière et les photons peuvent alors interagir via des « collisions inélastiques », amenant à des échanges d'énergie.

5.1.1 Absorption

Approche classique : modèle de l'électron élastiquement lié

Lorsqu'une onde électromagnétique se trouve au contact d'un ensemble d'entités chimiques (atomes, molécules, etc.), elle peut leur fournir de l'énergie, de sorte de faire transiter une entité d'un état d'énergie E_i à un état d'énergie E_f . Un modèle classique de l'atome, par exemple celui de l'électron élastiquement lié permet d'en appréhender quelques spécificités. On étudie un atome présentant un seul électron et soumis à un champ électromagnétique monochromatique de pulsation ω sous différentes hypothèses :

- ▶ l'électron est soumis à une force de la part du noyau qu'on assimile à une force de rappel élastique $\mathbf{F}_e = -m\omega_0^2\mathbf{r}$;

Dans l'hypothèse d'un noyau et d'un électron ponctuels, la force devrait être la force électrostatique de Coulomb. Ici, on suppose que l'électron évolue peu autour d'une position d'équilibre (correspondant à $\mathbf{r} = \mathbf{0}$) de sorte que cette hypothèse est raisonnable.

- ▶ l'électron est d'accélération non nulle, et rayonne : on suppose qu'on peut décrire la perte d'énergie en introduisant une force d'amortissement de la forme $\mathbf{F}_a = -(m/\tau)\mathbf{v}$;

Ce point est faux en toute rigueur. En particulier, les lois de l'électromagnétisme permettent de montrer que la force d'amortissement permettant de décrire la perte d'énergie de l'électron par rayonnement est proportionnelle à la dérivée seconde de la vitesse de la particule (force d'Abraham-Lorentz) [2, 19]. Par la suite, nous allons étudier l'électron en régime sinusoïdal forcé, et proche de la pulsation de résonance ω_0 du système en l'absence de dissipation, de sorte que cette hypothèse devient légitime.

- ▶ l'électron est supposé non relativiste $\|\mathbf{v}\| \ll c$, de sorte qu'on peut négliger l'influence de la force de Lorentz magnétique par rapport à celle du champ électrique ;
- ▶ la longueur d'onde du champ électromagnétique λ est très grande devant l'amplitude caractéristique du mouvement de l'électron, de sorte qu'on peut considérer que l'électron évolue dans un champ électrique uniforme $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t)$.

L'application du principe fondamental de la dynamique à l'électron dans le référentiel du noyau supposé fixe permet alors d'aboutir à

$$\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2}(t) + \frac{1}{\tau} \frac{d\mathbf{r}}{dt}(t) + \omega_0^2\mathbf{r}(t) = -e\mathbf{E}_0 \cos(\omega t), \quad (5.1)$$

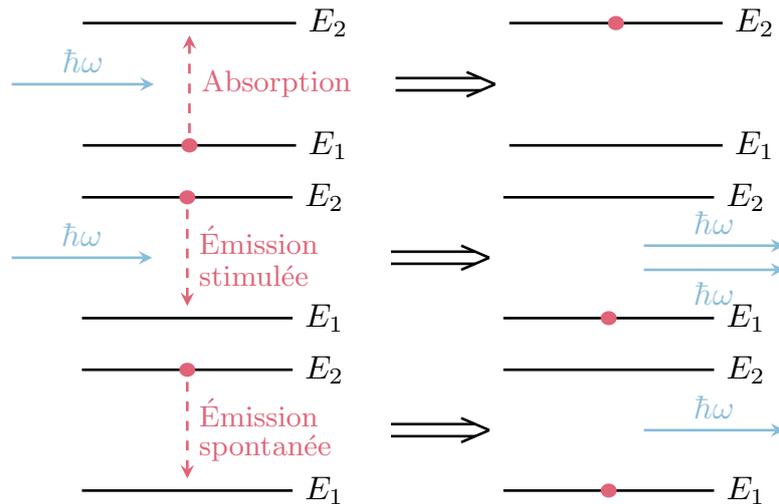


FIGURE 5.1 – Schématisation des processus d’interaction lumière-matière dans le cas d’un système à deux niveaux : absorption, émission stimulée et émission spontanée.

qui est celle d’un oscillateur harmonique amorti en régime sinusoïdal forcé à la pulsation ω . On sait alors que le système va présenter une résonance pour $\omega \simeq \omega_0$. Autrement dit, l’effet du champ électrique (et le transfert d’énergie de l’onde électromagnétique à la matière) est maximal quand la pulsation du champ électromagnétique est de l’ordre de la pulsation naturelle ω_0 d’oscillation du système.

Coefficient d’Einstein pour l’absorption

Si on transcrit ce résultat en physique quantique, nous avons vu dans les chapitres précédents que l’énergie de la matière était quantifiée avec différents niveaux. L’interaction lumière-matière se traduit alors dans ce cas par l’**absorption d’un photon résonant** avec une transition entre deux niveaux d’énergie, car l’onde électromagnétique doit être de pulsation comparable à la pulsation naturelle d’oscillation de la matière, qui dans le cas d’un système à deux niveaux est donnée par la pulsation de Bohr, voir Éq. (3.123).

Ici nous avons réalisé un traitement totalement classique, avant d’extrapoler les résultats en mécanique quantique. On peut en réalité faire un traitement semi-classique du problème, où la matière est traitée de façon quantique, tandis que la lumière est décrite comme une onde (de manière classique) [31].

Cela signifie donc que pour une pulsation donnée, seuls quelques niveaux d’énergie sont concernés. Par la suite, nous nous restreignons à un système à deux niveaux d’énergies E_1 et E_2 . Ce processus d’absorption peut alors être décrit schématiquement par le diagramme de la Fig. 5.1. En 1917, Einstein a introduit des coefficients afin de décrire de façon probabiliste (quantique) cette interaction lumière-matière, et notamment d’en déduire des équations vérifiées par les **populations** N_1 et N_2 , c’est-à-dire les nombres d’entités dans les états 1 et 2 respectivement par unité de volume. Par unité de temps dt , il est naturel de supposer que le nombre d’entités passant de l’état 1 à l’état 2 est proportionnel au nombre d’entités dans l’état 1, ainsi qu’au nombre de photons de pulsation $\omega_{12} = (E_2 - E_1)/\hbar$, soit

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{\text{abs}} = -B_{12}u(\omega_{12})N_1 = -\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{\text{abs}}, \quad (5.2)$$

où B_{12} désigne le coefficient d’Einstein pour l’absorption, qui contrairement à ce que son nom pourrait suggérer, est **une grandeur dimensionnée** [32].

5.1.2 Émission stimulée

Il existe un processus symétrique de l'absorption, appelé émission stimulée et schématisé Fig. 5.1. Pour un atome dans le niveau 2, l'onde électromagnétique peut forcer sa désexcitation vers le niveau 1, et l'atome émet alors un photon de pulsation $\omega_{12} = (E_2 - E_1)/\hbar$. Par unité de temps dt , il est naturel de supposer que le nombre d'entités passant de l'état 2 à l'état 1 par émission stimulée est proportionnel au nombre d'entités dans l'état 2, ainsi qu'au nombre de photons de pulsation ω_{12} , soit

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{\text{em.st}} = B_{21}u(\omega_{12})N_2 = -\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{\text{em.st}}, \quad (5.3)$$

où B_{21} désigne le coefficient d'Einstein pour l'émission stimulée (ou induite). On notera que B_{21} est de même dimension que B_{12} , en particulier il est dimensionné.

Propriétés de l'émission stimulée

Par ailleurs, le photon émis par émission stimulée a les propriétés suivantes :

- ▶ même impulsion (ou direction de propagation),
- ▶ même polarisation,
- ▶ même phase que le photon incident.

Autrement dit, les trains d'ondes émis par émission stimulée s'ajoutent de façon cohérente et peuvent permettre d'amplifier un signal lumineux. Cela est à la base de l'**effet laser**.

5.1.3 Émission spontanée

Il existe également un troisième processus associé à l'interaction lumière-matière, appelé émission spontanée et représenté Fig. 5.1. Un atome dans le niveau 2 peut se désexciter spontanément et retourner dans l'état 1 en émettant un photon de pulsation $\omega_{12} = (E_2 - E_1)/\hbar$. Par unité de temps dt , il est naturel de supposer que le nombre d'entités passant de l'état 2 à l'état 1 par émission spontanée est proportionnel au nombre d'entités dans l'état 2, mais ne dépend pas du nombre de photons de pulsation ω_{12} , soit

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{\text{em.sp}} = A_{21}N_2 = -\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{\text{em.sp}}, \quad (5.4)$$

où A_{21} désigne le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée. Là encore, on notera que le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée est **dimensionné et homogène à l'inverse d'un temps**. En particulier, sa dimension est différente de celle de B_{21} et B_{12} .

Propriétés de l'émission spontanée

Par ailleurs, les photons émis par émission spontanée ont une

- ▶ impulsion (ou direction de propagation) aléatoire distribuée dans l'angle solide 4π en trois dimensions,
- ▶ polarisation aléatoire,
- ▶ phase aléatoire.

Autrement dit, les trains d'ondes émis par émission spontanée sont incohérents entre-eux.

Il existe également des processus de désexcitation où aucun photon n'est émis : on parle de désexcitation non radiative. C'est le cas par exemple lors de collisions où l'énergie est dissipée sous forme d'énergie cinétique aux entités environnantes, ou alors en vibrations internes à l'entité (on parle alors de phonons ou « quanta de vibration », par analogie avec les photons pour la description corpusculaire de la lumière).

5.1.4 Bilan de populations

Maintenant que nous avons décrit les différents processus d'interaction lumière-matière, nous pouvons modéliser la dynamique d'évolution d'une assemblée d'entités qui ne peuvent occuper que deux niveaux d'énergie. En combinant les Éq. (5.2), (5.3) et (5.4), on obtient que

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = -B_{12}u(\omega_{12})N_1 + B_{21}u(\omega_{12})N_2 + A_{21}N_2. \quad (5.5)$$

En particulier, on notera que $N_1 + N_2$ reste constant au cours du temps, comme attendu, car il s'agit du nombre total d'entités par unité de volume qui ne varie pas pour un système fermé.

5.1.5 Lien entre les coefficients d'Einstein

Nous avons introduit précédemment (voir Fig. 5.1) trois coefficients empiriques pour décrire l'absorption, l'émission stimulée, ainsi que l'émission spontanée. Nous allons voir, en réalité, qu'ils ne sont pas indépendants, et qu'on peut tous les déterminer si on en connaît un seul. Pour déterminer les relations qui les lient, nous nous plaçons dans le cas particulier d'une vapeur d'entités à l'équilibre thermodynamique avec le rayonnement ambiant, ce qui va nous permettre d'utiliser les lois du rayonnement d'équilibre thermique (corps noir). Premièrement, à l'équilibre thermodynamique, les populations des niveaux sont stationnaires. En égalant le membre de gauche de l'Éq. (5.5) à 0, on obtient, après réorganisation des termes, que

$$u(\omega_{12}) = \frac{A_{21}}{B_{12}N_1/N_2 - B_{21}}. \quad (5.6)$$

Par ailleurs, à l'équilibre thermodynamique, on peut appliquer la loi de Boltzmann [12], qui donne que

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-(E_1 - E_2)/(k_B T)} = e^{\hbar\omega_{12}/(k_B T)}. \quad (5.7)$$

On trouve alors pour la densité spectrale d'énergie

$$u(\omega_{12}) = \frac{A_{21}}{B_{12}e^{\hbar\omega_{12}/(k_B T)} - B_{21}}, \quad (5.8)$$

qui est compatible avec la loi de Planck du rayonnement d'équilibre thermique [voir l'Éq. (4.41)]

$$u(\omega)d\omega = u_\lambda(\lambda)d\lambda \iff u(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1} \quad (5.9)$$

à condition que

$$\begin{cases} B_{12} = B_{21}, \\ \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{\hbar\omega_{12}^3}{\pi^2 c^3}. \end{cases} \quad (5.10)$$

On notera en particulier que si on ne tient pas compte du processus d'émission stimulée (qui peut paraître peu intuitif), alors on ne peut retrouver la loi de Planck du rayonnement d'équilibre thermique, ce qui impose que ce processus doit exister.

L'égalité $B_{12} = B_{21}$ n'est valable que dans le cas de niveaux non dégénérés. Si on note g_1 et g_2 les dégénérescences respectives des niveaux 1 et 2, l'égalité devient $B_{12}g_1 = B_{21}g_2$. Par contre, l'autre égalité est inchangée.

À partir des équations précédentes, on peut quantifier l'importance relative des phénomènes d'émissions stimulée et spontanée dans la désexcitation d'une entité. Le rapport des probabilités à l'équilibre thermodynamique vaut

$$\frac{B_{21}u(\omega_{12})}{A_{21}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{12}/(k_B T)} - 1}, \quad (5.11)$$

qui est toujours négligeable dès lors que $\hbar\omega_{12} \gg k_B T$ [notamment dans le visible à température ambiante car $\hbar\omega_{12} \simeq 10^{-19}$ J ($\omega_{12} \simeq 10^{15}$ rad·s⁻¹) tandis que $k_B T \simeq 10^{-21}$ J]. Ainsi, on retiendra que **dans la majorité des cas, l'émission spontanée domine l'émission induite à l'équilibre thermodynamique**. Cependant, l'émission stimulée est le mécanisme qui permet d'expliquer l'effet laser, comme nous le verrons par la suite.

5.2 Description des spectres de vapeurs atomiques et moléculaires

La description que nous avons faite précédemment des processus d'interaction lumière-matière permet de comprendre différents aspects des spectres lumineux émis par des vapeurs atomiques ou moléculaires.

5.2.1 Spectres d'émission et d'absorption

En premier lieu, leur nature discrète provient de la quantification des niveaux d'énergie dans la matière. Les radiations émises ou absorbées doivent correspondre à une pulsation ω telle que $\hbar\omega$ est égal à la différence entre deux niveaux d'énergie. En second lieu, on comprend aisément la complémentarité entre spectres d'émission et d'absorption, car ce sont des processus eux-mêmes complémentaires. On résume parfois cela en disant qu'un photon ne peut être émis que s'il peut également être absorbé.

5.2.2 Profil de raie

Enfin, on peut comprendre également la largeur spectrale des raies à partir de ce qu'on vient d'expliquer précédemment, et notamment l'émission spontanée. D'un point de vue classique, tout d'abord, nous avons vu que le modèle de l'électron élastiquement lié prévoyait une résonance de la réponse dipolaire de la matière pour $\omega \simeq \omega_0$. Cependant la réponse est non négligeable sur un intervalle entier de pulsations de largeur caractéristique $1/\tau$. Ce coefficient τ est associé à la dissipation, c'est-à-dire à la perte d'énergie de l'électron, et est donc le pendant classique de la désexcitation spontanée décrite précédemment. Or l'Éq. (5.4) indique qu'un atome dans l'état 2 se retrouve dans son fondamental après un temps caractéristique $\tau = 1/A_{21}$. Ainsi, si on met tous ces éléments bout à bout, et en utilisant la complémentarité entre les spectres d'émission et d'absorption, on en déduit que les raies lumineuses émises par la matière ont une **largeur naturelle** qui est la conséquence de la durée de vie finie de l'état excité, et qui vaut

$$\Delta\omega_{\text{nat}} = A_{21}. \quad (5.12)$$

En d'autres termes, la désexcitation entraîne l'émission de trains d'ondes dont la durée est finie et vaut $1/A_{21}$. On retiendra un ordre de grandeur $\Delta\omega_{\text{nat}}/(2\pi) \simeq 10$ MHz pour des radiations dans le domaine visible. En particulier, on notera que $\Delta\omega_{\text{nat}}$ est très inférieure aux pulsations des radiations lumineuses dans le domaine visible.

On introduit alors, pour une transition atomique de pulsation ω_0 donnée, le profil de raie (ou densité spectrale) $\mathcal{D}(\omega)$ tel que l'intensité émise dans l'intervalle de pulsations $[\omega, \omega + d\omega[$ soit $I_0 \mathcal{D}(\omega) d\omega$, où I_0 désigne l'intensité totale émise par la source. Dans le cas de l'émission spontanée, on peut montrer (voir la remarque qui suit) que le profil de raie est une Lorentzienne, centrée sur ω_0 et de largeur caractéristique $\Delta\omega_{\text{nat}}$:

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{\Delta\omega_{\text{nat}}}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Delta\omega_{\text{nat}}/2)^2}, \quad (5.13)$$

où la définition de la densité spectrale de puissance impose que

$$\int_0^{+\infty} d\omega \mathcal{D}(\omega) = 1. \quad (5.14)$$

Dans cette remarque, on explique pourquoi le profil de raie obtenu du fait de la prise en compte de la durée de vie finie de l'état excité est Lorentzien, et donné par l'Éq. (5.13) [27]. En premier lieu, si on suppose qu'on a initialement N entités préparées dans l'état 2, et qu'elles se désexcitent indépendamment par émission spontanée, l'Éq. (5.4) donne que le nombre d'entités dans l'état 2 varie selon la loi

$$N_2(t) = N e^{-A_{21}t}. \quad (5.15)$$

On en déduit alors l'intensité lumineuse $I(t)$ émise par la vapeur d'entités, en supposant que chaque entité n'émet qu'un seul photon et en se rappelant que l'intensité est proportionnelle au flux de photons, c'est-à-dire au nombre de photons émis par unité de temps,

$$I(t) \propto -\frac{dN_2}{dt} = I_0 e^{-A_{21}t}. \quad (5.16)$$

Cela revient à dire que la vapeur d'entités chimiques émet une vibration lumineuse $s(t)$ (proportionnelle au champ lumineux) de sorte que la moyenne temporelle de $s(t)^2$ soit égal à $I(t)$. Dans le cas où $\omega_0 \gg A_{21}$, alors on peut prendre

$$s(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < 0, \\ \sqrt{2I_0} e^{-A_{21}t/2} \cos(\omega_0 t) & \text{si } t > 0, \end{cases} \quad (5.17)$$

car dans ce cas limite, on peut considérer que le préfacteur exponentiel varie peu sur une période du terme sinusoïdal. On peut alors décomposer la vibration lumineuse en composantes de Fourier,

$$\begin{aligned} \tilde{s}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt s(t) e^{-i\omega t}, \\ &= \sqrt{2I_0} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-A_{21}t/2} \cos(\omega_0 t) e^{-i\omega t}, \\ &= \sqrt{\frac{I_0}{2}} \int_0^{+\infty} dt e^{-A_{21}t/2} [e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t}] e^{-i\omega t}, \\ &= \sqrt{\frac{I_0}{2}} \int_0^{+\infty} dt e^{-A_{21}t/2} [e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t}] e^{-i\omega t}, \\ &= \sqrt{\frac{I_0}{2}} \int_0^{+\infty} dt [e^{-A_{21}t/2 + i(\omega_0 - \omega)t} + e^{-A_{21}t/2 - i(\omega_0 + \omega)t}], \\ &= \sqrt{\frac{I_0}{2}} \left[\frac{e^{-A_{21}t/2 + i(\omega_0 - \omega)t}}{-A_{21}/2 + i(\omega_0 - \omega)} + \frac{e^{-A_{21}t/2 - i(\omega_0 + \omega)t}}{-A_{21}/2 - i(\omega_0 + \omega)} \right]_0^{+\infty}, \\ &= \sqrt{\frac{I_0}{2}} \left[\frac{1}{A_{21}/2 - i(\omega_0 - \omega)} + \frac{1}{A_{21}/2 + i(\omega_0 + \omega)} \right], \\ &= \sqrt{\frac{I_0}{2}} \frac{A_{21} + 2i\omega}{[A_{21}/2 - i(\omega_0 - \omega)][A_{21}/2 + i(\omega_0 + \omega)]}. \end{aligned} \quad (5.18)$$

On en déduit alors l'intensité émise à la pulsation ω à $d\omega$ près, proportionnelle au profil de raie :

$$\mathcal{D}(\omega) \propto |\tilde{s}(\omega)|^2 \propto \frac{A_{21}^2 + 4\omega^2}{[(A_{21}/2)^2 + (\omega_0 - \omega)^2][(A_{21}/2)^2 + (\omega_0 + \omega)^2]}. \quad (5.19)$$

On constate alors que $\mathcal{D}(\omega)$ tend vers 0 quand $\omega \gg \omega_0$ ($\omega \rightarrow +\infty$) ou quand $\omega \ll \omega_0$ car $\omega_0 \gg A_{21}$. Ainsi, on peut se contenter d'étudier la densité spectrale pour ω proche de ω_0 , ou encore $(\omega - \omega_0) \ll \omega_0$. On obtient alors, dans le cas où $A_{21} \ll \omega_0$:

$$\mathcal{D}(\omega) \propto \frac{1}{(A_{21}/2)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \propto \frac{1}{(\Delta\omega_{\text{nat}}/2)^2 + (\omega_0 - \omega)^2}. \quad (5.20)$$

Il reste à normaliser la densité spectrale à partir de l'Éq. (5.14), en notant K la constante de proportionnalité dans l'équation précédente :

$$1 = K \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{(\Delta\omega_{\text{nat}}/2)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \simeq K \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{(\Delta\omega_{\text{nat}}/2)^2 + (\omega_0 - \omega)^2}, \quad (5.21)$$

où on peut étendre l'intégrale depuis $-\infty$, car le profil de raie est non nul uniquement pour ω autour de ω_0 . On obtient alors, après changement de variable $y = 2(\omega - \omega_0)/\Delta\omega_{\text{nat}}$,

$$1 = \frac{2K}{\Delta\omega_{\text{nat}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{1+y^2} = \frac{2K}{\Delta\omega_{\text{nat}}} [\arctan(y)]_{-\infty}^{+\infty} = \frac{2\pi K}{\Delta\omega_{\text{nat}}}, \quad (5.22)$$

en accord avec l'Éq. (5.13).

En réalité il existe d'autres processus qui interviennent dans la largeur des raies, de sorte qu'en pratique, $\Delta\omega > \Delta\omega_{\text{nat}}$. On peut notamment citer l'élargissement collisionnel, ainsi que l'élargissement Doppler. Dans le premier cas, les collisions entre entités forcent la désexcitation, et conduisent à une diminution de la durée de vie de l'état excité. Cela induit donc, comme l'élargissement naturel, un profil de raie Lorentzien de largeur $\Delta\omega_{\text{coll}}/(2\pi) \simeq 10$ GHz. Cet élargissement dépend de la fréquence des collisions, et en particulier de la pression de la vapeur. Dans le second cas, les entités chimiques qui émettent un rayonnement électromagnétique subissent l'agitation thermique. Ainsi, si l'onde électromagnétique a une pulsation ω_0 de Bohr dans le référentiel propre de l'entité, elle est observée dans le référentiel du laboratoire avec une pulsation décalée du fait de l'effet Doppler. Comme le mouvement d'agitation thermique est erratique, le décalage en pulsation est tantôt positif, tantôt négatif, conduisant à un élargissement de la raie spectrale. Le profil de raie associé est une Gaussienne dans le cas d'une vapeur à l'équilibre thermodynamique [33] (voir la remarque qui suit),

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta\omega_{\text{D}}^2}} e^{-(\omega-\omega_0)^2/(2\Delta\omega_{\text{D}}^2)}, \quad (5.23)$$

dont la largeur typique dépend de la température T et du domaine spectral (avec m la masse des entités, k_{B} la constante de Boltzmann et c la célérité de la lumière dans le vide),

$$\Delta\omega_{\text{D}} = \omega_0 \sqrt{\frac{k_{\text{B}}T}{mc^2}}, \quad (5.24)$$

et qui vaut $\Delta\omega_{\text{D}}/(2\pi) \simeq 2$ GHz à température ambiante dans le domaine visible.

Nous démontrons l'Éq. (5.23) à partir de la formule de l'effet Doppler, en supposant qu'une entité émet une radiation de pulsation ω_0 dans son référentiel propre. Dans le référentiel du laboratoire est reçue une radiation de pulsation

$$\omega = \omega_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right), \quad (5.25)$$

dans le cas où le mouvement de l'entité est non relativiste [22], et où v désigne la projection de la vitesse selon la droite qui lie l'entité à l'observateur. L'intensité émise à la pulsation ω est alors proportionnelle au nombre d'entités ayant une vitesse v selon la direction d'observation, qui est donné par la loi de Maxwell-Boltzmann à l'équilibre thermodynamique :

$$\mathcal{D}(\omega) \propto e^{-mv^2/(2k_{\text{B}}T)}. \quad (5.26)$$

On réexprime alors v en fonction de ω , pour finalement aboutir à

$$\mathcal{D}(\omega) \propto e^{-mc^2(\omega-\omega_0)^2/(2\omega_0^2k_{\text{B}}T)} \propto e^{-(\omega-\omega_0)^2/(2\Delta\omega_{\text{D}}^2)}. \quad (5.27)$$

On introduit alors $\Delta\omega_{\text{D}} = \omega_0 \sqrt{k_{\text{B}}T/(mc^2)}$ la largeur de la Gaussienne, qui correspond donc à l'élargissement du profil de raie du fait de l'agitation thermique des entités. Il reste alors à normaliser la distribution à l'aide de l'Éq. (5.14), soit, en notant K la constante de proportionnalité dans l'équation précédente,

$$1 = K \int_0^{+\infty} d\omega e^{-(\omega-\omega_0)^2/(2\Delta\omega_{\text{D}}^2)} \simeq K \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-(\omega-\omega_0)^2/(2\Delta\omega_{\text{D}}^2)} \simeq K \sqrt{2\pi\Delta\omega_{\text{D}}^2}, \quad (5.28)$$

en accord avec l'Éq. (5.23).

Dans le cas général, il faut tenir compte des différentes sources d'élargissement spectral pour décrire une raie spectrale, notamment les élargissements Doppler et collisionnel qui sont du même ordre de

grandeur et qui domine l'élargissement naturel. Le profil de raie est alors décrit par un spectre de Voigt, obtenu par convolution d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne. Cela vient du fait que l'élargissement Doppler conduit à un élargissement hétérogène du spectre où chaque composante de pulsation ω doit être élargi par une distribution Gaussienne.

5.3 Principe de fonctionnement d'un laser

5.3.1 Amplification d'une onde lumineuse

Traversée d'une vapeur par une onde électromagnétique

On considère une onde électromagnétique quasi-monochromatique de pulsation ω (rayonnement de largeur spectrale faible devant celle de la transition de la matière) traversant un milieu constitué d'une vapeur d'entités qui peuvent présenter deux niveaux d'énergie. Ainsi, nous pouvons écrire que $u(\mathbf{r}, t, \omega') = u_\omega(\mathbf{r}, t)\delta(\omega - \omega')$. Nous voulons décrire l'évolution spatio-temporelle $u_\omega(\mathbf{r}, t)$ de la densité d'énergie électromagnétique transportée par l'onde, en lien avec les interactions lumière-matière qui peuvent se produire avec la vapeur. Pour cela, nous allons supposer que tout se passe selon une dimension d'espace x et nous allons considérer un volume de section S et de longueur dx . Nous faisons un bilan d'énergie électromagnétique pendant dt :

- ▶ l'énergie entrante en x , où $\Pi(x, t)$ désigne la composante du vecteur de Poynting : $e_{\text{in}} = \Pi(x, t)Sdt$;
- ▶ l'énergie sortante en $x + dx$: $e_{\text{out}} = \Pi(x + dx, t)Sdt$;
- ▶ l'énergie absorbée par la matière : $e_{\text{abs}} = \pi_{\text{abs}}(x, t)Sdxdt$;
- ▶ l'énergie émise par la matière : $e_{\text{em}} = \pi_{\text{em}}(x, t)Sdxdt$;
- ▶ l'énergie perdue par des pertes indépendantes de la matière présente, associée à une puissance constante $\pi_{\text{p}}(x, t)$ par unité de volume : $e_{\text{p}} = \pi_{\text{p}}(x, t)Sdxdt$.

La conservation de l'énergie impose alors que la variation d'énergie de l'onde électromagnétique dans le volume vaut

$$\frac{\partial u}{\partial t} Sdxdt = e_{\text{in}} - e_{\text{out}} - e_{\text{abs}} + e_{\text{em}} - e_{\text{p}}, \quad (5.29)$$

ou encore, après quelques manipulations,

$$\boxed{\frac{\partial w}{\partial t}(x, t) + \frac{\partial \Pi}{\partial x}(x, t) = -\pi_{\text{abs}}(x, t) + \pi_{\text{em}}(x, t) - \pi_{\text{p}}(x, t),} \quad (5.30)$$

où $w(x, t) = \int_0^{+\infty} d\omega' u(x, t, \omega') = u_\omega(x, t)$.

Pour poursuivre, nous devons expliciter chacun des termes. En premier lieu, on utilise la relation entre la densité d'énergie électromagnétique et le vecteur de Poynting, à savoir que $\Pi(x, t) = cw(x, t) = cu_\omega(x, t)$,

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \Pi}{\partial t}(x, t) + \frac{\partial \Pi}{\partial x}(x, t) = -\pi_{\text{abs}}(x, t) + \pi_{\text{em}}(x, t) - \pi_{\text{p}}(x, t). \quad (5.31)$$

On doit maintenant expliciter les termes d'absorption et d'émission. En ce qui concerne la puissance perdue par absorption, cette puissance s'écrit, dans l'intervalle de pulsations $[\omega', \omega' + d\omega']$, en supposant que chaque atome ne peut absorber qu'un seul photon,

$$d\pi_{\text{abs}}(x, t, \omega') = \hbar\omega' \left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{\text{abs}} d\omega' = \hbar\omega' B_{12}u(x, t, \omega') \mathcal{D}(\omega') N_1 d\omega', \quad (5.32)$$

où on a fait intervenir la raie spectrale de la transition. En effet, dans le cas où le spectre de l'onde électromagnétique est très étroit, il faut tenir compte de $\mathcal{D}(\omega)$, car si cette dernière est égale à 0, alors l'onde ne peut pas être absorbée pour réaliser une transition. On notera qu'on retrouve bien l'Éq. (5.2)

qui supposait, à l'inverse, que l'onde électromagnétique était de spectre très large par rapport à la largeur de raie, en intégrant sur toutes les valeurs de ω' :

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{\text{abs}} = \int_0^{+\infty} d\omega' B_{12} u(\omega') \mathcal{D}(\omega') N_1 \simeq B_{12} u(\omega_{12}) N_1 \int_0^{+\infty} d\omega' \mathcal{D}(\omega') \simeq B_{12} u(\omega_{12}) N_1. \quad (5.33)$$

Ici, l'intégration sur ω' donne

$$\pi_{\text{abs}}(x, t) = \int_0^{+\infty} d\omega' \hbar \omega' \left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{\text{abs}} = \int_0^{+\infty} d\omega' \hbar \omega' B_{12} u(x, t, \omega') \mathcal{D}(\omega') N_1 = \hbar \omega B_{12} u_\omega(x, t) \mathcal{D}(\omega) N_1. \quad (5.34)$$

On peut procéder de même pour la puissance reçue par émission, et on obtient

$$\begin{aligned} \pi_{\text{em}}(x, t) &= \int_0^{+\infty} d\omega' \hbar \omega' \left[\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{\text{em.st}} + \left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{\text{em.sp}} \right] \\ &= \int_0^{+\infty} d\omega' \hbar \omega' [B_{21} u(x, t, \omega') \mathcal{D}(\omega') + A_{21} \mathcal{D}(\omega')] N_2 \\ &= \hbar \omega [B_{21} u_\omega(x, t) \mathcal{D}(\omega) + A_{21}] N_2. \end{aligned} \quad (5.35)$$

On constate que l'émission spontanée induit un terme indépendant de la densité spectrale d'énergie de l'onde électromagnétique incidente, qu'on peut incorporer dans le terme de pertes. Par la suite, on oubliera donc l'émission spontanée, et l'équation vérifiée par le vecteur de Poynting s'écrit, en utilisant la relation entre les coefficients d'Einstein,

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \Pi}{\partial t}(x, t) + \frac{\partial \Pi}{\partial x}(x, t) = \frac{\hbar \omega}{c} B_{12} \mathcal{D}(\omega) (N_2 - N_1) \Pi(x, t) - \pi_p(x, t). \quad (5.36)$$

À priori, N_1 et N_2 dépendent de l'espace et du temps, mais nous allons considérer par la suite que ce sont des paramètres contrôlables dans le système, et c'est pour cela que nous les prenons constants. En régime stationnaire, l'équation précédente se réécrit :

$$\frac{d\Pi}{dx} = \gamma(\omega) \Pi(x) - \pi_p(x), \quad (5.37)$$

où on a introduit le **gain**

$$\gamma(\omega) = \frac{\hbar \omega}{c} B_{12} \mathcal{D}(\omega) (N_2 - N_1). \quad (5.38)$$

Dans le cas où on peut négliger les pertes ($\pi_p = 0$), on constate plusieurs régimes :

- ▶ si $\gamma(\omega) < 0$, alors le vecteur de Poynting décroît exponentiellement vers 0 avec la distance sur une distance caractéristique $1/\gamma(\omega)$: l'onde électromagnétique est absorbée par la matière ;
- ▶ si $\gamma(\omega) > 0$, le vecteur de Poynting (et donc la densité d'énergie électromagnétique) croît exponentiellement avec la distance et diverge : l'onde électromagnétique est amplifiée du fait de l'émission stimulée par la vapeur. C'est dans ce cas qu'on pourra observer l'effet laser comme nous le verrons par la suite.

Inversion de population

Pour observer l'effet laser, il faut que le gain de la vapeur, appelée **milieu amplificateur** soit positif, ce qui impose que $N_2 > N_1$. À l'équilibre thermodynamique, la loi de Boltzmann [voir l'Éq. (5.7)] impose qu'à l'inverse $N_1 > N_2$. Ainsi, à l'équilibre thermodynamique, la matière absorbe l'énergie du rayonnement électromagnétique, et ne se comporte pas comme un milieu actif ou amplificateur. On en déduit donc que pour observer l'effet laser, il faudra réaliser une **inversion de population**, à l'aide d'un système de **pompage optique** (voir Fig. 5.2). Autrement dit, **un système à deux niveaux ne permet pas d'observer l'effet laser**, il faut au moins un troisième niveau vers lequel

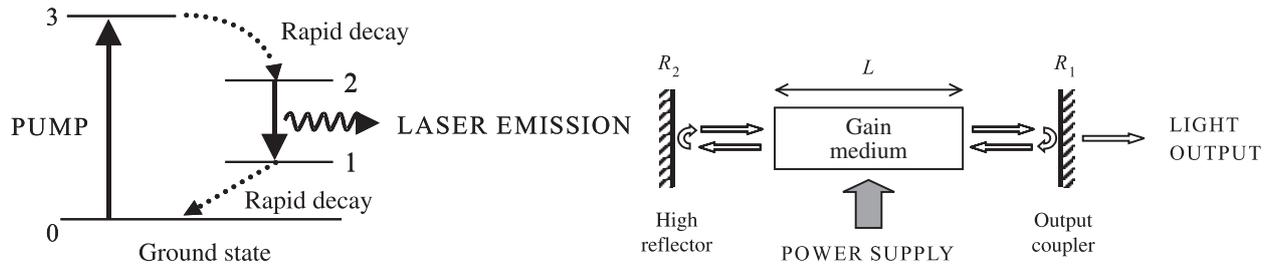


FIGURE 5.2 – Illustration du principe du pompage optique dans le cas d'un système à quatre niveaux, ainsi que du principe de fonctionnement d'un laser. Images issues de Ref. [27].

sont excitées les entités chimiques par pompage. Il se produit alors une désexcitation (radiative ou non) rapide vers le niveau 2, de sorte que N_2 peut être supérieur à N_1 . En pratique, un système à quatre niveaux est souvent utilisé, où il existe un niveau fondamental d'énergie inférieure à celle du niveau 1. Le système peut alors rapidement relaxer vers le fondamental, ce qui permet de maintenir $N_1 \simeq 0$, et donc d'assurer une inversion de population, car N_2 est directement contrôlée par le taux de pompage.

5.3.2 Description du fonctionnement d'un laser

Description qualitative

Nous avons vu précédemment qu'il était possible d'observer une amplification de l'onde si $\gamma(\omega) > 0$. La densité d'énergie électromagnétique diverge alors sur une distance caractéristique $1/\gamma(\omega)$. Cependant, l'argument précédent repose sur le fait qu'on envoie une onde électromagnétique incidente. À l'inverse, on se demande ici à quelle condition une onde électromagnétique peut être émise à partir du bruit, c'est-à-dire par amplification du rayonnement d'émission spontanée, naturellement présent dans le milieu amplificateur. C'est l'équivalent optique de l'oscillateur en électronique [34] (comme l'oscillateur à pont de Wien, ou de Van der Pol). On rappelle qu'un oscillateur présente deux ingrédients importants, à savoir un **amplificateur** (ici le milieu actif), et un **oscillateur** dans une **boucle de rétroaction** (ici à l'aide de miroirs entourant le milieu actif), voir Fig. 5.2. Qualitativement, la lumière va être amplifiée lors de la traversée du milieu actif, est réfléchi par le premier miroir, et traverse de nouveau le milieu actif.

En premier lieu, si l'amplification sur la longueur $\ell = 2L$ correspondant à un aller-retour est supérieure aux pertes, alors l'intensité lumineuse a été amplifiée après un aller-retour, et donc va continuer à croître. C'est ce qu'on appelle le **critère de Barkhausen**. On peut énumérer quelques sources de pertes dans la construction d'un laser :

- ▶ pertes du fait du coefficient de réflexion strictement inférieur à 1 des miroirs ;
- ▶ pertes par absorption par les miroirs ou les autres dispositifs du système optique ;
- ▶ diffraction menant à une redistribution angulaire de l'intensité, et donc à une diminution de l'intensité dans la direction de propagation du rayonnement lumineux menant à l'effet laser.

En second lieu, la cavité résonante (qui, ici, est analogue à un interféromètre de Fabry-Pérot) va **sélectionner un certain nombre de pulsations** dans la raie spectrale $\mathcal{D}(\omega)$, qui sont telles que les trains d'ondes s'ajoutent constructivement après un aller-retour dans la cavité laser. Les pulsations sélectionnées seront donc telles que

$$\frac{\omega_n}{c} \ell = 2n\pi \quad (n \in \mathbb{N}^*), \quad (5.39)$$

ou encore

$$\omega_n = n \frac{2\pi c}{\ell} \quad (n \in \mathbb{N}^*). \quad (5.40)$$

Attention, seules seront amplifiées les pulsations ω_n pour lesquelles l'amplification laser par émission stimulée est non nulle, c'est-à-dire telles que $\mathcal{D}(\omega_n) \neq 0$.

Enfin, l'argument précédent prédit une divergence de l'intensité. En réalité, si l'intensité lumineuse devient trop importante, le processus d'émission stimulée devient de plus en plus intense, ce qui diminue le gain $\gamma(\omega)$. En d'autres termes, dans ce cas, on ne peut plus supposer N_1 et N_2 constants. On observera alors en pratique une **saturation du gain** et une intensité lumineuse constante.

Condition de démarrage

Pour décrire le démarrage des oscillations, on part de l'Éq. (5.36), et on intègre à t fixé sur la variable x sur un aller-retour de l'onde électromagnétique :

$$\frac{1}{c} \frac{d}{dt} \int_0^\ell dx \Pi(x, t) = \gamma(\omega) \int_0^\ell dx \Pi(x, t) - \int_0^\ell dx \pi_p(x, t). \quad (5.41)$$

En notant alors $\bar{\Pi}$ et $\bar{\pi}_p$ la valeur moyenne spatiale du vecteur de Poynting et de la puissance perdue respectivement, c'est-à-dire par exemple

$$\bar{\Pi}(t) = \frac{1}{\ell} \int_0^\ell dx \Pi(x, t), \quad (5.42)$$

on obtient que

$$\frac{\ell}{c} \frac{d\bar{\Pi}}{dt} = \ell\gamma(\omega)\bar{\Pi} - \ell\bar{\pi}_p. \quad (5.43)$$

La puissance de pertes est une grandeur volumique, de sorte que l'intégrale $\int_0^\ell dx \pi_p(x, t)$ est indépendante de ℓ . De plus, on imagine que plus la puissance incidente moyenne est importante, plus les pertes seront importantes en valeur absolue. Ainsi, on pose $\bar{\pi}_p \ell = \xi \bar{\Pi}$, ce qui permet d'aboutir à

$$\frac{\ell}{c} \frac{d\bar{\Pi}}{dt} = [\ell\gamma(\omega) - \xi] \bar{\Pi}. \quad (5.44)$$

Cette équation conduit alors à une divergence exponentielle au cours du temps de la puissance moyennée spatialement résiduelle provenant de l'émission spontanée, si $\ell\gamma(\omega) - \xi > 0$, et à une décroissance exponentielle vers 0 sinon.

Démarrage des oscillations

Pour observer le démarrage des oscillations, et donc l'émission laser à partir des photons émis par émission spontanée (équivalent du bruit électronique), il faut que l'amplification par émission stimulée compense les différentes sources de pertes, ou encore que le gain dans l'approximation linéaire soit supérieur aux pertes

$$\boxed{\gamma(\omega)\ell > \xi}, \quad (5.45)$$

où ℓ désigne la distance parcourue par la lumière sur un aller-retour.

On notera que la condition précédente est plus restrictive que la simple condition d'inversion de population, et tient compte des différentes sources de dissipation. On notera que cette condition sera d'autant plus facile à réaliser que :

- ▶ la cavité est longue, mais cela conduit à un fort encombrement, et est peu réalisable en pratique du fait de la difficulté de garder un faisceau bien parallèle sur une longue distance (sans quoi la condition d'interférences constructives entre trains d'ondes après un aller-retour ne saurait être satisfaite) ;
- ▶ le gain est important, ce qui requiert une forte énergie de pompage pour réaliser l'inversion de population ;
- ▶ les pertes sont faibles.

Fonctionnement en régime permanent

Il nous reste maintenant à décrire le fonctionnement en régime permanent du laser, et notamment la saturation du gain et la non-divergence de l'intensité lumineuse, contrairement à ce que peut laisser penser l'analyse précédente. Pour cela, il faut décrire de manière jointe la dynamique des différentes populations, ainsi que celle de l'intensité lumineuse. Une manière rigoureuse de procéder serait de considérer la dynamique du système à quatre niveaux de la Fig. 5.2, puis de faire l'approximation des régimes quasi-stationnaires, en supposant que les états 1 et 3 correspondent à des « intermédiaires réactionnels », autrement dit

$$\frac{dN_1}{dt} \simeq 0, \quad N_1(t) \simeq 0, \quad (5.46)$$

et pareillement pour N_3 . Ici, on tient compte directement de ces hypothèses, et on peut directement en déduire l'équation vérifiée par la population du niveau 2, qui contrôle alors l'inversion de population. La population N_2 varie au cours du temps à cause :

- ▶ du pompage qui dépend de la population N_0 dans l'état 0 avec un taux \mathcal{R} constant,
- ▶ de l'absorption à partir du niveau 1,
- ▶ de l'émission stimulée vers le niveau 1,
- ▶ de toute autre désexcitation radiative ou non (par exemple l'émission spontanée et les collisions) avec un probabilité par unité de temps constante et égale à $1/\tau_2$ pour chaque entité.

On aboutit alors à l'équation suivante :

$$\frac{dN_2}{dt} = \mathcal{R}N_0 + B_{12}u_\omega \mathcal{D}(\omega)N_1 - B_{21}u_\omega \mathcal{D}(\omega)N_2 - \frac{N_2}{\tau_2} \simeq \mathcal{R}(N - N_2) - B_{21}u_\omega \mathcal{D}(\omega)N_2 - \frac{N_2}{\tau_2}, \quad (5.47)$$

où nous avons utilisé la conservation du nombre d'entités pour écrire que $N \simeq N_0 + N_2$, où N désigne le nombre total d'entités par unité de volume.

On doit maintenant décrire la dynamique de l'intensité lumineuse moyennée spatialement, obtenue à partir de l'Éq. (5.44) et en utilisant l'Éq. (5.38) pour l'expression du gain. On obtient alors, en utilisant le fait que $\Pi = cu_\omega$,

$$\frac{d\bar{u}_\omega}{dt} \simeq \hbar\omega B_{12}\mathcal{D}(\omega)N_2\bar{u}_\omega - \frac{\xi c}{\ell}\bar{u}_\omega. \quad (5.48)$$

On cherche alors une solution en régime stationnaire des deux équations précédentes, ce qui nous permet d'aboutir à

$$\begin{cases} \mathcal{R}(N - N_2) - B_{21}u_\omega \mathcal{D}(\omega)N_2 - \frac{N_2}{\tau_2} = 0, \\ \hbar\omega B_{12}\mathcal{D}(\omega)N_2\bar{u}_\omega - \frac{\xi c}{\ell}\bar{u}_\omega = 0. \end{cases} \quad (5.49)$$

La seconde équation permet d'exprimer simplement

$$N_2 = \frac{\xi c}{\hbar\omega\ell B_{12}\mathcal{D}(\omega)}, \quad (5.50)$$

qui est indépendant de l'intensité lumineuse. En particulier, on constate que cette valeur de population est telle que l'émission spontanée compense exactement les pertes. Autrement dit, cela signifie que le gain $\gamma(\omega)$ donné par l'Éq. (5.38) a saturé à une valeur constante (voir Fig. 5.3), et cela vient des non-linéarités dans les équations précédentes. On peut alors en déduire l'éclairement à partir de la première équation

$$\bar{u}_\omega = \frac{\mathcal{R}(N - N_2) - N_2/\tau_2}{B_{21}\mathcal{D}(\omega)N_2} = \frac{\hbar\omega\ell}{\xi c} [\mathcal{R}(N - N_2) - N_2/\tau_2] = \mathcal{R} \left(\frac{N\hbar\omega\ell}{\xi c} - \frac{1}{B_{12}\mathcal{D}(\omega)} \right) - \frac{1}{\tau_2 B_{12}\mathcal{D}(\omega)}. \quad (5.51)$$

Autrement dit, on n'observe l'effet laser que si \mathcal{R} est supérieur à un seuil,

$$\mathcal{R} > \mathcal{R}_s = \left[\tau_2 B_{12}\mathcal{D}(\omega) \left(\frac{N\hbar\omega\ell}{\xi c} - \frac{1}{B_{12}\mathcal{D}(\omega)} \right) \right]^{-1}, \quad (5.52)$$

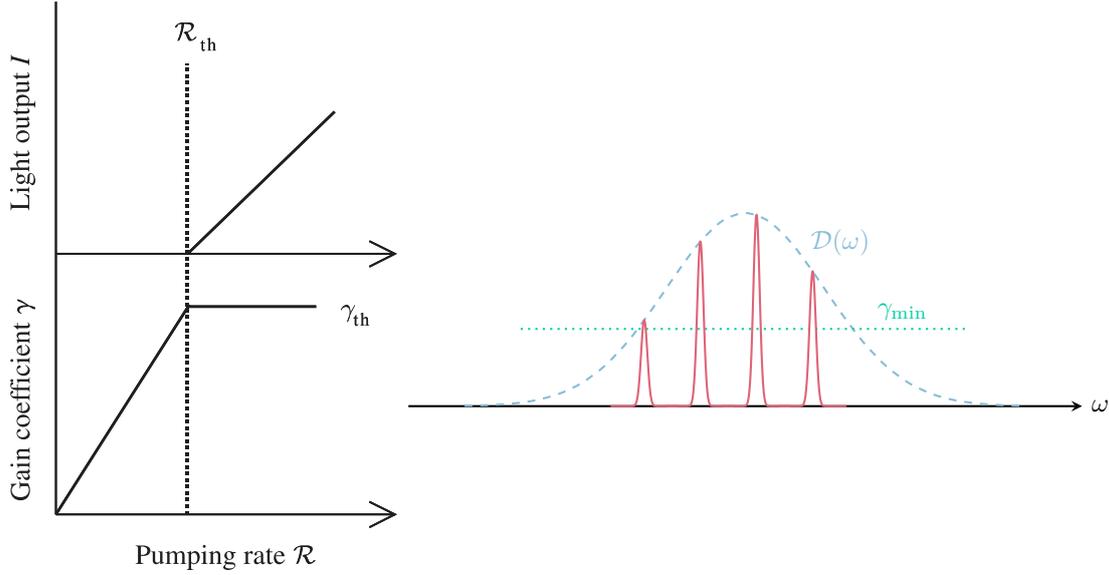


FIGURE 5.3 – Intensité du laser et gain en fonction du taux de pompage \mathcal{R} (images issues de Ref. [27]). Spectre typique d'un laser.

de sorte que $\overline{u_\omega} > 0$, ou encore de sorte que le pompage compense l'émission stimulée et tous les autres processus de désexcitation du niveau 2. L'intensité obtenue en sortie est alors directement proportionnelle au taux de pompage, voir Fig. 5.3.

Saturation des oscillations

On observera alors en pratique une **saturation du gain** et une intensité lumineuse constante qui vient des **non-linéarités**. Le gain permet alors de compenser strictement les pertes de sorte d'obtenir un état stationnaire.

On termine par mentionner que cet état stationnaire est en réalité stable. Qualitativement, on s'attend à ce que si l'intensité augmente un peu par rapport à l'état stationnaire, l'émission stimulée devienne plus importante de sorte que le gain va diminuer et les pertes vont faire décroître l'intensité lumineuse jusqu'à retrouver l'état stationnaire. De façon plus quantitative, il faut considérer des petites variations autour de l'état stationnaire, ce qui revient à faire un développement limité au plus petit ordre non nul des dérivées temporelles de N_2 et $\overline{u_\omega}$. En notant $N_2 = N_2^* + \delta N_2$ et $\overline{u_\omega} = u_\omega^* + \delta u_\omega$ avec (N_2^*, u_ω^*) correspondant à l'état stationnaire et les autres termes à des petites variations considérées comme négligeables devant les valeurs à l'état stationnaire, on obtient

$$\begin{cases} \frac{d\delta N_2}{dt} = - \left[\mathcal{R} + \frac{1}{\tau_2} + B_{21}\mathcal{D}(\omega)u_\omega^* \right] \delta N_2 - B_{21}\mathcal{D}(\omega)N_2^*\delta u_\omega, \\ \frac{d\delta u_\omega}{dt} = \hbar\omega B_{21}\mathcal{D}(\omega)u_\omega^*\delta N_2, \end{cases} \quad (5.53)$$

qu'on peut réécrire sous la forme d'un système linéaire du second ordre

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \delta N_2 \\ \delta u_\omega \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} - \left[\mathcal{R} + \frac{1}{\tau_2} + B_{21}\mathcal{D}(\omega)u_\omega^* \right] & -B_{21}\mathcal{D}(\omega)N_2^* \\ \hbar\omega B_{21}\mathcal{D}(\omega)u_\omega^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta N_2 \\ \delta u_\omega \end{pmatrix} = \mathcal{J} \begin{pmatrix} \delta N_2 \\ \delta u_\omega \end{pmatrix}. \quad (5.54)$$

Cette matrice \mathcal{J} (appelée matrice jacobienne) a deux valeurs propres $\lambda_{1,2}$ et deux vecteurs propres associés. L'état stationnaire sera alors stable si les valeurs propres sont de partie réelle négative, et instable sinon. Au lieu de calculer les valeurs propres, on peut se contenter de calculer la trace et le déterminant de cette matrice [35, 36], qui valent respectivement

$$\begin{cases} \text{Tr}(\mathcal{J}) = \lambda_1 + \lambda_2 = - \left[\mathcal{R} + \frac{1}{\tau_2} + B_{21}\mathcal{D}(\omega)u_\omega^* \right], \\ \det(\mathcal{J}) = \lambda_1\lambda_2 = \hbar\omega [B_{21}\mathcal{D}(\omega)]^2 N_2^*u_\omega^*. \end{cases} \quad (5.55)$$

En particulier, on observe que le déterminant est positif, de sorte que les valeurs propres sont réelles de même signe ou bien complexes conjuguées (car \mathcal{J} est une matrice réelle). En outre, sa trace est négative, de sorte que les valeurs propres sont bien toutes deux de partie réelle négative.

5.3.3 Spectre d'un laser

Nous terminons par mentionner l'allure typique du spectre d'un laser multimodes, voir Fig. 5.3. Comme expliqué plus haut, le rayonnement laser est issu de l'émission stimulée et ne peut donc se produire que pour des pulsations telles que la raie spectrale est non nulle. En outre, seuls les modes tels que $\gamma(\omega) \propto \mathcal{D}(\omega) > \xi/L = \gamma_{\min}$ ne peuvent être observés. Enfin, les modes sont régulièrement espacés, du fait des interférences à ondes multiples ayant lieu dans la cavité Fabry-Pérot fermant le laser. La largeur spectrale des modes, égale à la largeur à mi-hauteur des pics laser dans le spectre, a pour ordre de grandeur typique $\Delta\omega_{\text{mode}}/(2\pi) \simeq 10$ MHz, et dépend de la finesse de la cavité Fabry-Pérot. Cette largeur est souvent très inférieure à l'intervalle spectral libre d'un laser, qui correspond à l'écart en fréquences entre deux modes $\Delta\omega_{\text{cav}}/(2\pi) = c/\ell \simeq 1$ GHz. Ce dernier est de l'ordre de grandeur de la largeur de la raie spectrale, de sorte qu'en pratique on n'observe que quelques modes laser.

Bibliographie

- [1] J.-L. BASDEVANT et J. DALIBARD, *Mécanique quantique* (Éditions de l'École polytechnique, 2002).
- [2] C. ASLANGUL, *Mécanique quantique 1 : Fondements et premières applications* (De Boeck Supérieur, 2018).
- [3] M. LE BELLAC, *Physique quantique : Fondements - Tome 1* (EDP sciences, 2013).
- [4] C. COHEN-TANNOUJJI, D. BERNARD et F. LALOË, *Mécanique quantique : Tome 1* (EDP Sciences, 2018).
- [5] M.-N. SANZ, F. VANDENBROUCK, B. SALAMITO et D. CHARDON, *Physique PC/PC* tout-en-un* (Dunod, 2016).
- [6] B. SALAMITO, S. CARDINI, D. JURINE et M.-N. SANZ, *Physique PCSI tout-en-un* (Dunod, 2016).
- [7] N. W. ASHCROFT et N. D. MERMIN, *Physique des solides* (EDP Sciences, 2012).
- [8] H. ALLOUL, *Physique des électrons dans les solides : I. Structure de bandes, supraconductivité et magnétisme*. (Éditions de l'École polytechnique, 2007).
- [9] F. SHIMIZU, K. SHIMIZU et H. TAKUMA, « Double-slit interference with ultracold metastable neon atoms », *Physical Review A* **46**, R17 (1992).
- [10] T. RIBEYRE, *Chimie PC/PC* tout-en-un* (De Boeck, 2016).
- [11] J.-M. BRÉBEC, T. DESMARAIS, A. FAVIER, M. MÉNÉTRIER *et al.*, *Ondes 2e année MP-MP*-PC-PC*-PSI-PSI*-PT-PT** (Hachette supérieur, 2004).
- [12] M. BERTIN, J.-P. FAROUX et J. RENAULT, *Thermodynamique* (Dunod Université, 1989).
- [13] L. AIGOUY, Y. DE WILDE et C. FRÉTIGNY, *Les nouvelles microscopies - À la découverte du nanomonde* (Belin, 2016).
- [14] C. NGÔ et H. NGÔ, *Physique des semi-conducteurs* (Dunod, 2012).
- [15] C. F. MATTA, « L'effet tunnel : Quelques applications », *Bulletin de l'Union des Physiciens* **734** (1991).
- [16] M. FRUCHART, P. LIDON, É. THIBIERGE, M. CHAMPION et A. LE DIFFON (De Boeck, 2016).
- [17] M. GERL, « Systèmes à deux états », *Bulletin de l'Union des Physiciens* **574** (1975).
- [18] H. K. SEIDLITZ, S. THIEL, A. KRINS et H. MAYER, « Chapter 36 - Solar radiation at the Earth's surface », in *Sun Protection in Man*, t. 3, sous la dir. de P. U. GIACOMONI, *Comprehensive Series in Photosciences* (Elsevier, 2001), p. 705-738.
- [19] J. D. JACKSON, *Electrodynamique classique* (Dunod, 2001).
- [20] B. DIU, C. GUTHMANN, D. LEDERER et B. ROULET, *Éléments de physique statistique* (Hermann, 1997).
- [21] W. E. LAMB JR et M. O. SCULLY, *The photoelectric effect without photons*, rapp. tech. (Center For Theoretical Studies, University of Miami, 1968).
- [22] M. BERTIN, J.-P. FAROUX et J. RENAULT, *Mécanique 1 : mécanique classique de systèmes de points et notions de relativité* (Dunod Université, 1989).
- [23] J. STRNAD, « The Compton effect-Schrodinger's treatment », *European Journal of Physics* **7**, 217 (1986).

- [24] J. THORN, M. NEEL, V. DONATO, G. BERGREEN *et al.*, « Observing the quantum behavior of light in an undergraduate laboratory », *American Journal of Physics* **72**, 1210 (2004).
- [25] P. GRANGIER, G. ROGER et A. ASPECT, « Experimental evidence for a photon anticorrelation effect on a beam splitter : a new light on single-photon interferences », *EPL (Europhysics Letters)* **1**, 173 (1986).
- [26] H. KIMBLE, M. DAGENAIS et L. MANDEL, « Multiatom and transit-time effects on photon-correlation measurements in resonance fluorescence », *Physical Review A* **18**, 201 (1978).
- [27] M. FOX, *Quantum Optics : an introduction*, t. 15 (Oxford University Press, 2006).
- [28] V. JACQUES, « Source de photons uniques et interférences à un seul photon. De l'expérience des fentes d'Young au choix retardé. », thèse de doct. (École Normale Supérieure de Cachan, 2007).
- [29] L.-C. TU, J. LUO et G. T. GILLIES, « The mass of the photon », *Reports on Progress in Physics* **68**, 77 (2004).
- [30] C. GARING, *Ondes électromagnétiques dans le vide et les milieux conducteurs* (ellipses, 1998).
- [31] O. SVELTO et D. C. HANNA, *Principles of lasers* (Springer, 1998).
- [32] J.-P. BARRAT, « Introduction à la physique des lasers », *Bulletin de l'Union des Physiciens* **655** (1983).
- [33] R. CARPENTIER, J.-R. CHAMPEAU et I. LORGERÉ, *Ondes lumineuses* (De Boeck Supérieur, 2009).
- [34] R. DUFFAIT et J.-P. LIÈVRE, *Expériences d'électronique* (Bréal, 1999).
- [35] S. H. STROGATZ, *Nonlinear dynamics and chaos with student solutions manual : With applications to physics, biology, chemistry, and engineering* (CRC press, 2018).
- [36] JOLIDON, *Physique expérimentale* (EDP Sciences, 2021).