POTENTIELS « CARRES »
OU
CONSTANTS PAR « MORCEAUX »

*** Séparation des variables.**
*** Potentiels typiques et leurs modèles en « paliers ».**
*** Comportement de la fonction d'onde et de sa dérivée première en un point de discontinuité du potentiel.**
*** Marches de potentiel.**
*** Le puits plat infiniment profond.**
Le puits plat infini à une dimension.
Le puits plat infini à trois dimensions (« boite de potentiel»).
*** Le puits plat de profondeur finie.**
Etats liés.
Energies propres.
Les états de diffusion. Transmission et réflexion.
Résonances : effet Ramsauer-Townsend.
*** Simulation numérique de la diffusion d'un paquet d'ondes gaussien sur un puits de potentiel de profondeur finie.**
*** Barrière de potentiel - Effet tunnel.**
Résonances.
Effet tunnel.
*** Transparence d'une barrière en approximation WKB.**
*** Une application : le microscope à effet tunnel (STM).**
*** Transmission d'une barrière de potentiel.**
Une application : Le modèle de Gamow de l'émission alpha
*** Simulation numérique de la diffusion d'un paquet d'ondes gaussien sur une barrière de potentiel.**
*** Potentiels « delta ».**
Notion de liaison chimique.
Notion de structure de bande d'un solide unidimensionnel (modèle de Kronig-Penney).
*** Le puits double - couplage par une barrière de potentiel.**

***Un exemple standard : la molécule d'ammoniac - effet maser.**
Le double puits infini.
Le double puits fini.

*** La liaison quantique : forces d'échange.**
L'exemple de la liaison chimique.
les électrons de valence dans les molécules ou les métaux.
Les électrons des atomes (ou molécules) d'un gaz.

*** Densité d'états d'une particule libre.**

- **Puits quantiques - Hétérostructures et super-réseaux semi-conducteurs.**
  Technique de fabrication - l'épitaxie par jet moléculaire (M.B.E.).
  Dopage sélectif des super-réseaux.
  Différents types d'hétérostructures - utilisations.
  Lasers à semi-conducteurs.

Même avec le chat de Schrödinger !….

SEPARATION DES VARIABLES

UNE PARTICULE DANS UN POTENTIEL SCALAIRE INDEPENDANT DU TEMPS

L'équation de Schrödinger pour une telle particule s'écrit :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(r,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r,t) + V(r)\psi(r,t) \quad (1)$$

Peut-on séparer variables d'espace et temps ?

Posons : $\psi(r,t) = \Phi(r)\chi(t)$ (2)

En reportant dans (1) on obtient :

$$\underbrace{\frac{i\hbar}{\chi(t)}\frac{d\chi(t)}{dt}}_{f(t)} = \underbrace{\frac{1}{\Phi(r)}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Phi(r)\right] + V(r)}_{g(r)} \quad (3)$$

$$(3) \Rightarrow \begin{cases} i\hbar\dfrac{\partial\chi(t)}{\partial t} = E\chi(t) \rightarrow \chi(t) = Ae^{-\frac{i}{\hbar}Et} = Ae^{-i\omega t} & (4) \\ \left[\underbrace{-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)}_{H}\right]\Phi(r) = E\Phi(r) \Leftrightarrow H\Phi(r) = E\Phi(r) & (5) \end{cases}$$

La constante de séparation des variables, E, s'identifie à l'énergie de la particule de masse m et $E = \hbar\omega$ (1ère relation d'Einstein).

$$(5) \Leftrightarrow \nabla^2\Phi(r) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Phi(r) = 0 \quad (6)$$

En résumé :

- Si $V = V(r)$, il existe des solutions du type $\Phi(r)\chi(t)$. Elles sont appelées **solutions stationnaires** ou **états stationnaires.** Elles correspondent aux états d'une particule ayant une énergie bien définie $E = \hbar\omega$.
- $\Phi(r)$ est solution de **l'équation de Schrödinger indépendante du temps :**

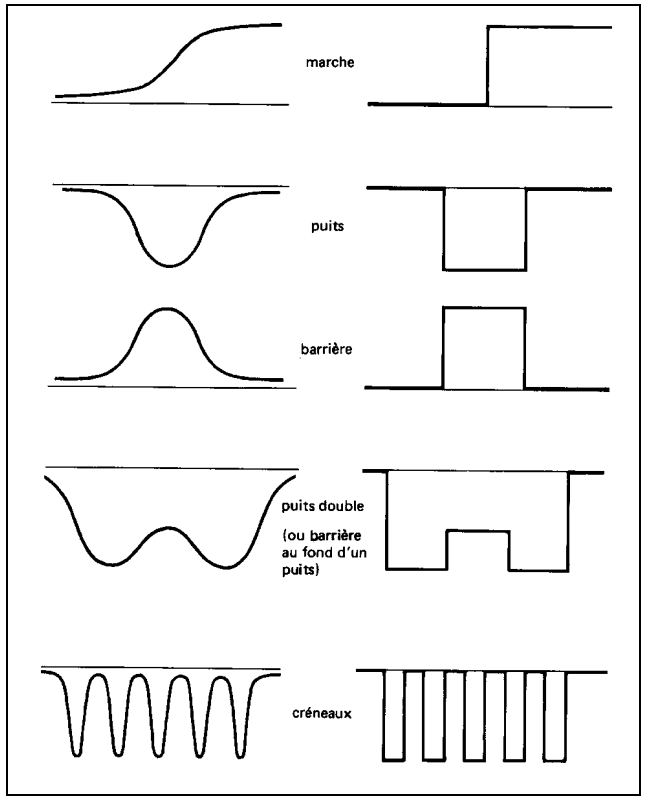
$$H\Phi(r) = E\Phi(r)$$

qui est une **équation aux valeurs propres** de l'opérateur linéaire H. Les énergies permises sont les **valeurs propres de H.**

- Si des solutions $\Phi_n(r)$ peuvent être trouvées pour différentes valeurs de E_n, la combinaison linéaire : $\psi(r,t) = \sum_n c_n\Phi_n(r)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$ est aussi solution de l'équation de Schrödinger (1) car il s'agit d'une équation linéaire. Néanmoins, une telle combinaison linéaire ne peut pas représenter une particule d'énergie bien définie.

POTENTIELS "CARRES"

L'étude des potentiels « carrés » ou « constants par morceaux » est justifiée par le fait que tout potentiel réel peut être approximé par une fonction constante par morceaux.



Potentiels typiques et leurs modèles en "paliers"

Restreignons nous ici aux potentiels carrés unidimensionnels $V(x)$.

Supposons que $V(x)=V=$ constante dans certaines régions de l'espace. Dans de telles régions, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\Phi(x)=0 \qquad (1)$$

- $E>V$

$$(1)\rightarrow \frac{d^2\Phi(x)}{dx^2}+k^2\Phi(x)=0 \qquad \text{avec : } E-V=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$$

dont la solution la plus générale s'écrit : $\Phi(x)=Ae^{ikx}+A'e^{-ikx}$ où A et A' sont des constantes complexes $(\in \mathrm{C})$.

- $E<V$

$$(1)\rightarrow \frac{d^2\Phi(x)}{dx^2}-\rho^2\Phi(x)=0 \qquad \text{avec : } V-E=\frac{\hbar^2\rho^2}{2m}$$

dont la solution la plus générale s'écrit : $\Phi(x)=Be^{\rho x}+B'e^{-\rho x}$ où B et B' sont des constantes complexes $(\in \mathrm{C})$.

Note : Une solution existe dans la région classiquement interdite.

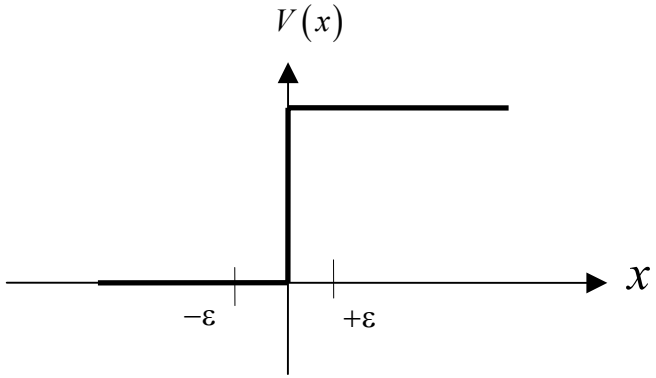
- $E=V$

$$(1)\rightarrow \frac{d^2\Phi(x)}{dx^2}=0$$

dont la solution la plus générale s'écrit : $\Phi(x)=Cx+C'$ où C et C' sont des constantes complexes $(\in \mathrm{C})$.

Quel est le comportement de la fonction d'onde en un point de discontinuité du potentiel ?

- **Discontinuité de première espèce du potentiel** (V reste fini) :



On intègre (1) sur l'intervalle $[-\varepsilon,+\varepsilon]$ et on fait tendre $\varepsilon \to 0$.

$$\left[\left(\frac{d\Phi(+\varepsilon)}{dx}\right)_{\varepsilon\to 0}-\left(\frac{d\Phi(-\varepsilon)}{dx}\right)_{\varepsilon\to 0}\right]=\frac{2m}{\hbar^2}\underbrace{\int_{-\varepsilon\to 0}^{+\varepsilon\to 0}(V(x)-E)\Phi(x)dx}_{\to 0 \text{ (car } V \text{ reste fini sur } [-\varepsilon,+\varepsilon])}$$

$\Rightarrow \frac{d\Phi(x)}{dx}$ est continue.

Pour une discontinuité de première espèce du potentiel, les conditions aux limites sont donc :

$\Phi(x)$ et $\frac{d\Phi(x)}{dx}$ continues .

- **Discontinuité de seconde espèce du potentiel** (V devient ∞) : $V(x)=K\delta(x)$

$$\left[\left(\frac{d\Phi(+\varepsilon)}{dx}\right)_{\varepsilon\to 0}-\left(\frac{d\Phi(-\varepsilon)}{dx}\right)_{\varepsilon\to 0}\right]=\frac{2m}{\hbar^2}\int_{-\varepsilon\to 0}^{+\varepsilon\to 0}(K\delta(x)-E)\Phi(x)dx$$

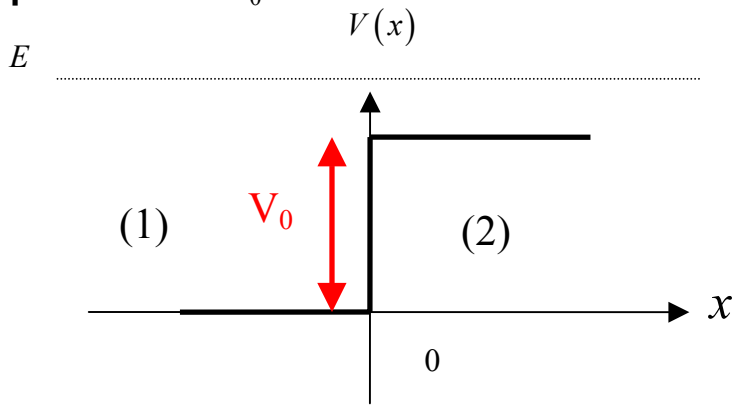
$$=\frac{2mK}{\hbar^2}\Phi(0)$$

Pour une discontinuité de seconde espèce du potentiel, les conditions aux limites sont donc :

$\Phi(x)$ continue mais $\frac{d\Phi(x)}{dx}$ présente une discontinuité finie.

MARCHES DE POTENTIEL

- **Supposons** $E > V_0$



posons $k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ $\quad k_2 = \sqrt{\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}}$

Les solutions de l'équation de Schrödinger dans les régions (1) et (2) sont :

$$\Phi_1(x) = A_1 e^{ik_1 x} + A'_1 e^{-ik_1 x} \text{ et } \Phi_2(x) = A_2 e^{ik_2 x} + A'_2 e^{-ik_2 x}$$

$\Phi(x)$ est continue en $x = 0 \Rightarrow A_1 + A'_1 = A_2 + A'_2$

$\frac{d\Phi}{dx}$ est continue en $x = 0 \Rightarrow ik_1 A_1 - ik_1 A'_1 = ik_2 A_2 - ik_2 A'_2$

(discontinuité de première espèce)

Nous avons deux équations et quatre inconnues. Il n'existe donc pas de solution unique.

Supposons que la particule provienne de la région (1) et se dirige vers la région (2). Elle peut être transmise ou réfléchie sur la barrière $\Rightarrow A'_2 = 0$.

$$\begin{cases} A_1 + A'_1 = A_2 \\ ik_1 A_1 - ik_1 A'_1 = ik_2 A_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{A'_1}{A_1} = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \\ \frac{A_2}{A_1} = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} \end{cases}$$ Les deux rapports sont réels et positifs $\Rightarrow$ **il n'y a pas de déphasage à la réflexion ou à la transmission.**

Probabilité de réflexion (R) et de transmission (T)

Les solutions dans les régions (1) et (2) sont des solutions d'ondes planes $\notin L^2$ et donc non normalisables. Les solutions d'ondes planes sont utilisées pour décrire des courants stationnaires de particules. Pour évaluer les probabilités de réflexion et de transmission d'un tel faisceau, comparons les **flux réfléchi et transmis** avec le **flux incident.**

Soit $P(x)$ la densité de probabilité de présence en x et soit x_0 un point de la région (1), x'_0 un point de la région (2). On a :

flux incident $\propto v_1 P_i(x_0)$, flux réfléchi $\propto v_1 P_r(x_0)$ et flux transmis $\propto v_2 P_t(x'_0)$

$$R = \frac{v_1 P_r(x_0)}{v_1 P_i(x_0)} = \frac{|A'_1|^2}{|A_1|^2} \text{ et } T = \frac{v_2 P_t(x'_0)}{v_1 P_i(x_0)} = \frac{k_2 |A_2|^2}{k_1 |A_1|^2}$$

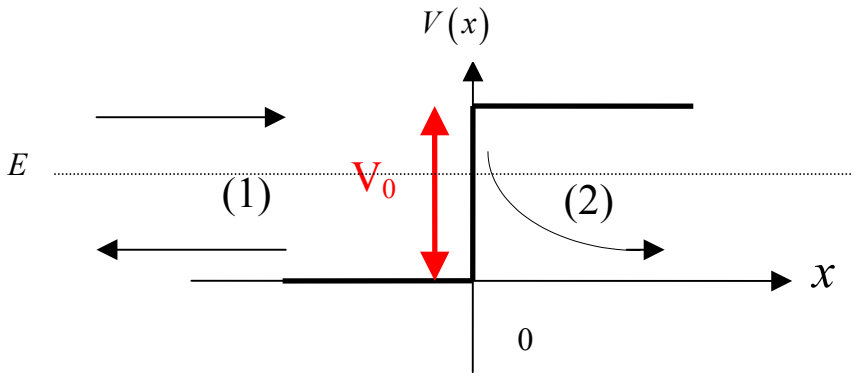
$$\boxed{R = 1 - \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2} \text{ et } T = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2} \quad (R + T = 1)}$$

Classiquement la probabilité de réflexion est nulle.

En mécanique quantique

$$\begin{cases} R \to 0 \\ T \to 1 \end{cases} \text{ si } E >> V_0 \quad (\text{alors } k_2 \to k_1)$$

- **Supposons** $E < V_0$



posons : $k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ et $\rho_2 = \sqrt{\frac{2m(V-E)}{\hbar^2}}$

Les solutions de l'équation de Schrödinger dans les régions (1) et (2) sont :

$$\Phi_1(x) = A_1 e^{ik_1 x} + A'_1 e^{-ik_1 x} \text{ et } \Phi_2(x) = B_2 e^{\rho_2 x} + B'_2 e^{-\rho_2 x}$$

$\Phi(x)$ est continue en $x = 0 \Rightarrow A_1 + A'_1 = B'_2$
(on utilise le fait que $\Phi(x)$ devant rester finie pour $x \to \infty, \Rightarrow B_2 = 0$)

$\frac{d\Phi}{dx}$ est continue en $x = 0 \Rightarrow ik_1 A_1 - ik_1 A'_1 = -\rho_2 B'_2$
(discontinuité de première espèce)

On trouve : $\frac{A'_1}{A_1} = \frac{k_1 - i\rho_2}{k_1 + i\rho_2}$ et $\frac{B'_2}{A_1} = \frac{2k_1}{k_1 + i\rho_2}$. Cette fois les rapports sont complexes et il apparaît **un déphasage à la réflexion.**

$R = \frac{|A'_1|^2}{|A_1|^2} = 1$ et donc $T = 0$ **(il n'y a pas de flux transmis)**

Note : Si $V_0 \to \infty, \rho_2 \to \infty, \frac{A'_1}{A_1} \to -1, \frac{B'_2}{A_1} \to 0$**.** On a dans ce cas un déphasage de π.

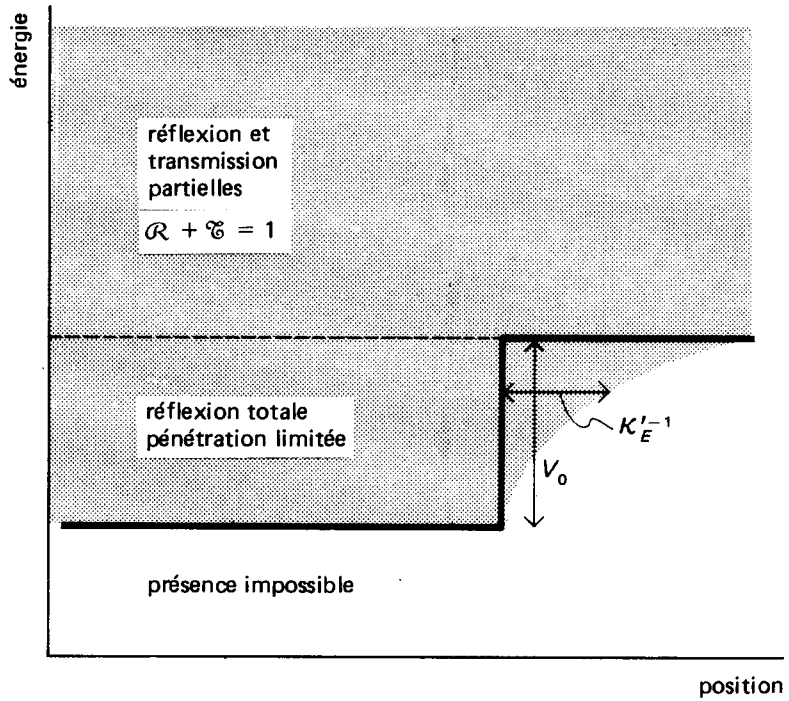
Si $V_0 = \infty$ alors $A'_1 = -A_1, B'_2 = 0, \Phi_2(x) = 0, \Phi(x)$ est continue en $x = 0$ puisque $\Phi(0) = 0$

mais $\frac{d\Phi}{dx}$ n'est pas continue . Nous avons :

$$\Phi_1(x) = 2iA_1 \sin k_1 x \to \frac{d\Phi_1}{dx} = 2ik_1 A_1 \cos k_1 x \neq 0 \forall x$$

En guise de résumé :

La théorie quantique est plus tolérante que la théorie classique en ceci qu'elle autorise la présence d'une particule en certaines zones où, classiquement, l'énergie cinétique serait négative et la présence d'une particule impossible. Mais cette tolérance est **locale** et ne s'étend pas à l'ensemble de l'espace : une particule ne peut se trouver dans un état où l'énergie cinétique classique serait **partout** négative.



Particule et marche de potentiel

Trois types de situation se présentent suivant la valeur de l'énergie. Le grisé indique le domaine autorisé en énergie et position.

$K'_E = \frac{1}{\hbar}\sqrt{V_0 + |E|}$

LE PUITS PLAT INFINIMENT PROFOND

• Le puits plat infini à une dimension

Soit $\begin{cases} x = 0 \\ x = a \end{cases}$ les extrémités de la zone de confinement.

En dehors de cette zone la densité de probabilité de présence (et donc la fonction d'onde) d'une particule est identiquement nulle.

Déterminons les fonctions d'onde de ses états stationnaires.

Dans la région $0 \le x \le a$, le potentiel est nul, la fonction d'onde est donc une superposition d'ondes planes : $\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$.

Les conditions aux limites sont : $\begin{cases} \Psi(0) = 0 \\ \Psi(a) = 0 \end{cases}$. La première implique $A + B = 0$.

En posant $A = \frac{C}{2i}$, la fonction d'onde s'écrit : $\Psi(x) = C \sin kx$ et la deuxième condition aux limite fixe les valeurs possibles de k :

$\sin ka = 0 \Rightarrow k = n\frac{\pi}{a}$, $n = 1,2,3,\cdots$ Seuls interviennent ici les entiers positifs, car la valeur $n = 0$ **du nombre quantique** n annule k et donc la fonction d'onde et les entiers négatifs ne changent que le signe de $\Psi(x)$, définie de toute façon à une phase près.

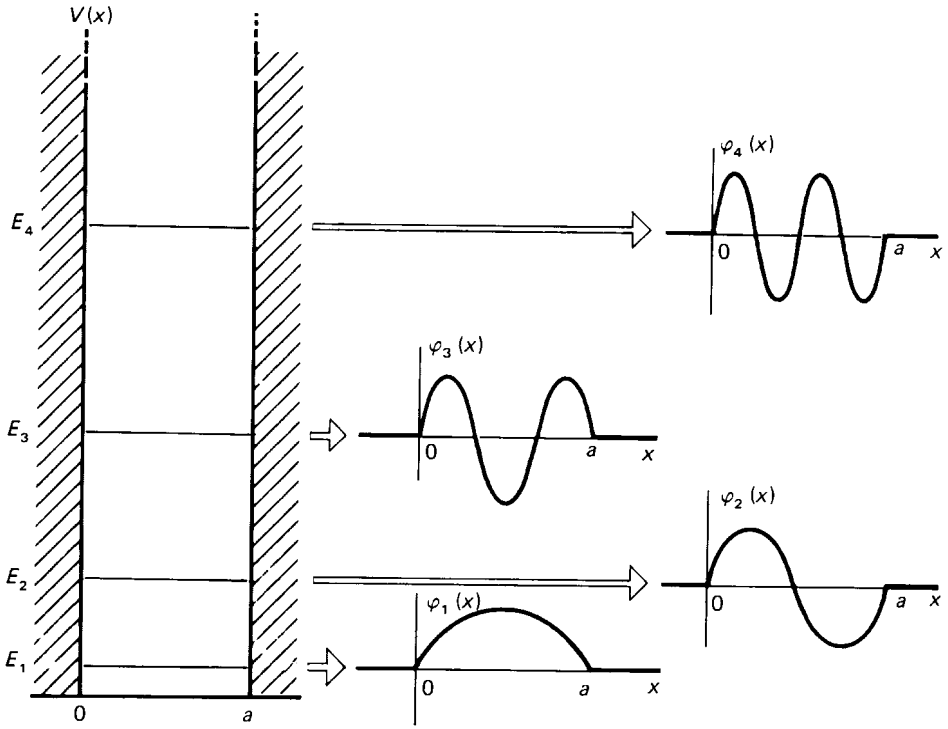
L'énergie $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ de la particule se trouve donc quantifiée du fait de son confinement :

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (n = 1,2,3,\cdots)$$

Remarquons que le niveau fondamental possède une énergie $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \neq 0$, contrairement à celui d'une particule classique dans le même potentiel.
Les fonctions d'onde des états stationnaires s'écrivent donc : $\Psi_n(x) = C \sin\left(n \frac{\pi x}{a}\right) n = 1,2,\cdots$
soit après normalisation sur $[0,a]$:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(n \frac{\pi x}{a}\right) \quad n = 1,2,\cdots$$

On remarque en particulier - et ce fait est de portée générale - que la fonction d'onde d'ordre n possède $(n-1)$ zéros (en plus des zéros aux bords du puits qui, eux, sont particuliers à la situation).



Le puits plat infiniment profond

Un puits infiniment profond à fond plat représente le confinement d'une particule par ailleurs libre, sur un segment aux extrémités infranchissables.
Les niveaux d'énergie quantifiés sont indiqués sur le diagramme et, en regard, sont esquissés les fonctions d'onde des états stationnaires correspondants.

- **Le puits plat infini à trois dimensions (boîte)**

Considérons le cas d'une boîte parallélépipédique aux côtés de longueur a,b,c. Le potentiel est alors :

$V=0$ si $\begin{cases}0<x<a\\0<y<b\\0<z<c\end{cases}$, $V=\infty$ sinon. Les conditions aux limites s'écrivent :

a) $\begin{cases}\Psi(x=0,y,z)=0\\\Psi(x=a,y,z)=0\end{cases}$ b) $\begin{cases}\Psi(x,y=0,z)=0\\\Psi(x,y=b,z)=0\end{cases}$

c) $\begin{cases}\Psi(x,y,z=0)=0\\\Psi(x,y,z=c)=0\end{cases}$

On voit que pour chacune des coordonnées x,y,z séparément, la fonction d'onde obéit aux mêmes conditions que celle d'un puits plat infini unidimensionnel de largeur a,b,c respectivement. Elle doit donc avoir, par exemple en x, la dépendance obtenue précédemment. Ainsi on peut écrire : $\Psi(x,y,z)=\sin(k_x x)\eta(y,z)$ avec $k_x=n_x\frac{\pi}{a}$, n_x entier positif.

Le même raisonnement étendu aux deux autres coordonnées fournit la fonction d'onde sous la forme factorisée :

$$\Psi(x,y,z)=A\sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z)$$

$$\text{avec : } k_x=n_x\frac{\pi}{a},k_y=n_y\frac{\pi}{b},k_z=n_z\frac{\pi}{c}$$

n_x,n_y,n_z entiers >0. Quant à l'énergie $E=\frac{\hbar^2\left(k_x^2+k_y^2+k_z^2\right)}{2m}$ de l'état stationnaire précédent, elle est quantifiée par les nombres quantiques n_x,n_y,n_z entiers >0 et vaut :

$$\boxed{E_{n_x,n_y,n_z}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right)}$$

On constate ici encore la quantification de l'énergie, due au confinement, qui dépend maintenant de trois nombre quantiques. Mais un phénomène nouveau apparaît, la dégénérescence des valeurs propres de l'énergie, à savoir la coïncidence des niveaux d'énergie appartenant à des états différents. En effet, plusieurs ensemble de valeurs de (n_x,n_y,n_z), peuvent en principe conduire à la même valeur propre E_{n_x,n_y,n_z}. C'est tout particulièrement le cas lorsque la boîte est cubique $(a=b=c)$, auquel cas :

$E_{n_x,n_y,n_z}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)$. Il est alors évident que tout niveau caractérisé par trois nombres quantiques différents (n_x,n_y,n_z) est 6 fois dégénéré, puisqu'il existe 6 façons de distribuer ces 3 valeurs différentes entre les 3 nombres (n_x,n_y,n_z). Si deux des nombres quantiques sont égaux, la dégénérescence

est triple. Un niveau caractérisé par trois nombres quantiques égaux n'est pas dégénéré - en général. Car s'ajoutent à ces dégénérescences « normales », dues à la symétrie du problème, des dégénérescence « accidentelles », dues à certaines coïncidences numériques, par exemple :

$E_{1,1,5} = E_{3,3,3}$ puisque $1^2 + 1^2 + 5^2 = 3^2 + 3^2 + 3^2 = 27$

$E_{1,4,4} = E_{2,2,5}$ puisque $1^2 + 4^2 + 4^2 = 2^2 + 2^2 + 5^2 = 33$

$E_{1,2,7} = E_{3,3,6} = \mathrm{E}_{2,5,5}$ puisque $1^2 + 2^2 + 7^2 = 3^2 + 3^2 + 6^2 = 2^2 + 5^2 + 5^2 = 54$

On voit que le spectre d'énergie d'une particule dans un puits infini aussi simple et symétrique qu'il soit est d'une belle complexité et n'a plus la régularité du plat infini à une dimension. Il n'est donc pas surprenant que des systèmes physiques plus réalistes (noyaux atomiques par exemple) présentent des spectres d'une richesse et d'une apparente irrégularité considérables. Malgré sa simplicité, le puits plat infini à trois dimensions fournit un modèle permettant de comprendre certains phénomènes physiques complexes comme la coloration de certains cristaux (centres F des cristaux alcalins : cf. préceptorat).

LE PUITS PLAT FINI

L'expérience acquise précédemment dans l'étude d'une marche de potentiel nous permet de traiter *n'importe quel problème à potentiel plat par morceau.*

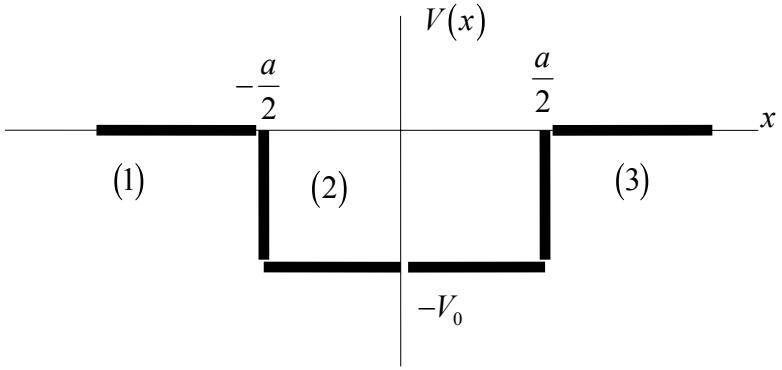
Pour trouver les fonctions d'onde des états stationnaires, il suffit d'écrire, dans chaque région où le potentiel est constant, une combinaison linéaire de fonctions exponentielles d'argument réel ou imaginaire suivant que l'énergie est inférieure ou supérieure au potentiel, puis de raccorder la fonction d'onde d'une région à l'autre en imposant les conditions de continuité de la fonction et de sa dérivée.

Illustrons cette technique en traitant le cas du « puits plat fini » ou puits à fond plat, de profondeur finie ; ce modèle de puits de potentiel est un peu plus réaliste que le puits plat infini. Le puits de potentiel de profondeur V_0 et de largeur a est décrit par :

$$V(x) = \begin{cases} 0 \text{ si } |x| > \dfrac{a}{2} \\ -V_0 \text{ si } |x| < \dfrac{a}{2} \end{cases}$$

On a choisit l'origine des énergies de façon que le potentiel à l'infini soit nul, suivant une convention usuelle, et placé l'origine des abscisses $(x = 0)$ au milieu du puits, ce qui facilitera l'exploitation

particulièrement féconde, on va le voir, de sa symétrie.



Dans chacune des régions de potentiel constant, la fonction d'onde $\Phi(x)$ d'un état stationnaire de la particule prend la forme générale :

$$\begin{cases} x \le -\dfrac{a}{2} & \Phi(x) = b_+ e^{ikx} + b_- e^{-ikx} \\ |x| \le \dfrac{a}{2} & \Phi(x) = c_+ e^{ik'x} + c_- e^{-ik'x} \\ x \ge \dfrac{a}{2} & \Phi(x) = d_+ e^{ikx} + d_- e^{-ikx} \end{cases} \text{ où } \begin{cases} k = \dfrac{1}{\hbar}\sqrt{2mE} \\ k' = \dfrac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E+V_0)} \end{cases} \quad (1)$$

Ces expressions valent - nous le savons maintenant - quelle que soit la valeur de $E > -V_0$ (puisqu'il n'existe pas d'état stationnaire d'énergie inférieure à la valeur minimale du potentiel). En particulier, si $-V_0 < E < 0$, les expressions précédentes restent valables, la valeur de k étant imaginaire pure. Il suffira de poser alors :

$$E < 0 \quad k = i\rho \quad , \quad \rho = \frac{1}{\hbar}\sqrt{-2mE} \text{ (réel)}$$

Apparaîtront ainsi dans l'expression de $\Phi(x)$ des quantités réelles exponentielles. Cependant, même si les calculs formels sont analogues, nous allons voir maintenant que la fonction d'onde décrit des situations physiques tout à fait différentes suivant que $E < 0$ ou $E > 0$

1-/ LES ETATS LIES

a) Parité

Commençons par étudier les états stationnaires liés, d'énergie $-V_0 < E < 0$ d'une particule dans le puits et leurs fonctions d'onde $\Phi(x)$.

Ayant placé l'origine au milieu du puits, on remarque que les conditions physiques sont invariantes dans l'opération de « réflexion d'espace » qui transforme x en $-x$. Il doit donc en être de même de la densité de probabilité de localisation $\rho(x) = |\Phi(x)|^2$ et le module de la fonction d'onde $\Phi(x)$ doit donc être une fonction paire de x.

$$|\Phi(x)| = |\Phi(-x)|$$

ce qui impose à $\Phi(x)$ la condition :

$$\Phi(-x) = e^{i\alpha}\,\Phi(x)$$

Notons Π l'opération de réflexion d'espace, on peut écrire encore :

$$\Phi(-x) = \Pi\Phi(x) = e^{i\alpha}\Phi(x)$$

Mais la réflexion d'espace et l'identité spatiale forment un groupe à deux éléments : la réitération de l'opération Π effectuée sur $\Phi(x)$ doit donner $\Phi(x)$ elle même ; $\Phi(x)$ doit donc obéir à la condition de symétrie :

$$\Pi\Pi\Phi(x) = \Pi\Phi(-x) = \Phi(x)$$

soit :

$$e^{2i\alpha}\,\Phi(x) = \Phi(x)$$

Ce qui fixe les valeurs possibles pour $e^{i\alpha}$: $e^{i\alpha} = \pm 1$.

Il y a donc finalement deux classes de fonctions d'onde possibles : les fonctions paires $(e^{i\alpha} = 1)$ et les fonctions impaires $(e^{i\alpha} = -1)$.

b) Les énergies propres

Dans l'un et l'autre cas, il suffit donc de déterminer $\Phi(x)$ sur la demi-droite $x > 0$; on en déduit la fonction d'onde pour $x < 0$ par symétrie. Or dans la région $x > 0$ la situation physique est celle d'une particule rencontrant une marche de potentiel de hauteur supérieure à son énergie propre (puisque $-V_0 < E < 0$).

La fonction d'onde est donc, conformément à ce qui a été montré à propos d'une marche de potentiel, exponentiellement décroissante à l'intérieur de la marche. Posant :

$k = i\rho$, $\rho = \frac{1}{\hbar}\sqrt{-2mE}$, il vient pour $x > \frac{a}{2}$:

$$\Phi(x) = d_+ e^{-\rho x} \quad (d_- = 0)$$

On en déduit la forme générale des deux classes de fonction d'onde :

Fonctions paires
$$\begin{cases} x \le -\frac{a}{2} & \Phi(x) = B_1 e^{\rho x} \\ |x| \le \frac{a}{2} & \Phi(x) = C\cos k'x \\ x \ge \frac{a}{2} & \Phi(x) = B_1 e^{-\rho x} \end{cases}$$

Fonctions impaires
$$\begin{cases} x \le -\frac{a}{2} & \Phi(x) = -B_1 e^{\rho x} \\ |x| \le \frac{a}{2} & \Phi(x) = C\sin k'x \\ x \ge \frac{a}{2} & \Phi(x) = B_1 e^{-\rho x} \end{cases}$$

où le coefficient C a été défini à partir de c_+. On a posé, pour simplifier l'écriture, $d_+ = B_1$; C et B_1 sont déterminés en imposant à la fonction d'onde et à sa dérivée d'être continues au point $x = \frac{a}{2}$ (la continuité en $x = -\frac{a}{2}$ est alors automatiquement assurée). Il vient, pour les fonctions paires :

$$\begin{cases} C\cos\left(k'\frac{a}{2}\right) = B_1 e^{-k'\frac{a}{2}} \\ -Ck'\sin\left(k'\frac{a}{2}\right) = -k' B_1 e^{-k'\frac{a}{2}} \end{cases}$$

Soit, en prenant le quotient (on aurait aussi pu écrire directement la continuité de la dérivée logarithmique $\frac{\Phi'}{\Phi}$ de la fonction d'onde) :

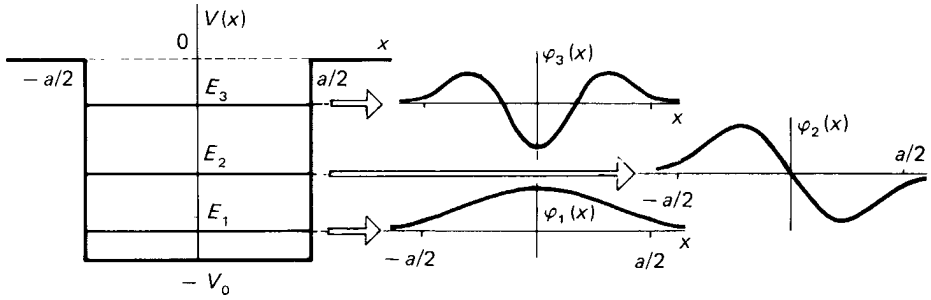
$$\begin{cases} k'\tan\left(k'\frac{a}{2}\right) = \rho \quad \text{pour les fonctions paires} \\ k'\cot\left(k'\frac{a}{2}\right) = -\rho \quad \text{pour les fonctions impaires} \end{cases}$$

Les deux conditions peuvent d'ailleurs être condensées en une seule, d'usage parfois plus commode :

$$\cos(k'a) + \eta(E)\sin(k'a) = 0 \text{ avec } \eta = \frac{\rho^2 - k'^2}{2\rho k'}$$

Ces conditions s'interprètent comme des conditions de quantification de l'énergie : elles ne sont en effet satisfaites que pour certaines valeurs de E, les valeurs propres précisément. Une particule astreinte à rester localisée à l'intérieur d'un puits a une énergie quantifiée. On retrouve là le fait général que tout confinement spatial d'une particule conduit à la quantification de son énergie.

Par résolution graphique des relations de quantification précédentes, on constate que le spectre de la particule est constitué par une suite **finie** de valeurs discrètes. On constate également que même pour des valeurs faibles de V_0, il existe toujours au moins un état lié. C'est là une particularité du problème à une dimension qui n'existe pas dans le cas à trois dimensions. Pour des valeurs plus élevées de V_0, on obtient après cette première solution paire, une succession de solutions alternativement impaires et paires limitées supérieurement à la valeur du bord du puits. Ces deux propriétés sont tout à fait générales.



Premiers états stationnaires du puits plat fini

Les fonctions d'onde des états liés, contrairement au cas (exceptionnel) du puits infini, ne s'annulent pas à l'extérieur d'un puits fini mais y présentent une « queue exponentielle ». Autrement dit, il existe une probabilité non-nulle de trouver la

particule **hors** du puits où elle est pourtant localisée...pour l'essentiel. On peut également dire que tout se passe comme si, à cause de la nature non-locale de la particule, le puits de potentiel avait une largeur effective supérieure à sa largeur stricte a.

2-/ LES ETATS DE DIFFUSION

a) Transmission et réflexion

Considérons maintenant les états stationnaires d'énergie $E>0$. Il s'agit par exemple d'une particule émise par un accélérateur qui lui communique sous forme cinétique son énergie E, venant par exemple de la gauche du puits, là où ne règne aucun potentiel. Dans la région $\left[-\frac{a}{2},\frac{a}{2}\right]$ cette particule est soumise à un potentiel attractif $-V_0$, il s'agit donc d'une expérience de **diffusion** (à une dimension) par un potentiel attractif de portée a. C'est la raison pour laquelle, on donne souvent le nom d'**états de diffusion** aux états non-liés.

La fonction d'onde d'un tel état a pour expression (1) où, comme pour la marche, on posera $d_-=0$ pour signifier qu'il n'y a pas de source de particules à droite. Es valeurs des autres coefficients sont fixées par des conditions de continuité imposées à la fonction d'onde et sa dérivée aux points $x=\pm\frac{a}{2}$ de discontinuité du potentiel ; soit :

$$\begin{cases} b_+e^{-ik\frac{a}{2}}+b_-e^{ik\frac{a}{2}}=c_+e^{-ik'\frac{a}{2}}+c_-e^{ik'\frac{a}{2}} \\ kb_+e^{-ik\frac{a}{2}}-kb_-e^{ik\frac{a}{2}}=k'c_+e^{-ik\frac{a}{2}}-k'c_-e^{ik'\frac{a}{2}} \\ c_+e^{-ik'\frac{a}{2}}+c_-e^{ik'\frac{a}{2}}=d_+e^{ik\frac{a}{2}} \\ k'c_+e^{-ik'\frac{a}{2}}+k'c_-e^{ik'\frac{a}{2}}=kd_+e^{ik\frac{a}{2}} \end{cases}$$

On dispose ainsi d'un système de quatre équations linéaires et homogènes à cinq inconnues, ce qui permet d'exprimer quatre des inconnues en fonction de la cinquième, quelles que soient les valeurs des coefficients numériques du système, en d'autres termes, quelle que soit la valeur propre de l'énergie E considérée. Contrairement aux énergies des états liés, celles des états de diffusion ne sont pas quantifiées…ce qui est normal puisque la particule n'est pas confinée dans une région de l'espace.

Sont particulièrement intéressants les coefficients b_- et d_+ des ondes réfléchies et transmises. Comme ils sont proportionnels à b_+, il est

commode de définir les facteurs de transmission A_t et de réflexion A_r par : $\begin{cases} b_- = A_r b_+ \\ d_+ = A_t b_+ \end{cases}$.

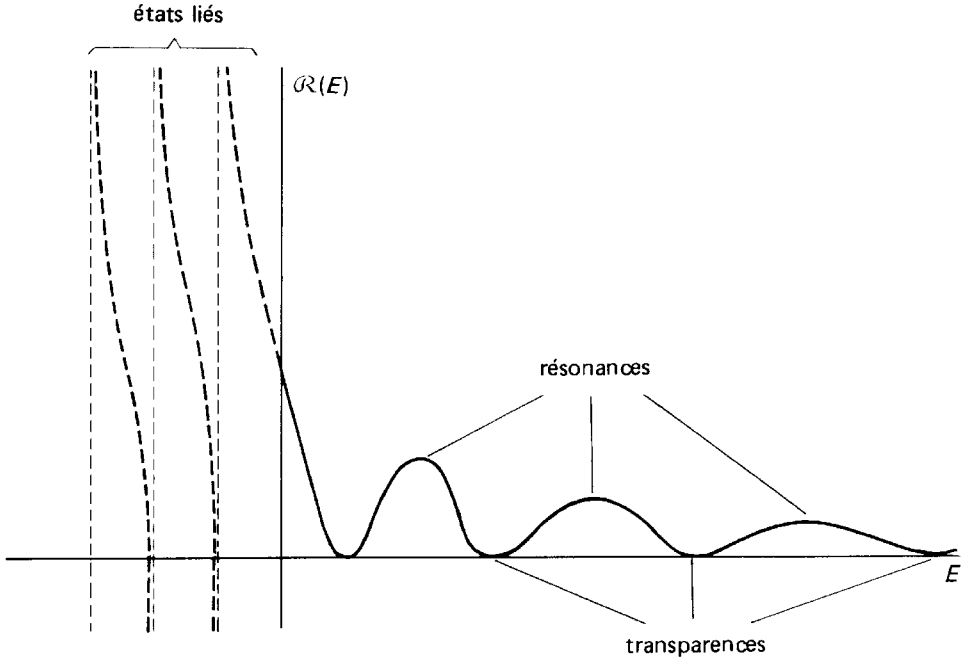
Un calcul (un peu laborieux) donne :

$$\begin{cases} A_r = \dfrac{i\dfrac{k'^2-k^2}{2kk'}\sin k'a}{\cos k'a - i\dfrac{k'^2+k^2}{2kk'}\sin k'a}e^{-ika} \\ A_t = \dfrac{1}{\cos k'a - i\dfrac{k'^2+k^2}{2kk'}\sin k'a}e^{-ika} \end{cases}$$

D'où les coefficients de réflexion et de transmission :

$$\begin{cases} R = |A_r|^2 = \dfrac{\left(\dfrac{k_0^2}{2kk'}\right)^2 \sin^2 k'a}{1+\left(\dfrac{k_0^2}{2kk'}\right)^2 \sin^2 k'a} \\ T = |A_t|^2 = \dfrac{1}{1+\left(\dfrac{k_0^2}{2kk'}\right)^2 \sin^2 k'a} \end{cases} \quad \text{avec :} \quad \begin{cases} k = \dfrac{1}{\hbar}\sqrt{2mE} \\ k' = \dfrac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E+V_0)} \\ k_0 = \dfrac{1}{\hbar}\sqrt{2mV_0} \end{cases}$$

C'est le coefficient R qui caractérise l'efficacité de la diffusion par le potentiel. En effet, l'onde émergente vers "l'avant" d'amplitude d_+ peut être considérée comme somme de l'onde *incidente* (d'amplitude b_+) et de l'onde *diffusée* vers l'avant ; le coefficient T qui mesure la proportion de particules transmises, fait intervenir à la fois l'intensité de l'onde incidente, celle de l'onde diffusée et un terme d'interférence. Il est donc impossible de distinguer, vers l'avant, les particules "vraiment" diffusées par le puits, de celles qui proviendraient, sans interaction avec le potentiel, du faisceau incident. Par contre la diffusion vers l'arrière, dont le coefficient de réflexion R mesure l'importance est purement due à l'action du puits de potentiel sur les particules (si $V_0 = 0, R = 0$). La variation de R avec l'énergie permet de distinguer deux types de situations physiques particulières.



Le coefficient de réflexion d'un puits plat fini

Le coefficient $R(E)$ montre des oscillations caractéristiques :

Maxima : résonances (de plus en plus larges)

Minima : transparence

La fonction $R(E)$ prolongée formellement pour les valeurs négatives de l'énergie exhibe des pôles (maxima infinis) pour les états liés

b) Transparences

Le coefficient de réflexion s'annule pour $k'a = n\pi$ (alors $T = 1$). Autrement dit, il existe des valeurs particulières de l'énergie pour lesquelles le potentiel ne rétrodiffuse pas les particules. Elles passent toutes $(T = 1)$ à travers la région d'interaction : la diffusion est totalement inefficace, comme si le puits était "transparent". La condition précédente montre que la largeur de la zone d'interaction correspond alors exactement à un multiple entier de la longueur d'onde, condition analogue à l'accord d'impédance dans un guide d'ondes classique. Une telle situation se manifeste clairement par exemple lors de la diffusion des électrons par des atomes de gaz rares (**effet Ramsauer-Townsend**) car leur inertie chimique résulte de leur structure électronique en couches complètes et se traduit par un potentiel d'interaction à portée limitée et aux bords abrupts, analogue à un puits plat fini à trois dimensions.

c-/ Résonances

Les maxima du coefficient de réflexion R correspondent à peu près aux valeurs de l'énergie telles que : $k'a \simeq \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi$. Le potentiel agit alors sur la particule de façon maximale. On dit qu'il y a "*résonance"* On peut montrer que dans ces conditions, la particule est en quelque sorte "piégée" par le puits, au sens où elle passe dans la zone d'interaction un temps maximal avant d'en sortir. C'est pourquoi les résonances sont également appelées "états quasi liés".

En résumé :

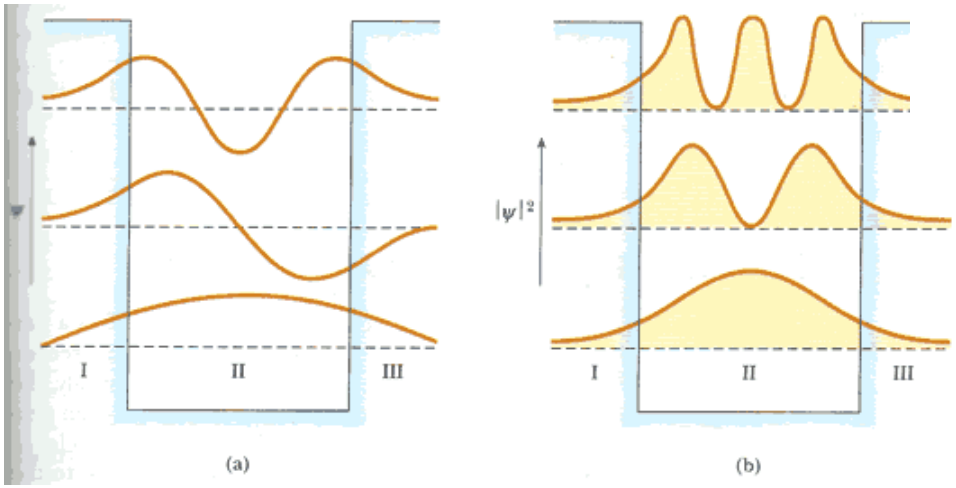
L'opérateur représentant l'énergie d'un système est H . Ses valeurs propres E sont les énergies possibles du système. Si le potentiel $V(x)$ est indépendant du temps, les variables sont séparables : $\Psi(r,t) = \Phi(r)\chi(t)$, $\Phi(r) = \Phi_E(r)$ est une fonction propre de H et l'énergie du système est certaine. On trouve les fonctions propres de H en résolvant $H\Phi_E(r) = E\Phi_E(r)$. Nous avons résolu cette équation dans des régions de l'espace où le potentiel est constant par morceaux.

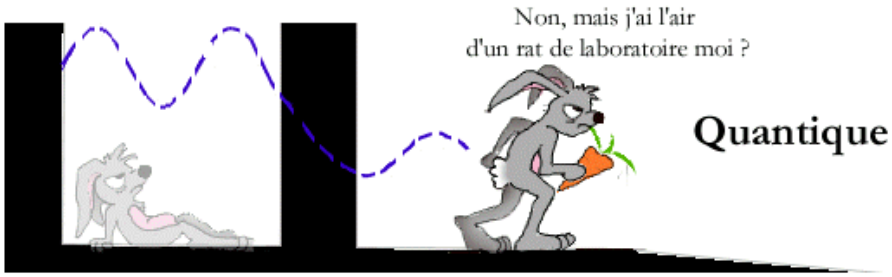
- **Régions ne contenant pas de puits de potentiel :**

Il existe une fonction propre $\forall E > V$. Ces fonctions propres sont des ondes planes (de carrés non sommables). Elles ne peuvent représenter une particule isolée mais un **flux constant de particules**
Nous pouvons alors calculer des coefficients de réflexion et de transmission par comparaison des flux (flux $\propto k\left|\Phi(x)\right|^2$)

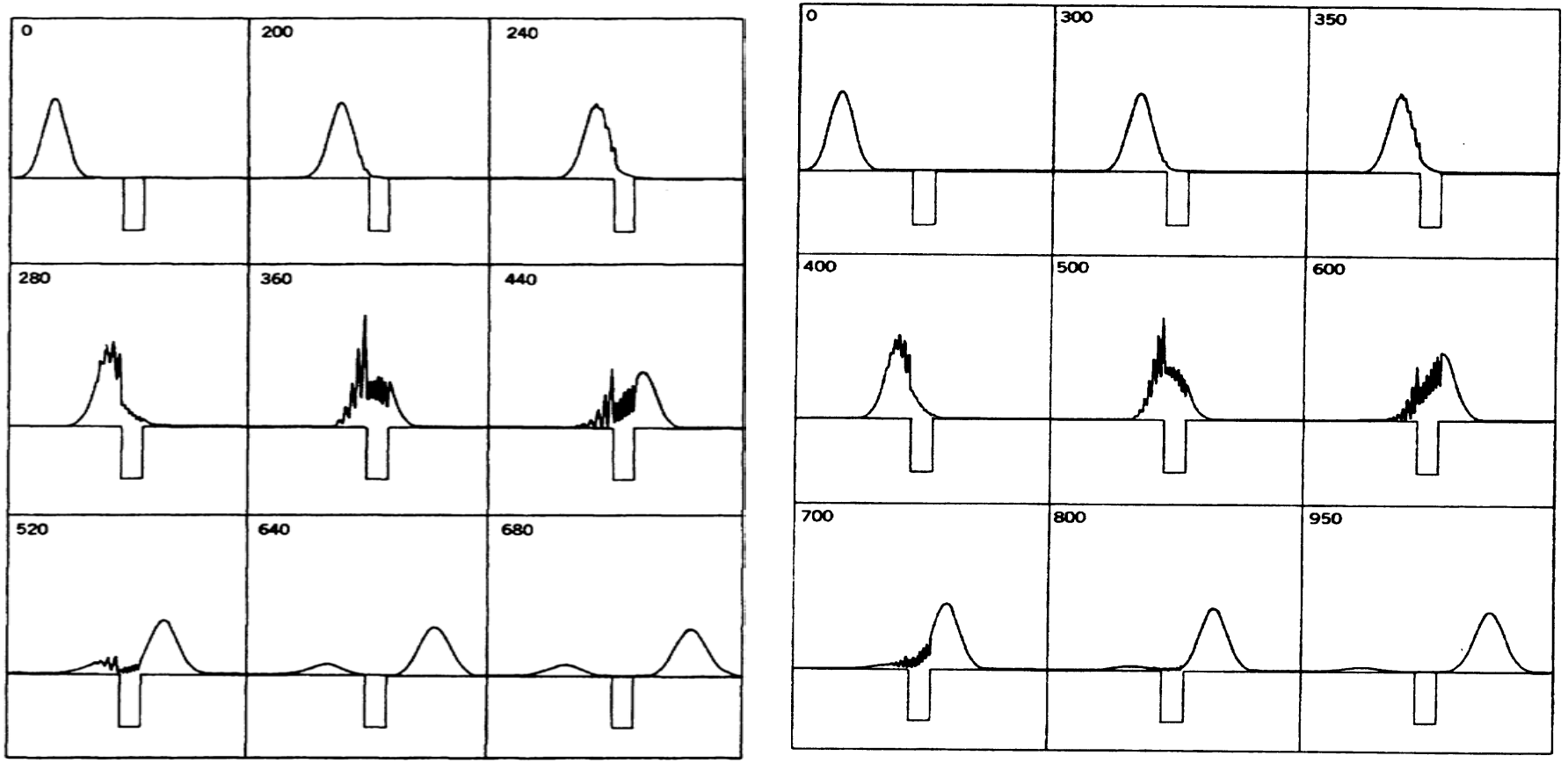
- **Régions contenant un puits de potentiel :**

Si $-V_0 < E < 0$ les fonctions propres n'existent que pour certaines valeurs propres .





Se souvenir que, pour un puits, de profondeur finie, la probabilité de présence n'est pas nulle à l'extérieur du puits !….



Simulation numérique de la diffusion d'un paquet d'ondes gaussien sur un <u>puits</u> de potentiel

- *Sur la **figure de gauche** : l'énergie moyenne du paquet d'ondes est égale à la moitié de la profondeur du puits.*
- *Sur la **figure de droite** : l'énergie moyenne du paquet d'ondes est égale à la profondeur du puits.*

Les nombres qui figurent dans les différentes cases indiquent le temps écoulé (en unité arbitraire).

D. Marchand

POTENTIELS $\alpha\delta(x)$

APPLICATION : un modèle simple de molécule et de solide unidimensionnels

1-/ Soit une particule de masse m placée dans un potentiel à une dimension

$$V(x)=\alpha\delta(x) \quad (\alpha<0, \text{ potentiel attractif}) \quad (1)$$

où $\delta(x)$ est la distribution de Dirac :

$$\left(\delta(x)=\begin{cases}0 \text{ si } x\neq 0\\ \infty \text{ si } x=0\end{cases} \text{ avec } \begin{cases}\int_{-\infty}^{+\infty}\delta(x)dx=1\\ \int_{-\infty}^{+\infty}f(x)\delta(x-a)=f(a)\end{cases}\right)$$

a) Quelle est la dimension de α ?

b) Montrer par des considérations de symétrie que la fonction d'onde $\psi(x)$ de la particule est nécessairement paire.

c) Ecrire l'équation de Schrödinger de la particule $\forall x$. On s'intéresse aux états liés (bound states) de la particule (c'est-à-dire aux états d'énergie E négative). On pose

$$E=-\frac{\hbar^2K^2}{2m} \text{ et } \lambda_0=-\frac{\hbar^2}{m\alpha} \quad (3)$$

Ecrire l'équation de Schrödinger précédente en fonction de K et λ_0.

Donner son expression pour $x\neq 0$ et la forme générale $\psi(x)$ de sa solution.

Sachant que $\psi(x)\in L^2$, espace des fonctions de carré sommable, et que $\psi(x)$ est continue en $x=0$, en déduire l'expression générale des états liés.

d) En intégrant l'équation de Schrödinger, écrite pour $\forall x$, sur un intervalle de largeur 2ε centré sur l'origine, déduire que le « saut » de la dérivée première de la fonction d'onde est

$$\psi'(0^+)-\psi'(0^-)=-\frac{2}{\lambda_0}\psi(0) \quad (2)$$

Combien y a-t-il d'états liés ?
De quelle énergie ?
Donner l'expression de la fonction d'onde.

e) On s'intéresse maintenant aux états de diffusion (scattering states) de la particule $(E>0)$.

Calculer le coefficient de transmission T du puits de potentiel (1) en fonction de l'énergie E. En donner

ses limites pour les grandes et les faibles valeurs de l'énergie.

2-/ Soit un double potentiel δ :

$$V(x)=\alpha\left[\delta\left(x+\frac{d}{2}\right)+\delta\left(x-\frac{d}{2}\right)\right] \quad (\alpha<0).$$

a) Ecrire la forme générale des fonctions d'onde pour les états liés. Quelle est la condition de quantification ?

b) Discuter, à l'aide d'une résolution graphique, le nombre d'états liés en fonction de la distance d.

c) Expliquer en quoi ce qui précède peut constituer un modèle simple de molécule unidimensionnelle (ion moléculaire H_2^+ par exemple).

3-/ On considère maintenant que la particule est soumise à un peigne de Dirac

$$V(x)=\alpha\sum_{n=-\infty}^{n=+\infty}\delta(x-na) \quad (\alpha<0)$$

et on s'intéresse à ses états de diffusion.

a) Ecrire l'équation de Schrödinger de la particule valable $\forall x$ en fonction de K et λ_0.

b) Le potentiel $V(x)$ étant périodique, de période a, $V(x)=V(x+a)$, les états propres de la particule doivent avoir la même symétrie. Vérifier qu'il en est ainsi en posant que $\psi(x)=u(x)e^{ikx}$, $\forall k$ et $u(x)=u(x+a)$. De telles fonctions sont appelées fonctions de Bloch.

c) En utilisant l'équation de Schrödinger de la particule écrite pour $x\neq na$ et les conditions de passage vues précédemment (continuité de la fonction d'onde et saut fini de la dérivées première en $x=na$), montrer que la condition de quantification s'écrit

$$\left|\frac{a}{\lambda_0}\left(\frac{\sin Ka}{Ka}\right)+\cos Ka\right|\leq 1$$

Pour simplifier, on pourra prendre une solution de l'équation de Schrödinger sous la forme $\psi(x)=e^{iKx}+Ce^{-iKx}$

d) Que peut-on en conclure quant à la répartition des états de diffusion d'un électron dans un tel solide unidimensionnel ?

Le modèle simple de solide unidimensionnel décrit ici est connu sous le nom de « modèle de Krönig-Penney ».

1-/ a) La « fonction » δ est en réalité une distribution. On peut la considérer ici du point de vue de la physique et la traiter comme une fonction ordinaire ; cette approche, bien que non-rigoureuse mathématiquement, est suffisante pour les applications à la mécanique quantique.
On montre que les fonctions suivantes tendent vers $\delta(x)$, c'est-à-dire satisfont à

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-x_0) f(x) = f(x_0)$$

lorsque le paramètre ε tend vers zéro par valeurs positives :

$$\frac{1}{2\varepsilon} e^{-\frac{|x|}{\varepsilon}} \quad , \quad \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2} \quad , \quad \frac{1}{\varepsilon\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{\varepsilon^2}} \quad , \quad \frac{1}{\pi} \frac{\sin\left(\frac{x}{\varepsilon}\right)}{x} \quad , \quad \frac{\varepsilon}{\pi} \frac{\sin^2\left(\frac{x}{\varepsilon}\right)}{x^2}$$

En considérant par exemple la première de ces fonctions, on vérifie facilement que la « fonction » δ a la dimension de l'inverse d'une longueur : $[\delta] = [\mathrm{L}]^{-1}$.
$V(x) = \alpha\delta(x)$ ayant les dimensions d'une énergie, c'est-à-dire $[\mathrm{M}][\mathrm{L}]^2[\mathrm{T}]^{-2}$ on en déduit que

$$[\alpha] = [\mathrm{M}][\mathrm{L}]^3[\mathrm{T}]^{-2} = [\textit{énergie}] \times [\textit{longueur}]$$

b) • Les conditions physiques sont invariantes dans l'opération de réflexion d'espace qui transforme x en $-x$. Il en est donc de même de la densité de probabilité de localisation $\rho(x) = |\psi(x)|^2$, soit : $|\psi(x)|^2 = |\psi(-x)|^2$, et le module de la fonction d'onde $|\psi(x)|$ doit être une fonction paire de x **:**

$$|\psi(x)| = |\psi(-x)| \Rightarrow \psi(-x) = e^{i\beta}\psi(x) \quad (1)$$

Notons Π l'opérateur de réflexion d'espace. On peut encore écrire :

$$\psi(-x) = \Pi\psi(x) = e^{i\beta}\psi(x) \quad (2)$$

Mais la réflexion d'espace et l'identité spatiale forment un groupe à deux éléments : la réitération de l'opération Π effectuée sur $\psi(x)$ doit obéir à la condition de symétrie :

$$\Pi\,\Pi\psi(x) = \Pi\psi(-x) = \psi(x) \quad (3)$$

soit : $e^{2i\beta}\psi(x) = \psi(x) \Rightarrow e^{i\beta} = \pm 1$

Il y a donc finalement deux classes de fonctions d'onde possibles :

- les fonctions paires $\left(e^{i\beta} = 1\right)$
- les fonctions impaires $\left(e^{i\beta} = -1\right)$

Pour chaque classe de fonctions, et suivant la forme du potentiel, on obtiendra une condition de quantification de l'énergie. Le fondamental étant toujours pair, on obtiendra un nombre fini d'états liés correspondant à une parité alternée. Soit, en notant $+$ et $-$ respectivement les parités paire et impaire :

$$E_0(+), E_1(-), E_2(+), E_3(-), \ldots, E_n(-)^{2n+1}$$

La fonction d'onde de l'état fondamental E_0 ne possède aucun nœud (zéro), le premier état excité E_1 (de parité impair) en possède 1, etc…, le $n^{ème}$ état en possédant n.

- Toute fonction pouvant s'exprimer comme une combinaison linéaire d'une fonction paire et d'une fonction impaire, linéairement indépendantes, posons

$$\psi(x)=\lambda f(x)+\mu g(x) \text{ où } f(x)=f(-x) \text{ et } g(x)=-g(-x)$$

On voit, d'après la forme du potentiel $(V(x)=\alpha\delta(x))$ que seule la partie paire de la fonction d'onde est affectée par ce potentiel.(la partie impaire s'annulant en 0, les conditions de passage sont automatiquement satisfaites). On en déduit que la fonction d'onde $\psi(x)$ cherchée est nécessairement paire. On peut donc se restreindre à une étude pour $x>0$ et compléter par une symétrie. En d'autres termes la fonction d'onde ne dépendra que de $|x|$.

c) $\forall x$**,** l'équation de Schrödinger de la particule s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+\alpha\delta(x)\psi(x)=E\psi(x) \text{ où}$$

$$\alpha<0\left(\alpha=-|\alpha|\right) \text{ et } E<0\left(E=-\frac{\hbar^2K^2}{2m}\right)$$

soit en posant $\lambda_0=-\frac{\hbar^2}{m\alpha}=\frac{\hbar^2}{m|\alpha|}$, $[\lambda_0]=[\mathrm{L}]$:

$$\forall x\rightarrow\psi''+\frac{2}{\lambda_0}\delta(x)\psi=K^2\psi \quad (4)$$

Pour $x\neq 0$, la particule est libre (pas de potentiel) et son équation de Schrödinger (toujours dans l'hypothèse d'états liés) s'écrit

$$x\neq 0\rightarrow\psi''=K^2\psi \quad (5)$$

Elle admet pour solution : $\psi(x)=Ae^{-Kx}+Be^{+Kx}$.

Mais :$\psi(x)\in \mathrm{L}^2\Rightarrow\begin{cases}\psi(x)=Ae^{-Kx} \text{ pour } x>0\\ \psi(x)=Be^{+Kx} \text{ pour } x<0\end{cases}$

et $\psi(x)$ (par prolongement) est continue en $x=0\Rightarrow A=B$

En définitive la fonction d'onde de la particule libre s'écrit :

$$\psi(x)=Ae^{-K|x|} \quad \forall x \quad (6)$$

La constante A étant une constante de normalisation $\left(\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x)|^2\,dx=1\right)$

On vérifie (en vertu des propriétés de la « fonction » $\delta(x)$ rappelées plus haut) que (6) est aussi solution de l'équation (4) valable $\forall x$.

On retrouve le fait que la fonction d'onde des états liés de la particule est nécessairement paire.

d) • **conditions de passage :** ψ est continue en 0 mais sa dérivée première ψ' est discontinue en ce point (discontinuité de seconde espèce du potentiel). Considérons un intervalle de largeur 2ε centré sur l'origine et soit $\Delta\psi' = \psi'(0^+) - \psi'(0^-)$ le "saut" de la dérivée première de part et d'autre de l'origine. Intégrons l'équation (4) sur l'intervalle $[-\varepsilon,+\varepsilon]$ et faisons tendre ε vers 0.

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\underbrace{\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\psi''\,dx}_{=\psi'(+\varepsilon)-\psi'(-\varepsilon)} + \frac{2}{\lambda_0}\underbrace{\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\delta(x)\psi\,dx}_{=\psi(0)}\right\} = \underbrace{\lim_{\varepsilon\to 0}\left\{K^2\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\psi\,dx\right\}}_{=0} \quad (7)$$

soit : $$\boxed{\psi'(0^+) - \psi'(0^-) = -\frac{2}{\lambda_0}\psi(0) \quad (8)}$$

Or d'après $(6), \psi'(0^+) = -AK$ et $\psi'(0^-) = AK$ et par conséquent $(8) \Rightarrow K = \frac{1}{\lambda_0}$ d'où $E = -\frac{\hbar^2}{2m\lambda_0^2}$. Il n'existe donc qu'un seul état lié $\psi(x) = Ae^{-\frac{|x|}{\lambda_0}}$, la constante A se détermine en normalisant $\psi(x)$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x)|^2\,dx = A^2\left[\int_{-\infty}^{0}e^{\frac{2x}{\lambda_0}}dx + \int_{0}^{+\infty}e^{-\frac{2x}{\lambda_0}}dx\right] = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{1}{\lambda_0}}$$

En définitive le seul état lié s'écrit $\psi(x) = \sqrt{\frac{1}{\lambda_0}}e^{-\frac{|x|}{\lambda_0}}$ d'énergie $E = -\frac{\hbar^2}{2m\lambda_0^2}$

e)

• $E > 0$

$\Phi_1(x) = A_1e^{ikx} + A'_1e^{-ikx} \quad (x<0)$ $\qquad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

$\Phi_2(x) = A_2e^{ikx} \quad (x>0)$

Φ est continue en

$x = 0 \Rightarrow \Phi_1(0) = \Phi_2(0) \Leftrightarrow A_1 + A'_1 = A_2$

et d'après (8) :

$$(iA_1k - iA'_1k) - iA_2k = \frac{2m\alpha}{\hbar^2}A_2 \Rightarrow A_1 - A'_1 = A_2\left(1 + \frac{2m\alpha}{ik\hbar^2}\right)$$

Soit en éliminant A'_1 :

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{1}{1+\frac{m\alpha}{ik\hbar^2}} = \frac{ik\hbar^2}{ik\hbar^2 + m\alpha}$$

$$\boxed{\text{et } T = \left|\frac{A_2}{A_1}\right|^2 = \frac{\hbar^4 k^2}{\hbar^4 k^2 + m^2 \alpha^2} = \frac{1}{1 + \dfrac{1}{\lambda_0^2 k^2}}}$$

$$\begin{cases} k \text{ petit } (\text{faible énergie}) : T \to 0 \\ k \text{ grand } (\text{grande énergie}) : T \to 1 \end{cases}$$

2-/ **a)** D'après **1-/** la forme générale des fonctions d'onde pour les états liés peut s'exprimer à partir des fonctions d'onde relatives à chacun des deux puits en $\pm\frac{d}{2}$, soit :

$$\begin{cases} \psi(x) = Be^{K\left(x+\frac{d}{2}\right)} & \text{pour } x < -\dfrac{d}{2} \\ \psi(x) = Ce^{-K\left(x+\frac{d}{2}\right)} + C'e^{K\left(x-\frac{d}{2}\right)} & \text{pour } -\dfrac{d}{2} \le x \le +\dfrac{d}{2} \\ \psi(x) = B'e^{-K\left(x-\frac{d}{2}\right)} & \text{pour } x > +\dfrac{d}{2} \end{cases}$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger se classent en fonction de leur symétrie par rapport à l'origine $x = 0$.

- **Solution symétrique** : $B = B', C = C'$

$$\begin{cases} \psi(x) = Be^{K\left(x+\frac{d}{2}\right)} & \text{pour } x < -\dfrac{d}{2} \\ \psi(x) = C\left[e^{-K\left(x+\frac{d}{2}\right)} + e^{K\left(x-\frac{d}{2}\right)}\right] & \text{pour } -\dfrac{d}{2} \le x \le +\dfrac{d}{2} \\ \psi(x) = Be^{-K\left(x-\frac{d}{2}\right)} & \text{pour } x > +\dfrac{d}{2} \end{cases}$$

- **Solution antisymétrique** : $B = -B', C = -C'$

$$\begin{cases} \psi(x) = Be^{K\left(x+\frac{d}{2}\right)} & \text{pour } x < -\dfrac{d}{2} \\ \psi(x) = C\left[e^{-K\left(x+\frac{d}{2}\right)} - e^{K\left(x-\frac{d}{2}\right)}\right] & \text{pour } -\dfrac{d}{2} \le x \le +\dfrac{d}{2} \\ \psi(x) = -Be^{-K\left(x-\frac{d}{2}\right)} & \text{pour } x > +\dfrac{d}{2} \end{cases}$$

Les conditions de quantification de l'énergie s'obtiennent pour ces deux types de solutions en exploitant la continuité de la fonction d'onde en $\pm\frac{d}{2}$ et la relation (8) en ces mêmes points.

- **Solution symétrique :**

Continuité de $\psi(x)$ en $\pm\frac{d}{2} \to C\left(1 + e^{-Kd}\right) = B \Rightarrow \frac{B}{C} = 1 + e^{-Kd}$

Saut de la dérivée en

$\pm\frac{d}{2} \rightarrow -KB - C\left[K - Ke^{-Kd}\right] = -\frac{2}{\lambda_0} C\left[e^{-Kd} + 1\right]$ c'est-à-dire :

$$\boxed{K\lambda_0 - 1 = e^{-Kd} \quad (9)}$$

- **Solution antisymétrique** :

Continuité de $\psi(x)$ en $\pm\frac{d}{2}$

$\rightarrow -C\left(1 - e^{-Kd}\right) = -B \Rightarrow \frac{B}{C} = 1 - e^{-Kd}$

Saut de la dérivée en

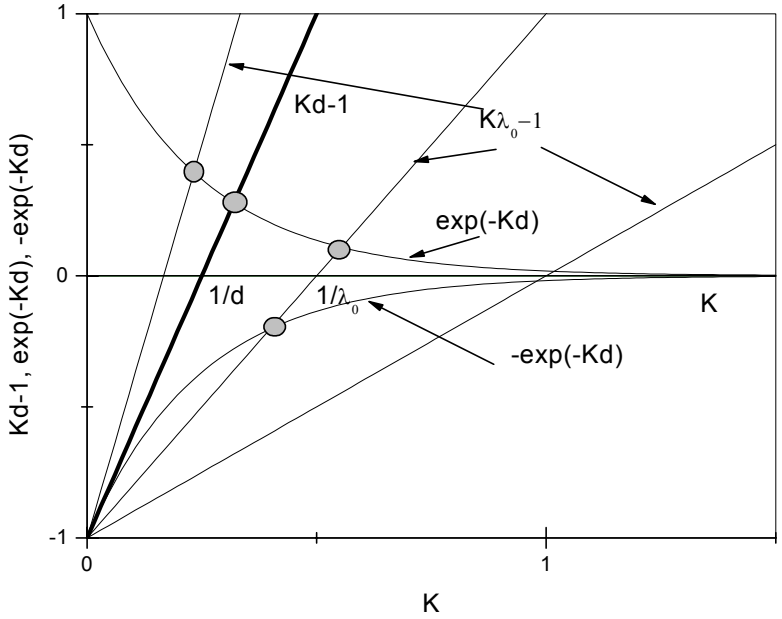
$\pm\frac{d}{2} \rightarrow KB + C\left[K + Ke^{-Kd}\right] = -\frac{2}{\lambda_0} C\left[e^{-Kd} - 1\right]$ c'est-à-dire :

$$\boxed{K\lambda_0 - 1 = -e^{-Kd} \quad (10)}$$

La condition de quantification est donc :

$$\boxed{\left(K\lambda_0 - 1\right)^2 = \left(e^{-Kd}\right)^2 \quad (11)}$$

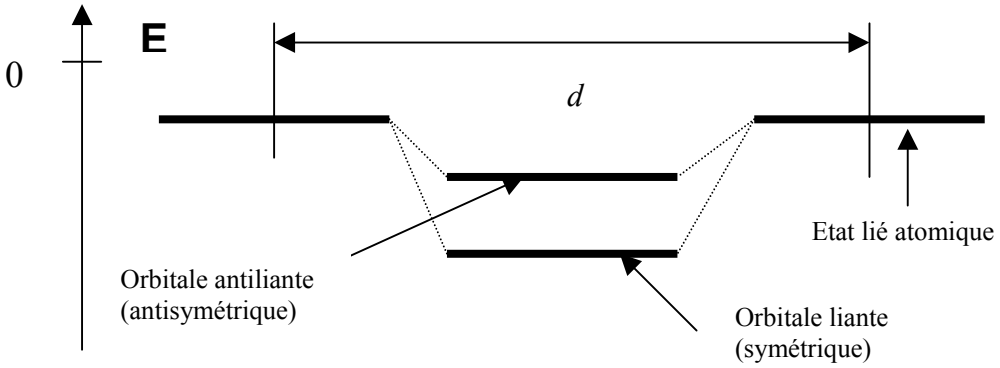
b) La résolution graphique ci-dessous des équations (9) et (10) permet de déterminer le nombre d'états liés en fonction de la distance d séparant les deux puits de potentiel.



Il existe deux états liés (un état symétrique et un état antisymétrique) pour $\frac{1}{\lambda_0} > \frac{1}{d}$, c'est-à-dire pour $d > \lambda_0$ et un seul état lié symétrique pour $d < \lambda_0$.

d) Le modèle utilisé ici décrit un électron de valence d'une molécule linéaire biatomique soumis à l'influence de deux « cœurs » atomiques où les potentiels coulombiens sont matérialisés par les

deux puits de potentiels attractifs $\delta\left(x\pm\frac{d}{2}\right)$ distants de d. Pour $d>\lambda_0$, l'état lié symétrique a l'énergie la plus basse et représente l'orbitale liante, l'état antisymétrique, d'énergie plus élevée, représente l'orbitale antiliante. Pour $d<\lambda_0$, tout se passe comme si l'électron restait localisé sur l'un ou l'autre des deux puits.

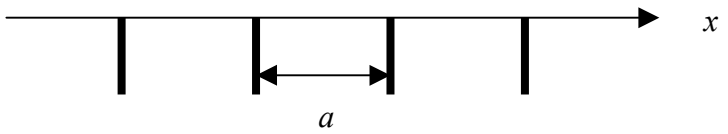


3-*l* a) L'équation de Schrödinger des états de diffusion $(E>0)$ s'écrit :

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

soit :

$$\psi''(x)+\frac{2}{\lambda_0}\sum_{n=-\infty}^{n=+\infty}\delta(x-na)\psi(x)=-K^2\psi(x)\quad,\quad\forall x\quad(12)$$



Entre deux « fonctions » delta, elle s'écrit : $\psi''(x)+K^2\psi(x)=0$ et admet pour solution

$$\psi(x)=e^{iKx}+Ce^{-iKx}\quad(C=Cte)\quad(13)$$

b) Le potentiel est constant dans une translation $x\to x+a\ \ (V(x)=V(x+a))$, il doit en être de même des densités de probabilité de présence :

$$|\psi(x)|^2=|\psi(x+a)|^2\Rightarrow\psi(x)=\psi(x+a)e^{i\phi}\quad(14)$$

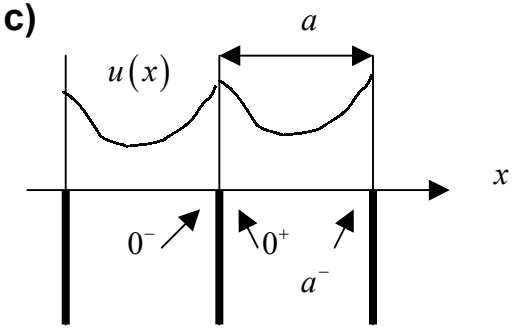
Posons *à priori* :
$\psi(x)=u(x)e^{ikx}$, $\forall k$, avec $u(x)=u(x+a)$ (fonction de Bloch). Dans ces conditions :

$$\psi(x+a)=u(x+a)e^{ik(x+a)}=\underbrace{u(x)e^{ikx}}_{\psi(x)}e^{ika}\Rightarrow\psi(x)=\psi(x+a)e^{-ika}$$

qui est bien de la forme (14).

$$(13)\Rightarrow u(x)=e^{-ikx}e^{iKx}+Ce^{-ikx}e^{-iKx}$$

c)



Les conditions de passage en $x=0$ s'écrivent :

$$\begin{cases} u'(0^+)-u'(0^-)=\dfrac{2}{\lambda_0}u(0)\Leftrightarrow u'(0^+) \\ =u'(0^-)+\dfrac{2}{\lambda_0}u(0)=u'(a^-)+\dfrac{2}{\lambda_0}u(0) \\ u(0^+)=u(0^-)=u(a^-) \end{cases}$$

soit :

$$\begin{cases} -i(k-K)-i(k+K)C \\ =-i(k-K)e^{-ika}e^{iKa}-i(k+K)Ce^{-ika}e^{-iKa}+\dfrac{2}{\lambda_0}(1+C) \\ (1+C)=e^{-ika}e^{iKa}+Ce^{-ika}e^{-iKa} \end{cases}$$

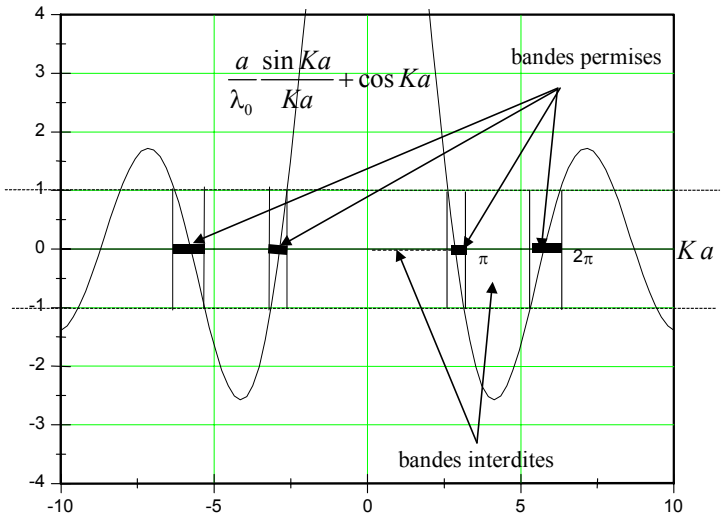
En éliminant C entre ces deux équations, on obtient :

$$\frac{a}{\lambda_0}\left(\frac{\sin Ka}{Ka}\right)+\cos Ka=\cos ka$$

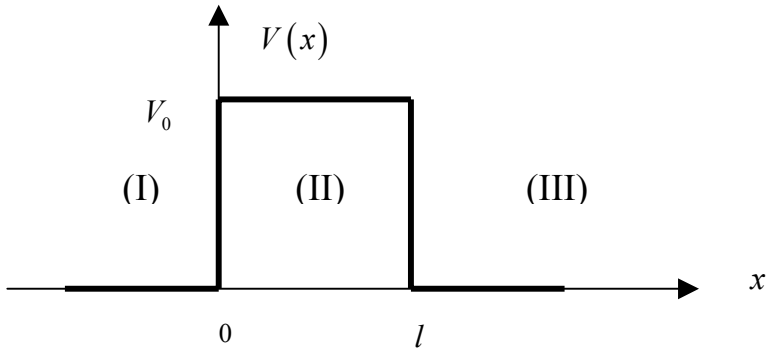
et comme $|\cos ka|\le 1$, la condition de quantification est donc :

$$\boxed{\left|\frac{a}{\lambda_0}\left(\frac{\sin Ka}{Ka}\right)+\cos Ka\right|\le 1 \quad (14)}$$

d) *d'où une structure de bande constituée de bandes d'énergies permises séparées par des bandes d'énergies interdites donnée par les valeurs de* $K=\dfrac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ *vérifiant la relation de quantification*



BARRIERES DE POTENTIEL
EFFET TUNNEL



- ***Cas où $E > V_0$; résonances***

On trouve dans les trois régions (I) $(x<0)$, (II) $(0<x<l)$ et (III) $(x>l)$:

$$\Phi_I(x) = A_1 e^{ik_1 x} + A'_1 e^{-ik_1 x}$$

$$\Phi_{II}(x) = A_2 e^{ik_2 x} + A'_2 e^{-ik_2 x}$$

$$\Phi_I(x) = A_3 e^{ik_1 x} + A'_3 e^{-ik_1 x}$$

avec : $k_1 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}$ et $k_2 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)}$

Prenons $A'_3 = 0$ (particule incidente venant de $x=-\infty$). Les conditions de raccordement en $x=l$ donnent alors A_2 et A'_2 en fonction de A_3, celles de raccordement en $x=0$ A_1 et A'_1 en fonction de A_2 et A'_2 et par suite de A_3 ; on trouve ainsi :

$$A_1 = \left[\cos k_2 l - i\frac{k_1^2+k_2^2}{2k_1k_2}\sin k_2 l\right] e^{ik_1 l} A_3$$

$$A'_1 = i\frac{k_2^2-k_1^2}{2k_1k_2}\sin k_2 l\, e^{ik_1 l} A_3$$

$\frac{A'_1}{A_1}$ et $\frac{A_3}{A_1}$ permettent de calculer les coefficients de réflexion R et de transmission T de la barrière, qui valent ici :

$$R = \left|\frac{A'_1}{A_1}\right|^2 = \frac{\left(k_1^2-k_2^2\right)^2 \sin^2 k_2 l}{4k_1^2k_2^2 + \left(k_1^2-k_2^2\right)^2 \sin^2 k_2 l}$$

$$T = \left|\frac{A_3}{A_1}\right|^2 = \frac{4k_1^2k_2^2}{4k_1^2k_2^2 + \left(k_1^2-k_2^2\right)^2 \sin^2 k_2 l}$$

On vérifie facilement que $R+T=1$. En remplaçant k_1 et k_2 par leur valeur il vient :

$$T = \frac{4E(E-V_0)}{4E(E-V_0) + V_0^2 \sin^2\left[\sqrt{\frac{2m(E-V_0)}{\hbar}}\, l\right]}$$

T oscille de manière périodique entre sa valeur minimale $\dfrac{1}{1+\dfrac{V_0^2}{4E(E-V_0)}}$ et sa valeur maximale qui est

1. La fonction ainsi obtenue est l'analogue de celle qui décrit la transmission d'un interféromètre de Pérot-Fabry ; comme en optique, les résonances (obtenues lorsque $T=1$, c'est-à-dire $k_2 l = n\pi$) correspondent aux valeurs de l qui sont des multiples entiers de la demi longueur d'onde de la particule dans la région (II). Lorsque $E > V_0$, la réflexion de la particule sur chacune des discontinuités de potentiel se fait sans déphasage de la fonction d'onde ; c'est pourquoi la condition de résonance $k_2 l = n\pi$ correspond aux valeurs de l pour lesquelles il peut s'établir dans la région (II) un système d'ondes stationnaires.
Au contraire, loin des résonances, les diverses ondes réfléchies en $x=0$ et $x=l$ se détruisent par interférence, de sorte que les valeurs de la fonction d'onde sont faibles.

- ***Cas où $E < V_0$; effet tunnel***

La fonction d'onde de la particule est exponentiellement décroissante dans la région (II) :

$$\Phi_{II}(x) = B'_2\, e^{-\rho_2 x} \text{ avec } \rho_2 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}$$

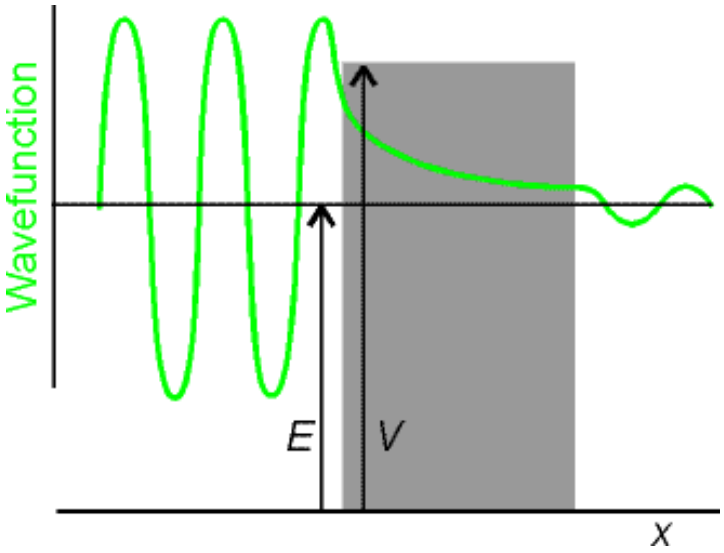
Il suffit donc de remplacer k_2 par $-i\rho_2$ dans les calculs du paragraphe précédent pour obtenir l'expression du coefficient de transmission :

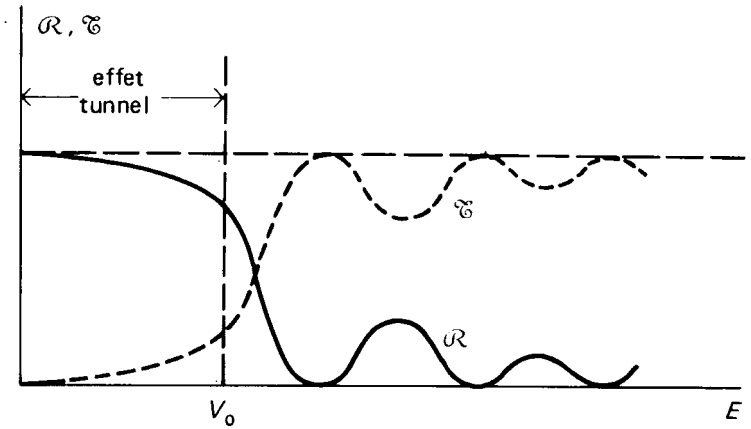
$$T = \frac{4E(V_0-E)}{4E(V_0-E) + V_0^2 \sinh^2\left[\sqrt{\dfrac{2m(V_0-E)}{\hbar}}\, l\right]} \text{ avec } R = 1 - T$$

Lorsque $\rho_2 l >> 1$, on a :

$$\boxed{T \simeq \frac{16E(V_0-E)}{V_0^2} e^{-2\rho_2 l}}$$

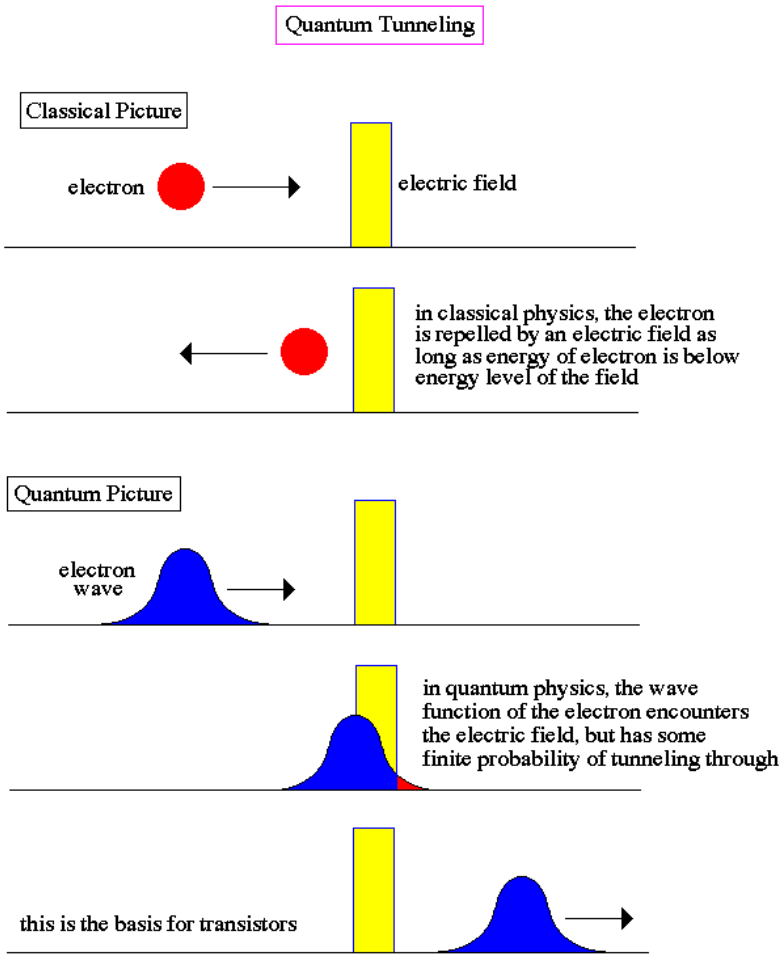
La particule a une probabilité non nulle de franchir la barrière de potentiel : la fonction d'onde dans la région (II) n'est pas nulle, mais a le comportement d'une "onde évanescente" de portée $\dfrac{1}{\rho_2}$. Lorsque $l \le \dfrac{1}{\rho_2}$, la particule a une probabilité importante de traverser la barrière par "effet tunnel". Cet effet a, en physique, de nombreuses applications : inversion de la molécule d'ammoniac, diode tunnel, microscopie à effet tunnel, effet Josephson, désintégration α de certains noyaux, fission nucléaire spontanée, etc…



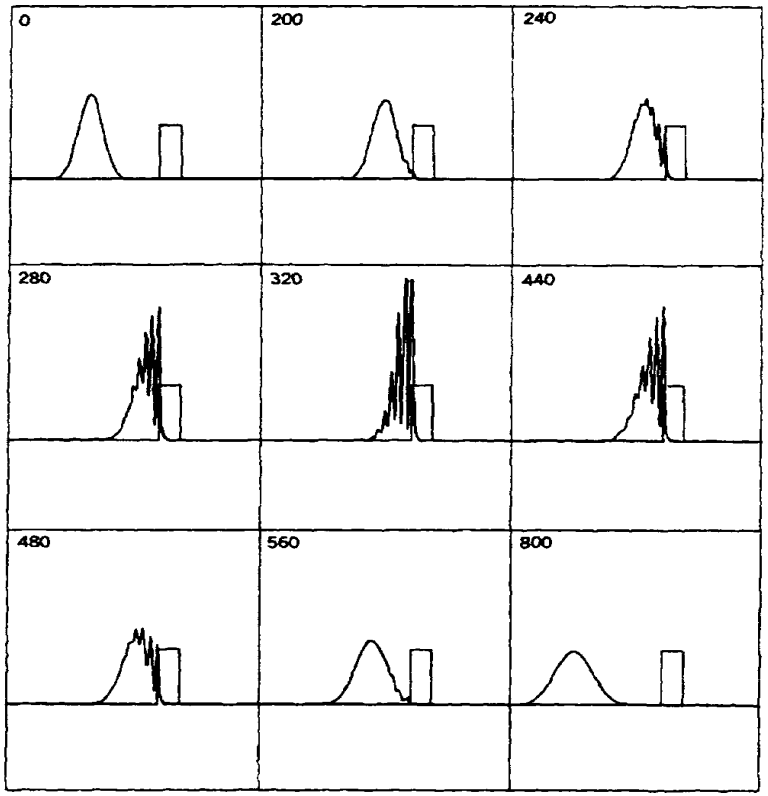


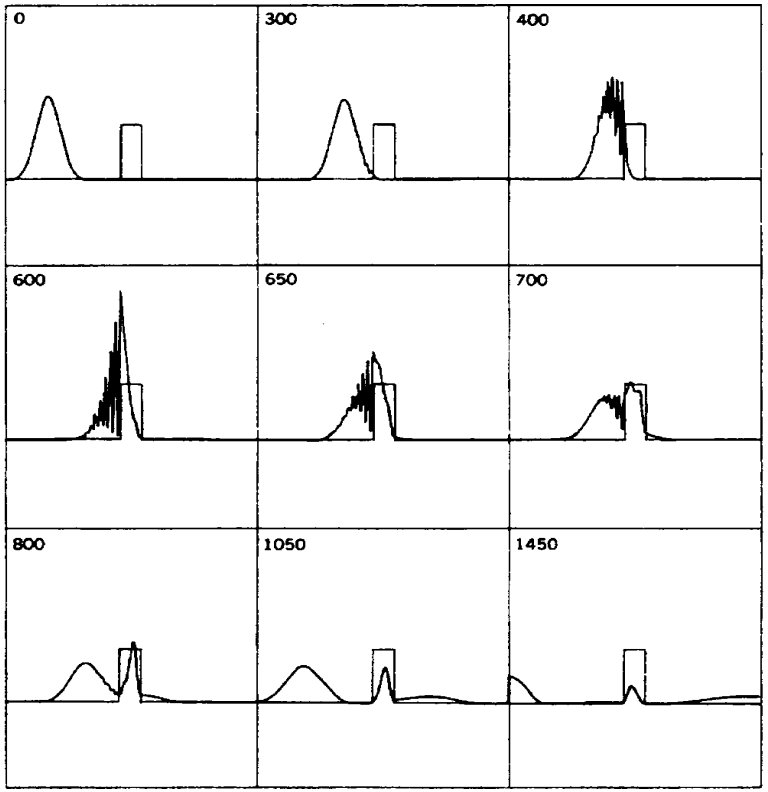
Les coefficients de réflexion et de transmission d'une barrière de potentiel

Dans le domaine d'énergie $0 < E < V_0$ le coefficient de réflexion est inférieur à l'unité à cause de l'effet tunnel. Pour $E > V_0$ les mêmes phénomènes (transparences, résonances) que pour le puits carré se manifestent.



Puits et barrières de potentiel





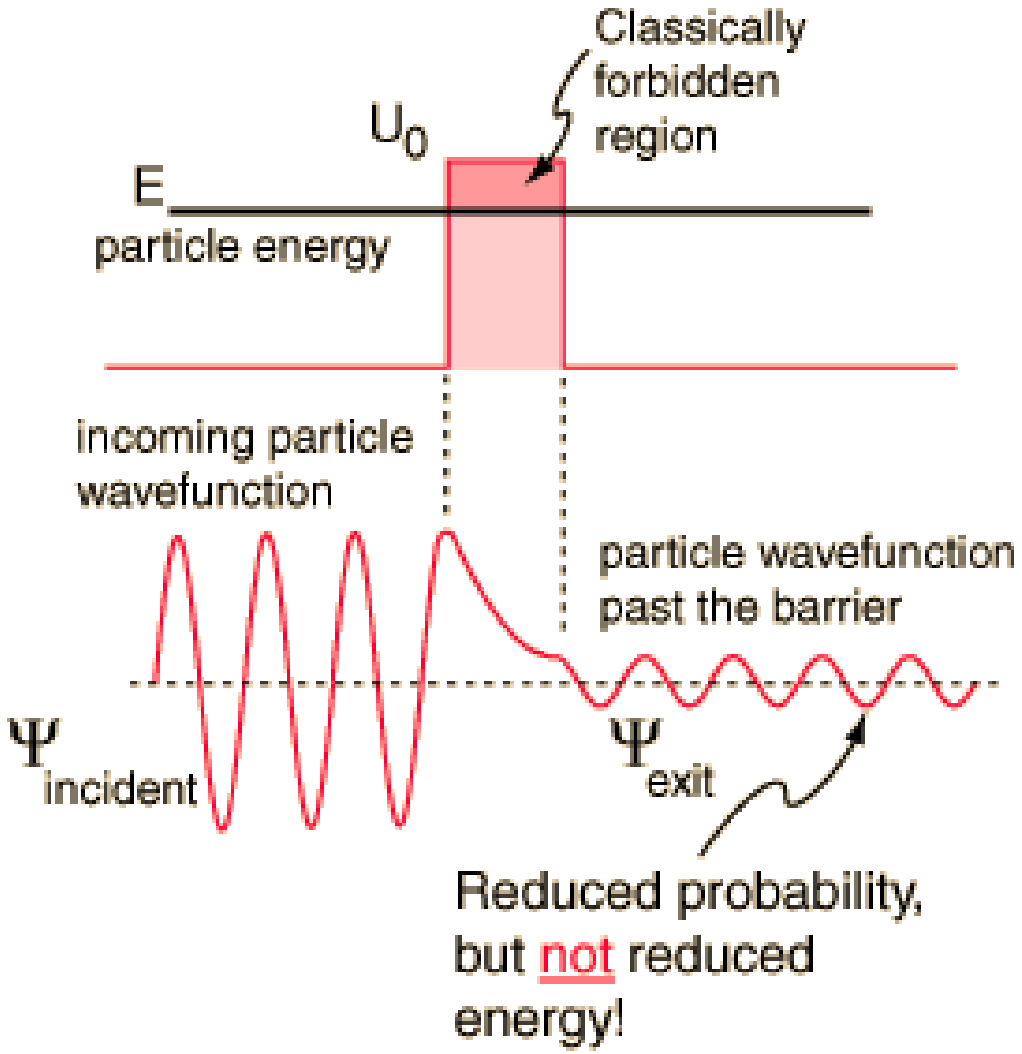
Simulation numérique de la diffusion d'un paquet d'ondes gaussien sur une <u>barrière</u> de potentiel

- *Sur la **figure de gauche** : l'énergie moyenne du paquet d'ondes est égale à la moitié de la hauteur de la barrière.*
- *Sur la **figure de droite** : l'énergie moyenne du paquet d'ondes est égale à la hauteur de la barrière.*

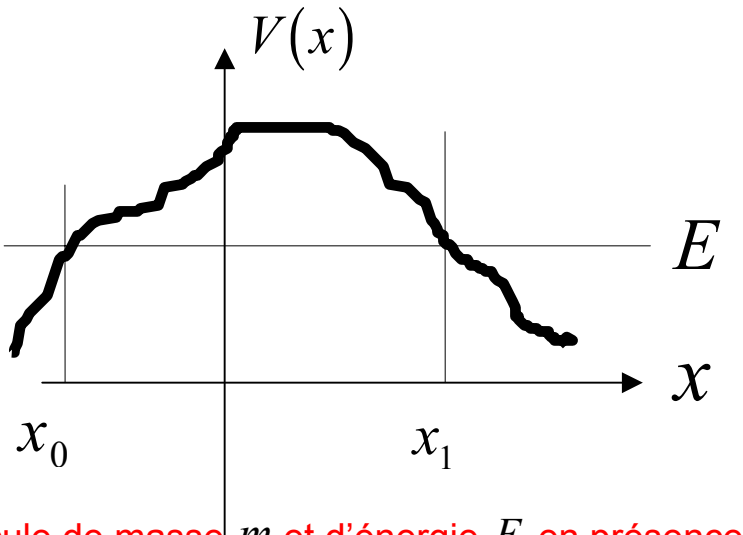
Les nombres qui figurent dans les différentes cases indiquent le temps écoulé (en unité arbitraire).

D. Marchand

BARRIERES DE POTENTIEL - EFFET TUNNEL



TRANSPARENCE LOGARITHMIQUE D'UNE BARRIERE DE POTENTIEL



Particule de masse m et d'énergie E en présence d'une barrière de potentiel $V(x)$

E.S. : $\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E-V(x)\right]\psi=0 \quad (x\in[x_0,x_1]) \quad (1)$

Soit $G(x)=\sqrt{2m\left[V(x)-E\right]}=\frac{\hbar}{\lambda^{*}(x)}$ où $\lambda^{*}(x)=\frac{\lambda(x)}{2\pi}$

est la « longueur d'onde réduite » de la particule à l'intérieur de la barrière.

$(1)\Rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2}-\frac{G^2(x)}{\hbar^2}\psi=0 \quad (2)$ dont on cherche une

solution de la forme $\psi(x)=\exp\left(\frac{i}{\hbar}S(x)\right)$

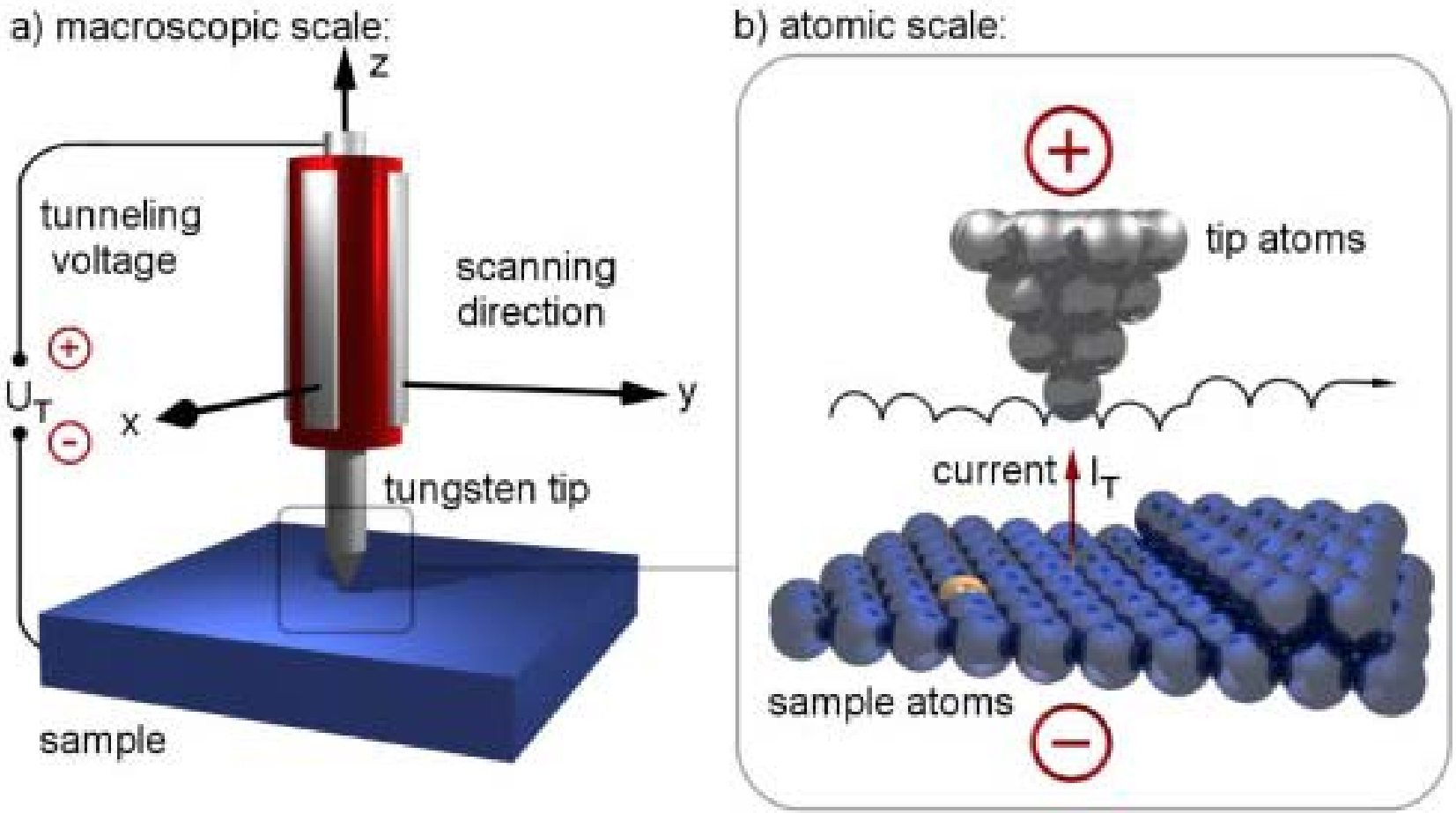
$(2)\Rightarrow \left(\frac{dS}{dx}\right)^2-i\hbar\frac{d^2S}{dx^2}+G^2=0 \quad (3)$

Soit : $S(x)=S_0(x)+\left(\frac{\hbar}{i}\right)S_1(x)+\left(\frac{\hbar}{i}\right)^2S_2(x)+\cdots+\left(\frac{\hbar}{i}\right)^nS_n(x)+\cdots$ On obtient à **l'ordre zéro en** $\hbar$

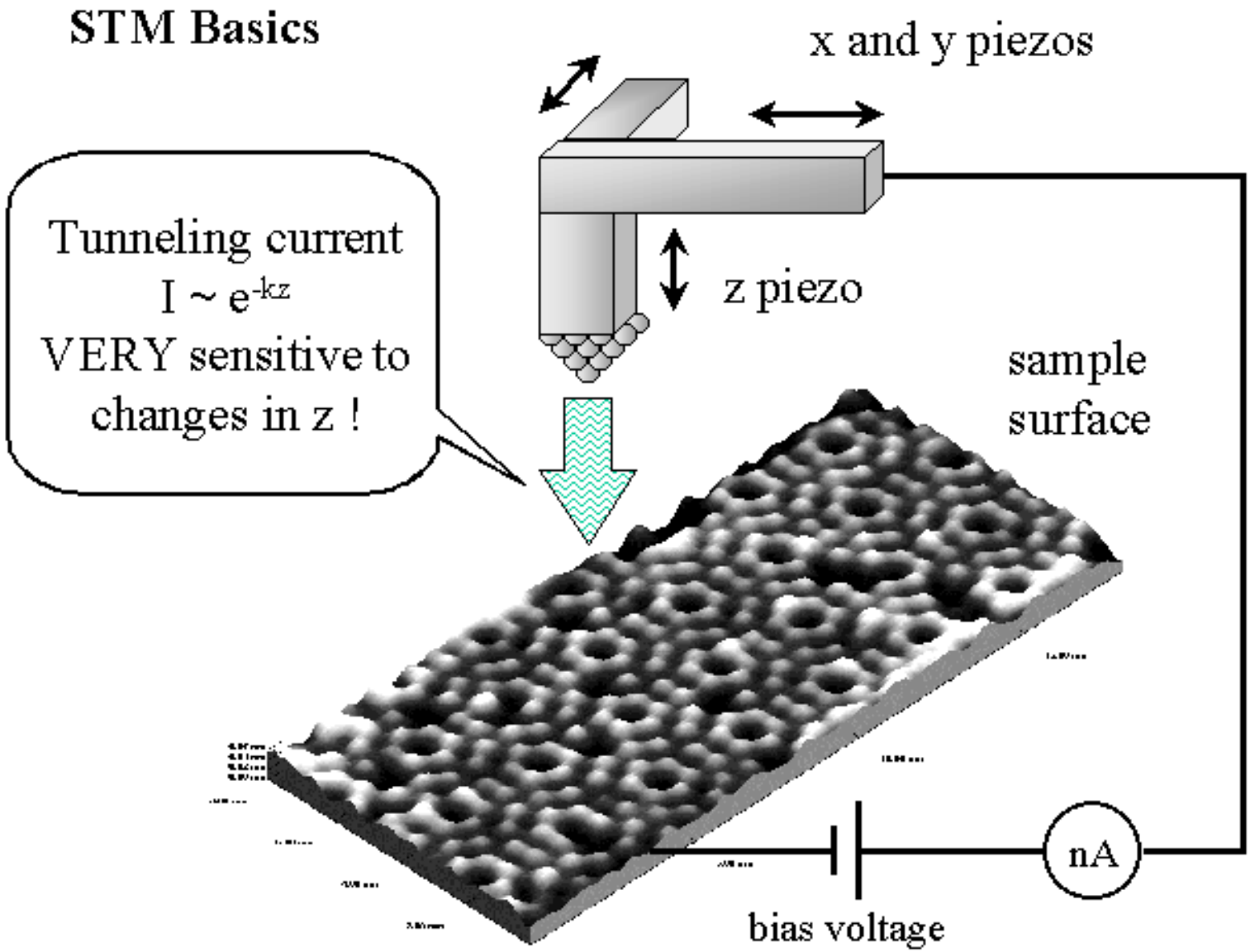
$(2)\text{ et }(3)\Rightarrow \psi(x)=\exp\left(\frac{i}{\hbar}S_0(x)\right)=\exp\left(-\frac{1}{\hbar}\int_0^x G(\xi)d\xi\right)=\exp\left(-\int_0^x\frac{d\xi}{\lambda^{*}(\xi)}\right) \quad \left((-)\text{ car }\psi\in L^2\right)$

d'où l'expression de la **TRANSPARENCE LOGARITHMIQUE** de la barrière : $\boxed{\ln T=-2\int_{x_0}^{x_1}\frac{d\xi}{\lambda^{*}(\xi)}}$

Une application pratique de l'effet tunnel : LE S.T.M.



Principe du microscope à effet tunnel (STM)


STM Basics
x and y piezos
Tunneling current
I ~ e-kz
VERY sensitive to
changes in z !
z piezo
sample
surface
nA
bias voltage

Depuis son invention en 1981 par G. Binnig, H. Rohrer et Al. au laboratoire de recherche d'IBM à Zürich, le Microscope à effet tunnel (STM) a été développé comme étant une incontournable technique d'analyse de surface à l'échelle atomique et dans l'espace direct. Ces dix dernières années ont vues cette technique s'étendre et s'améliorer. C'est une puissante sonde locale capable d'imager, de mesurer et de manipuler à l'échelle atomique et dans n'importe quels environnements : à l'air, dans un liquide, sous ultra-vide…

L'effet tunnel est l'une des conséquences fondamentales de la mécanique quantique. Ce phénomène est connus dès les années 1930. Son principe est simple : lorsque l'on rapproche deux électrodes très près de façon à ce que les fonctions d'onde des électrons de surface se recouvrent, il y a une probabilité non nulle pour que certains électrons passent d'une électrode à l'autre. Un calcul montra la dépendance exponentielle du courant tunnel avec la largeur entre les deux électrodes. La première observation de l'effet tunnel entre deux métaux séparés par du vide fut rapporté par Young & Al. en 1971. Cependant, des images de surface à l'échelle atomique ne fut pas possible à l'époque essentiellement pour des problèmes de vibrations. En 1981, Binnig & Al. trouvent des mesures convaincantes d'un courant tunnel entre deux électrodes séparées par du vide en associant l'ultravide et un pilotage par céramiques piézo-électriques. Un échantillon conducteur et une fine pointe en métal (jouant le rôle de sonde locale) sont approchés à une distance de quelques angströms. En appliquant une tension (entre 1mV et 4V) entre la pointe et l'échantillon, un *courant tunnel* (entre 0.1nA et 10nA) passent des états électroniques occupés proche du niveau de Fermi d'une électrode vers les états électroniques inoccupés de l'autre électrode. Les céramiques piézo-électriques permettent des mouvements nanoscopiques, une topographie de la surface peut être obtenue par simple balayage de la pointe.

La dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance pointe-échantillon est la clef de la haute résolution qui peut être obtenue avec un STM.

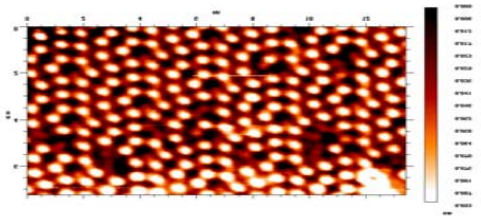


image STM de Si(7x7)

LE PUITS DOUBLE : COUPLAGE PAR UNE BARRIERE DE POTENTIEL

• Un exemple standard : la molécule d'ammoniac

Il existe de nombreuses situations physiques où le potentiel auquel est soumis une particule possède plusieurs minima et présente l'allure d'une succession de puits. Dans le cas le plus simple, on a un puits double (Figure 1). Un exemple standard est fourni par la molécule d'ammoniac NH_3 si l'on s'intéresse à la position de l'atome d'azote N par rapport au plan défini par les trois atomes d'hydrogène H. On dit en général que la forme de la molécule est pyramidale (mais nous allons voir en quel sens assez subtil il faut entendre cette assertion). Ceci veut dire que l'atome Nest en équilibre (par rapport aux forces de liaison moléculaires) lorsqu'il se trouve à une distance déterminée des trois atomes H qui forment un triangle équilatéral (Figure 2).

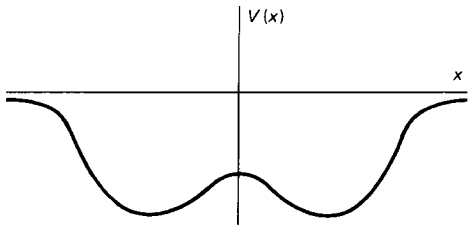


Figure 1 : Un puits de potentiel double

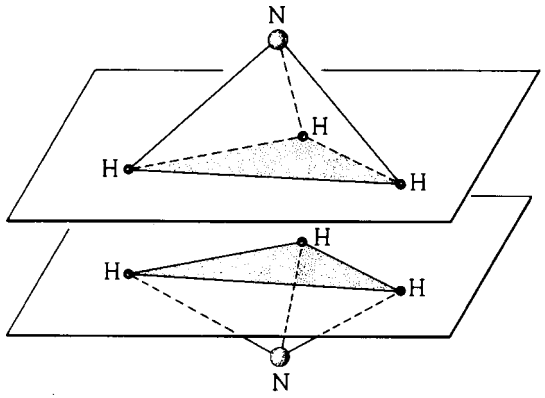


Figure 2 : Pour une position donnée des atomes d'hydrogène (aux sommets d'un triangle équilatéral), il existe deux positions d'équilibre de l'atome d'azote N, au sommet d'une pyramide de part et d'autre du plan des hydrogènes. Le potentiel de N en fonction de sa distance au plan a l'allure de la Figure 1.

Encore cet atome peut-il être d'un côté ou de l'autre du plan des hydrogènes. Il existe donc *deux* positions d'équilibre, symétriques par rapport au plan, soit deux minima de la fonction potentiel. Celle-ci, représentée en fonction de la distance au plan a bien l'allure de la Figure 1. Etudions le comportement d'une particule dans un tel potentiel à l'aide d'un modèle à potentiel plat par morceaux, c'est-à-dire dans un double puits à fond plat. Nous considèrerons d'abord le cas presque trivial d'un double puits infini (Figure 3a), puis d'un double puits fini (Figure 3b).

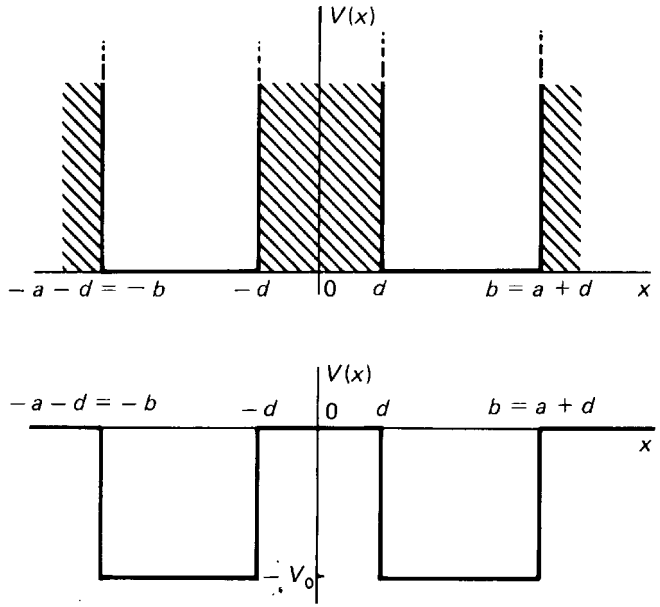


Figure 3 : **Puits double plat**

Deux puits plats de largeur a sont séparés par un intervalle de largeur $2d$. On considère deux cas :
a) puits de profondeur infinie
b) puits de profondeur V_0 finie
(Les origines des énergies sont choisies différemment dans les deux cas pour des raisons de commodité)

• LE DOUBLE PUITS INFINI

Il s 'agit de trouver les fonctions d'onde qui soient harmoniques, comme celle d'une particule libre, dans les zones « libres » où le potentiel est nul, et qui soient identiquement nulles en dehors (dans les régions de potentiel infini) - en respectant la condition de continuité aux bords des puits. Or les fonctions d'onde de chaque puits ***séparément*** répondent à ces conditions. Les états stationnaires du puits double sont donc simplement donnés par la réunion des états stationnaires de chaque puits ! On a donc une double série d'états stationnaires, ceux du puits de gauche, de fonction d'onde et d'énergies propres données par (cf. cours) :

$$\begin{cases} x \in]-a-d,-d[: \Phi_n^{(G)} = \sqrt{\dfrac{2}{a}} \sin\left(n\pi \dfrac{x+d}{a} \right) \\ ailleurs : \Phi_n^{(G)} = 0 \end{cases} \qquad (1)$$

$$E_n^{(G)} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad , \quad n = 1,2,\cdots(\text{entier} > 0)$$

et ceux du puits de droite avec les expressions correspondantes

$$\begin{cases} x \in]d, a+d[: \Phi_n^{(D)} = \sqrt{\dfrac{2}{a}} \sin\left(n\pi \dfrac{x-d}{a} \right) \\ ailleurs : \Phi_n^{(D)} = 0 \end{cases} \qquad (2)$$

$$E_n^{(D)} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad , \quad n = 1,2,\cdots(\text{entier} > 0)$$

Le spectre d'énergie du puits double est le même que celui du puits simple mais *avec une* ***dégénérescence de degré deux****,* puisque $E_n^{(D)} = E_n^{(G)}$ (3). Autrement dit, chaque niveau est *double.*

Remarque fondamentale :

Puisque $\Phi_n^{(D)}$ et $\Phi_n^{(G)}$ sont des fonctions d'onde correspondant à deux états stationnaires *de même énergie*, toute combinaison linéaire de ces deux fonctions décrit encore un état stationnaire ! Soit en effet à chercher la fonction d'onde dépendant du temps $\Psi(x,t)$ telle qu'à l'instant $t=0$ on ait

$$\Psi(x,0)=\alpha\ \Phi_n^{(G)}(x)+\beta\ \Phi_n^{(D)}(x) \quad (4)$$

Son évolution temporelle s'obtient immédiatement en insérant dans ce développement le facteur harmonique d'évolution $e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ approprié, devant chaque fonction d'état stationnaire, soit

$$\Psi(x,t)=\alpha\ e^{-\frac{i}{\hbar}E_n^{(G)}t}\Phi_n^{(G)}(x)+\beta\ e^{-\frac{i}{\hbar}E_n^{(D)}t}\Phi_n^{(D)}(x) \quad (5)$$

Mais en vertu de la dégénérescence (3), ce facteur temporel est commun et l'on peut écrire

$$\Psi(x,t)=e^{-\frac{i}{\hbar}E_nt}\left[\alpha\ \Phi_n^{(G)}(x)+\beta\ \Phi_n^{(D)}(x)\right]=e^{-\frac{i}{\hbar}E_nt}\Psi(x,0) \quad (6)$$

La fonction d'onde $\Psi(x,0)$ a donc également une évolution harmonique, et décrit bien un état stationnaire de même énergie. C'est là une propriété générale. Toute combinaison linéaire de fonctions d'onde appartenant à un niveau d'énergie dégénéré est encore une fonction d'onde de ce niveau. Autrement dit : ***les fonctions d'onde d'un niveau d'énergie dégénéré forment un espace vectoriel de dimension égale au degré de dégénérescence***. Cette remarque nous permet de comprendre la relation entre les fonctions d'onde $\Phi_n^{(D)}$ et $\Phi_n^{(G)}$ et deux autres fonctions d'onde que nous pouvons introduire en exploitant la symétrie spatiale du problème. Cette symétrie nous conduit en effet à considérer des fonctions d'onde stationnaires de parité déterminée. Ce sont les fonctions

$$\begin{cases}\Phi_n^{(S)}(x)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\Phi_n^{(G)}(x)+\Phi_n^{(D)}(x)\right]\\ \Phi_n^{(A)}(x)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\Phi_n^{(G)}(x)-\Phi_n^{(D)}(x)\right]\end{cases} \quad (7)$$

respectivement symétrique et antisymétrique et qui sont toutes deux fonction d'onde d'états stationnaires d'énergie E_n. On remarque que $\Phi_n^{(D)}$ et $\Phi_n^{(G)}$ d'une part, $\Phi_n^{(S)}$ et $\Phi_n^{(A)}$ de l'autre, forment deux bases de l'espace vectoriel de dimension deux des fonctions d'onde du niveau E_n (Figure 4) : toute fonction d'onde de ce niveau est combinaison linéaire de $\Phi_n^{(D)}$ et $\Phi_n^{(G)}$ ou bien de $\Phi_n^{(S)}$ et $\Phi_n^{(A)}$.

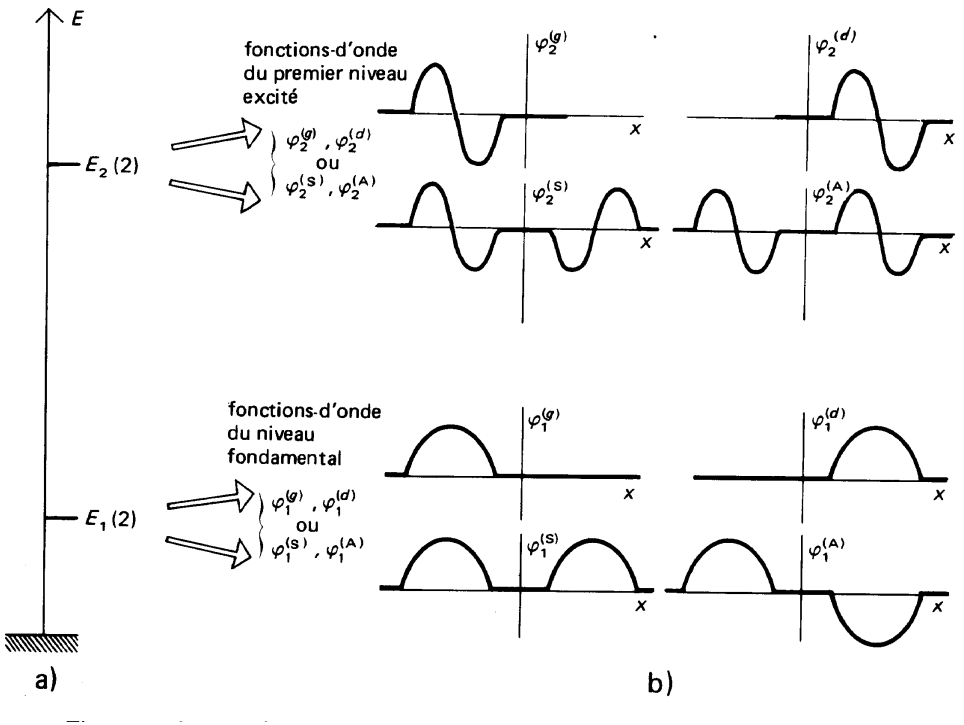


Figure 4 : **Les états stationnaires du puits double infini**

a) Le spectre d'énergie (on a indiqué la dégénérescence d'ordre 2).
b) Les fonctions d'onde des deux premiers niveaux.

• LE DOUBLE PUITS FINI

La situation se complique : la solution ne se ramène pas à la simple réunion des résultats obtenus pour chaque puits fini. La raison en est évidente mathématiquement : les fonctions d'onde des états stationnaires liés de l'un des puits (celui de gauche par exemple) ne sont pas admissibles puisqu'elles ne présentent pas le bon comportement dans la zone de droite, y montrant une dépendance exponentielle réelle, au lieu de la dépendance harmonique exigée. L'explication physique du phénomène est fondamentale : une particule ne peut rester confinée dans l'un des puits, ***à cause de l'effet tunnel*** *!* La barrière qui sépare les deux puits n'est pas quantiquement étanche, de sorte qu'une particule localisée initialement dans l'un des puits peut avec une probabilité non-nulle, se retrouver plus tard dans le second. Autant dire qu'elle n'est certes pas dans un état stationnaire. Les fonctions d'onde des vrais états stationnaires du puits double ne peuvent s'obtenir directement à partir de celles des puits isolés. Il nous faut utiliser à nouveau notre arsenal « calculatoire ». Nous pouvons - et devons !- cependant utiliser la symétrie du problème, explicitée par notre choix d'axes (Figure 3b). Considérons d'abord les fonctions d'onde stationnaires des états symétriques. En vertu d'une procédure désormais systématique, nous pouvons d'emblée les écrire sous la forme

$$\begin{cases} x \in]0,d[: \Phi^{(S)}(x) = A\cosh Kx \\ x \in]d,b[: \Phi^{(S)}(x) = B\sin p(b-x) + C\cos p(b-x) \\ x > b \qquad \Phi^{(S)}(x) = De^{-Kx} \end{cases} \tag{8}$$

avec $b = a + d$ et où nous avons posé : $K^2 = -\frac{2m}{\hbar^2}E$, $p^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 + E)$, $(-V_0 < E < 0)$ (9)

La forme en « cosh » de la fonction d'onde centrale explicite sa symétrie : l'expression de la fonction d'onde pour $x < -d$ se déduit par symétrie de son expression pour $x > d$; la combinaison d'exponentielles complexes e^{ipx} et e^{-ipx}, dans la zone du puits, a été mise sous une forme (générale) particulièrement commode. Restent à imposer les conditions de continuité pour $\Phi^{(S)}$ et sa dérivée en $x = d$ et $x = b$. Elles conduisent à la relation

$$\tan pa = -\frac{p}{K}\frac{1+\tanh Kd}{\tanh Kd - \dfrac{p^2}{K^2}} \quad \text{(symétrique)} \qquad (10)$$

qui définit implicitement les valeurs propres de l'énergie, autrement dit, qui est la condition de quantification. Le calcul pour les fonctions d'onde antisymétriques est immédiat ; il suffit de poser

$$\begin{cases} x \in]0, d[: \Phi^{(A)}(x) = A \sinh Kx \\ x \in]d, b[: \Phi^{(A)}(x) = B \sin p(b-x) + C \cos p(b-x) \\ x > b \qquad \Phi^{(A)}(x) = De^{-Kx} \end{cases} \qquad (11)$$

autrement dit, de remplacer « cosh » par « sinh » donc « tanh » par « coth », ce qui conduit à

$$\tan pa = -\frac{p}{K}\frac{1+\coth Kd}{\coth Kd - \dfrac{p^2}{K^2}} \quad \text{(antisymétrique)} \qquad (12)$$

Considérons les conditions (10) et (12) à la limite où la barrière séparant les deux puits s'épaissit indéfiniment ; lorsque $d \to \infty$, $\tanh Kd \to 1$ et les *deux* conditions se ramènent à la condition de quantification d'un puits isolé. Autrement dit, les deux séries de niveaux d'énergie se confondent : il y a dégénérescence d'ordre deux. C'est que la barrière ne se laisse plus traverser par effet tunnel et que l'on retrouve une situation analogue à celle des puits infinis (à ceci près que c'est maintenant l'épaisseur et non la hauteur de la barrière qui, infinie, la rend opaque).

Dans le cas général, la condition de quantification dans un puits est remplacée par les deux conditions (10) et (12). Autrement dit, chaque niveau du puits isolé E_n est remplacé par deux niveaux d'énergie $E_n^{(A)}$ et $E_n^{(S)}$, correspondant respectivement à l'état stationnaire "antisymétrique" de fonction d'onde $\Phi_n^{(A)}$ et à l'état

stationnaire "symétrique" de fonction d'onde $\Phi_n^{(S)}$. La dégénérescence d'ordre deux observée dans le cas très particulier où les deux puits ne peuvent communiquer (barrière infiniment épaisse), n'a plus de raison d'être, par suite de l'effet tunnel (on dit que l'effet tunnel "lève" la dégénérescence).
Si la barrière est très épaisse, soit $Kd >> 1$, on a l'expression approchée $\tanh Kd \approx 1 - 2e^{-2Kd}$. Alors les deux conditions (10) et (12) diffèrent de la condition pour un seul puits par des termes en e^{-2Kd} et les niveaux d'énergie $E_n^{(A)}$ et $E_n^{(S)}$ diffèrent de E_n par une correction d'ordre e^{-2Kd}. Dans le cas présent, le calcul montre que la levée de dégénérescence se fait par un clivage symétrique de E_n. Autrement dit l'on a

$$\begin{cases} E_n^{(A)} = E_n + \dfrac{\delta E_n}{2} \\ E_n^{(S)} = E_n - \dfrac{\delta E_n}{2} \end{cases} \qquad (13)$$

l'écart δE_n des deux niveaux étant donné, en ordre de grandeur, par

$$\delta E_n \approx \varepsilon e^{-2Kd} \qquad (14)$$

où ε est une énergie liée aux caractéristiques du puits et du niveau. C'est évidemment le facteur exponentiel dans (14), lié à l'effet tunnel, qui est déterminant.
La Figure 5 résume les résultats obtenus jusqu'ici , elle est à comparer avec la Figure 4. On retrouve des résultats de portée générale :

- alternance de niveaux correspondants à des fonctions d'onde symétriques et antisymétriques (niveaux « pairs » et « impairs »)

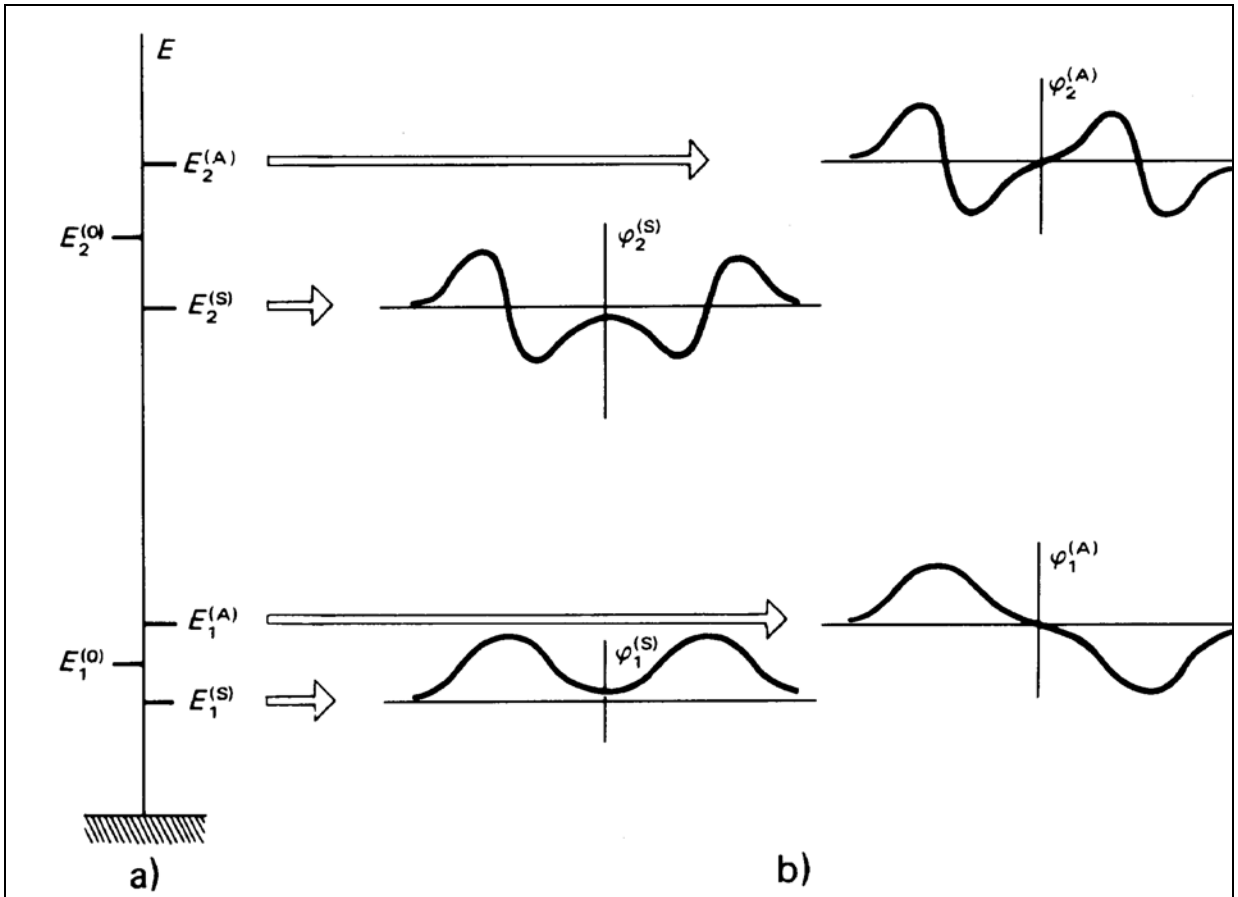


Figure 5 : **Les états stationnaires du puits double fini**

a) Le spectre d'énergie. Les niveaux $E_n^{(0)}$ sont ceux du puits plat fini isolé. Les niveaux $E_n^{(S)}$ et $E_n^{(A)}$ correspondent aux états stationnaires de fonctions d'onde symétriques et antisymétriques.
b) Les fonctions d'onde des premiers états stationnaires

$$\Psi(x,t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n^{(0)}t}\left[\cos\left(\frac{\delta E_n t}{2\hbar}\right)\Phi_n^{(G)}(x) + i\sin\left(\frac{\delta E_n t}{2\hbar}\right)\Phi_n^{(D)}(x)\right] \quad (18)$$

On voit que Ψ oscille entre $\Phi_n^{(G)}$ et $\Phi_n^{(D)}$, induisant une oscillation de la probabilité de présence de la particule entre les puits gauche et droit avec une pulsation $\frac{\delta E_n}{2\hbar}$. Il s'agit d'un phénomène de **battements quantiques**. En d'autre termes et pour revenir à notre système physique, la forme géométrique de NH_3 n'est déterminée qu'à la symétrie près par rapport au plan des hydrogènes ! Dans son état fondamental d'énergie $E_1^{(S)}$, la molécule NH_3 n'a pas une forme déterminée (une forme « propre ») mais est dans un état de superposition des deux configurations symétriques de la Figure 1.

L'expression (18) de la fonction d'onde dépendant du temps $\Psi(x,t)$ permet d'ailleurs une évaluation générale de l'écart δE_n entre les deux niveaux d'énergie, mettant en évidence son rapport avec l'effet tunnel. Interprétons tout d'abord les coefficients $\cos\left(\frac{\delta E_n t}{2\hbar}\right)$ et $i\sin\left(\frac{\delta E_n t}{2\hbar}\right)$ dans (18). Il s'agit simplement des amplitudes de probabilité pour trouver la particule à gauche ou à droite, sans préciser en quel point. Il suffit pour s'en convaincre de lire (18) sous la forme :

$$\langle \text{particule en } x | \Psi \rangle_t = \underbrace{\langle \text{particule en } x | \text{particule à gauche} \rangle}_{e^{-\frac{i}{\hbar}E_n}\Phi_n^{(G)}(x)} \underbrace{\langle \text{particule à gauche} | \Psi \rangle}_{\cos\frac{\delta E_n t}{2\hbar}} \cdots$$

$$\cdots+\underbrace{\langle \text{particule en } x \,|\, \text{particule à droite}\rangle}_{e^{-\frac{i}{\hbar}E_n}\Phi_n^{(G)}(x)}\underbrace{\langle \text{particule à droite} \,|\, \Psi\rangle}_{i\sin\frac{\delta E_n t}{2\hbar}}$$

Ainsi l'amplitude $\langle \text{particule à droite} \,|\, \Psi\rangle$ de localisation à droite, c'est-à-dire le terme $i\sin\frac{\delta E_n t}{2\hbar}$, croit linéairement avec le temps à partir de $t=0$, tant que $\frac{\delta E_n t}{\hbar} << 1$; en effet :

$$\langle \text{particule à droite} \,|\, \Psi\rangle_t \approx \frac{1}{2\hbar}\delta E_n t \quad (t \text{ petit}) \qquad (19)$$

à un facteur de phase près. D'autre part, dans l'état quasi-stationnaire de fonction d'onde $\Phi_n^{(G)}(x)$, considérons la particule dans le puits de gauche. Classiquement, une particule ainsi liée aurait, dans le puits, un mouvement oscillatoire, rebondissant d'une paroi sur l'autre. Quantiquement, on peut considérer un mouvement analogue, celui d'un paquet d'ondes, construit par superposition de plusieurs fonctions d'onde stationnaires voisines de celle du niveau E_n considéré. Dans un tel état, la particule oscille dans le puits avec une fréquence donnée par la dispersion en énergie du paquet d'onde. Cette dispersion a pour ordre de grandeur celui de l'écart quadratique moyen entre les niveaux d'énergie autour de l'énergie moyenne E_n du paquet d'onde. Soit ΔE_n cet écart moyen. La particule « rencontre » donc la barrière avec cette même fréquence $\frac{\Delta E_n}{\hbar}$. A chacune de ces rencontres, une petite portion de l'amplitude est transmise par effet tunnel au puits de droite. Cette proportion est d'ordre $|A_t| = \sqrt{T}$ où A_t et T sont respectivement l'amplitude et le coefficient de transmission à travers la barrière. En un laps de temps t assez long devant la période $\frac{2\pi\hbar}{\Delta E_n}$ il y a $\frac{\Delta E_n t}{2\pi\hbar}$ rencontres et l'amplitude de localisation à droite sera donc d'ordre

$$\langle \text{particule a droite} | \Psi \rangle_t \approx \frac{\Delta E_n t}{2\pi\hbar} |A_t| \qquad (20)$$

En comparant les expressions (19) et (20) pour des temps t tels que $\frac{\hbar}{\Delta E_n} << t << \frac{\hbar}{\delta E_n}$ on obtient :

$$\frac{\delta E_n}{\Delta E_n} \approx \frac{|A_t|}{\pi} = \frac{\sqrt{T}}{\pi} \quad (21)$$

qui montre le rapport direct entre le clivage des niveaux δE_n et le facteur de transmission par effet tunnel T. Compte Tenu de l'expression approchée du facteur de transmission $T \approx e^{-2Ka}$ on retrouve bien, précisée, l'évaluation (14) (ne pas oublier que la largeur de la barrière est ici $a = 2d$ et que le facteur π dans (21) ne modifie pas les ordres de grandeur). L'expression (21) est cependant beaucoup plus générale et ne dépend pas de la forme particulière de la barrière à travers laquelle se fait l'effet tunnel. Elle permet ainsi d'estimer la séparation des niveaux dédoublés dans n'importe quel double puits, par exemple en évaluant le facteur de transmission T par la formule approchée générale :

$$\boxed{T \propto e^{-\frac{G}{\hbar}} \quad ; \quad G = 2\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m\left(V(x) - E\right)}\,dx}$$

- Pour NH_3 :

$\delta E_n \approx 10^{-4}\,\text{eV}$; $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{\delta E_n}{h} \approx 24\ \text{GHz}$ $(\lambda \approx 1{,}25\ \text{cm})$ et $T = \frac{1}{\nu} = \frac{h}{\delta E_n} = \frac{2\pi\hbar}{\delta E_n} = 4{,}2\ 10^{-11}\,\text{s}$

• LA LIAISON QUANTIQUE : FORCES D'ECHANGE

On peut résumer ainsi le résultat essentiel obtenu dans notre étude du puits double : l'état fondamental d'une particule dans un puits double a une énergie inférieure à l'état fondamental de la particule dans l'un ou

l'autre des puits isolés. Cet abaissement d'énergie δE, entre le niveau $E^{(0)}$ des puits isolés et le niveau symétrique $E^{(S)}$ du puits double, résulte de l'effet tunnel qui permet à la particule, grâce à sa délocalisation, d'être pour ainsi dire « à la fois » dans les deux puits et de gagner sur les deux tableaux...ou plutôt d'y perdre (de l'énergie). Ainsi, le système total constitué par la particule et les puits a-t-il une énergie d'autant plus basse que les puits sont plus rapprochés. Autrement dit, la différence d'énergie δE joue le rôle d'une énergie potentielle d'interaction entre les deux puits, ou, plus physiquement, entre les deux objets physiques en interaction avec la particule. « L' échange » comme on dit souvent, ou plus exactement, la mise en commun de la particule grâce à l'effet tunnel, fait ainsi apparaître une interaction entre ces deux objets, médiatisée par la particule ainsi collectivisée ; c'est ce qu'on décrit souvent sous le nom de « force d'échange ».

- **L'exemple de la liaison chimique**

Soient deux protons à une distance R et un électron. Cet électron est soumis à un double potentiel coulombien. Si la distance R est très grande (par rapport au rayon de Bohr), on peut considérer les états ou l'électron est approximativement localisé sur l'un des protons comme quasi-stationnaires : le système consiste donc en un atome d'hydrogène et un proton isolé - avec deux possibilités. Ces états ont une énergie $E^{(0)} = -13{,}6 \text{ eV}$, l'énergie de liaison de l'atome d'hydrogène. Mais, on l'a vu, le véritable état stationnaire correspond à une délocalisation de l'électron et à sa mise en commun par les deux protons, dans un état de fonction d'onde symétrique. L'abaissement d'énergie $\delta E(R)$, qui croit exponentiellement quand R diminue, correspond à un potentiel attractif entre les deux protons, qui devient notable lorsque R avoisine quelques angströms. Il y a donc attraction entre les protons par mise en commun de l'électron et formation d'un système lié : c'est l'ion moléculaire H_2^+ le plus simple des systèmes polyatomiques et le prototype des molécules (Figure 7).

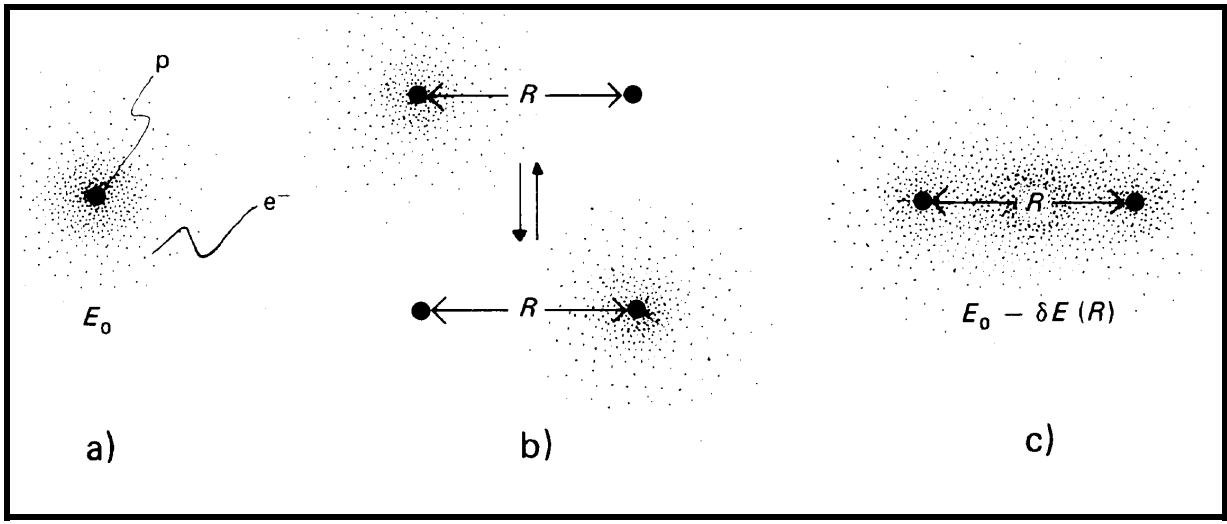


Figure 7

L'ion moléculaire H_2^+

a) Un atome d'hydrogène isolé, d'énergie $E_0 = -13{,}6\text{eV}$
b) Lorsque les deux protons sont à une distance finie R, les deux états formés d'un électron lié à l'un des deux protons (c'est-à-dire : atome + proton isolé), ne sont pas des états stationnaires d'énergie E_0.
c) L'état fondamental du système est celui où l'électron est symétriquement mis en commun par les deux protons. Son énergie est $E_0 - \delta\, E(R)$.

Lorsque R décroît, la répulsion coulombienne entre les protons se manifeste et finit par l'emporter sur l'attraction d'échange (Figure 8). Il y a donc un minimum de potentiel qui correspond à la configuration stable de l'ion moléculaire H_2^+. Evidemment, la mise en commun de l'électron dans un état antisymétrique relève l'énergie et conduit à une interaction répulsive. Un raisonnement analogue peut être fait pour des molécules plus complexes - avec des modifications d'importance dues à la présence de plusieurs électrons.

Retenons l'idée fondamentale que la liaison chimique est due à la mise en commun des électrons, qui entraîne par le jeu de la délocalisation un abaissement d'énergie potentielle et donc une attraction.

D. Marchand

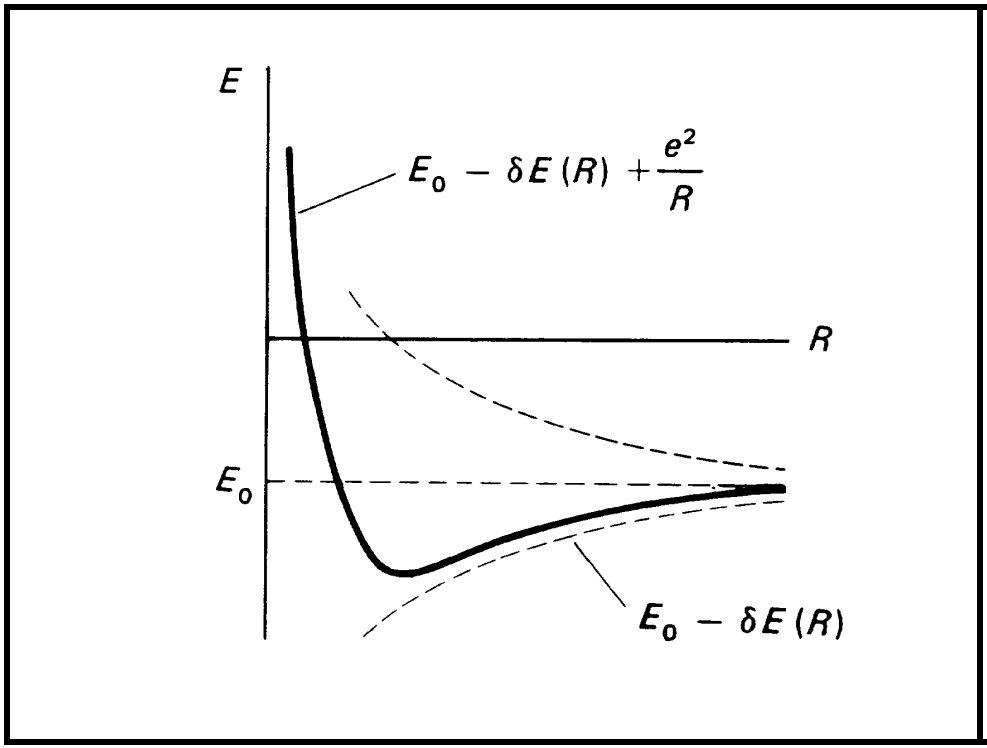


Figure 8

Le potentiel d'interaction moléculaire :
L'énergie du système formé par l'électron et les deux protons en fonction de leur distance R comporte le terme attractif d'échange $\delta E(R)$ et le terme de répulsion coulombienne en $\frac{e^2}{R}$

Cette interprétation des liaisons chimiques nous permet également d'en comprendre un aspect important, à savoir l'ordre de grandeur des énergies qu'elles mettent en jeu. Il n'est pas rare, en effet, que certains types de liaisons moléculaires, ou métalliques, aient des énergies de liaison fort inférieures à l'échelle de l'électron-volt qu'on attend sur des bases purement dimensionnelles. C'est que les différences d'énergie correspondant à la

liaison de deux édifices moléculaires ou atomiques due à l'effet tunnel, sont données par des expressions où le facteur exponentiel critique peut facilement atteindre 10^{-2} ou moins, donnant ainsi des énergies de liaison qui peuvent avoisiner le dixième ou le centième d'électron-volt. On comprend donc toute la richesse de la physique atomique qui permet aussi bien des liaisons assez fortes (intra-atomiques) que plutôt faibles (inter atomiques).

• Les électrons de valence dans les molécules ou les métaux

Prenons $E_0 \approx 4\ \text{eV}$ d'où $a \approx 1\,\text{Å}$. Il vient $\delta E \approx$ quelques dixièmes d'eV, d'où $\tau \approx 10^{-15}\,\text{s}$ à $10^{-14}\,\text{s}$. L'échelle des temps caractéristiques est justement l'échelle des temps atomiques et moléculaires, si courte que l'effet tunnel joue à plein et que les électrons de valence ne sauraient, dans une molécule ou un métal, être considérés comme localisés sur tel ou tel site atomique. Bien au contraire, ***leur délocalisation est la clé même de la liaison moléculaire et des propriétés des métaux.***

• Les électrons des couches atomiques profondes

Toujours dans les molécules ou les métaux : prenons $E_0 \approx 10^4\,\text{eV}$ et $a \approx 10^{-2}\,\text{Å}$ (n'oublions pas que pour les couches profondes d'un atome de numéro atomique Z, l'énergie varie en Z^2 et le rayon en Z^{-1}), avec toujours $R \approx 2\,\text{Å}$. Il vient alors $\delta E \approx 10^{-83}\,\text{eV}$, d'où $\tau \approx 10^{68}\,\text{s}$, soit 10^{60} années...A cette échelle, on peut donc considérer les électrons des couches atomiques profondes comme parfaitement *intra*-atomiques, liés à « leurs » atomes, et localisés en des sites définis. Seuls les électrons de valence seront ainsi à considérer dans les processus *inter atomiques*, c'est-à-dire ceux de la physique des solides, de la chimie et de la biochimie.

• Les électrons des atomes (ou molécules) d'un gaz

Prenons les électrons superficiels, pour lesquels, comme précédemment, $E_0 \approx 4\ \text{eV}$ et $a \approx 1\,\text{Å}$, mais avec $R \approx 30\,\text{Å}$ - distance moyenne entre deux molécules d'un gaz dans les conditions normales, $\left(R^3 = \frac{22{,}4\text{litres}}{6{,}02.10^{23}} \right)$. Il

vient alors $\delta E \approx 10^{-12}\,\mathrm{eV}$, d'où $\tau \approx 10^{-3}\,\mathrm{s}$, temps fort long à l'échelle des collisions moléculaires dans le gaz (de l'ordre de $10^{-10}\,\mathrm{s}$). Autant dire que les électrons, même les plus superficiels (et *a fortiori* les plus profonds) peuvent être dans un gaz, considérés comme fermement attachés à leurs atomes ou molécules respectifs. *C'est ici l'épaisseur des barrières de potentiel (et non leur hauteur comme dans le cas précédent), qui rend ces barrières pratiquement opaques et permet de considérer les électrons comme localisés*.

DENSITE D'ETATS D'UNE PARTICULE LIBRE

Rappelons que l'énergie d'une particule de masse m enfermée dans une « boîte » de potentiel parallélépipédique de dimensions $a \times b \times c$ est quantifiée du fait de son confinement spatial :

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m}\left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}\right) \quad , \quad (n_1, n_2, n_3 \text{ entiers } > 0) \quad (1)$$

L'examen de cette formule montre que lorsque les dimensions de la boîte croissent, les écarts entre niveaux d'énergie successifs (de l'ordre de $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$ si la boîte est cubique) deviennent de plus en plus réduits. Les niveaux d'énergie discrets deviennent de plus en plus serrés, le spectre de plus en plus dense. A la limite où la boîte s'accroît indéfiniment, on retrouve bien le spectre continu qui est celui d'une particule libre.

Inversement, il est parfois commode de considérer une particule libre comme enfermé dans une boîte - cubique par exemple, de volume $V = a^3$. Si ce volume est suffisamment grand par rapport au volume où prennent place les phénomènes physiques étudiés (celui d'un atome par exemple, ou même l'ensemble du laboratoire), les calculs théoriques ne doivent pas dépendre de V .

Introduisant donc un volume V, grand mais **fini** , on remplace le spectre continu de la particule libre par un spectre discret qui l'approxime. Cette astuce permet de répondre à une importante question concernant un spectre continu, à savoir : comment généraliser la notion de **dégénérescence** ?

Pour un spectre discret, le degré de dégénérescence $g(E)$ d'un niveau d'énergie E est le nombre d'états stationnaires quantiques distincts ayant en commun cette valeur propre de l'énergie. Pour un spectre continu, faute de pouvoir individualiser les niveaux, on remplace la notion de **degré de dégénérescence** $g(E)$ par celle de **densité d'états.**

$$\rho(E) = \lim_{\Delta E \to 0} \frac{\Delta N(E)}{\Delta E}$$

où $\Delta N(E)$ est le nombre d'états stationnaires d'énergie comprise entre E et $E + \Delta E$.

Calculons ainsi la densité d'états d'une particule libre en la considérant enfermée dans une boîte de volume V. Chaque état stationnaire est alors caractérisé par la donnée de trois nombres entiers positifs (n_1, n_2, n_3) définissant les composantes du vecteur d'onde. On peut ainsi repérer un état dans l'espace (n_1, n_2, n_3) par un point de coordonnées positives entières.

Calculons tout d'abord $N(E)$, nombre de niveaux dont l'énergie est inférieure à E.
La formule (1) peut se mettre sous la forme :

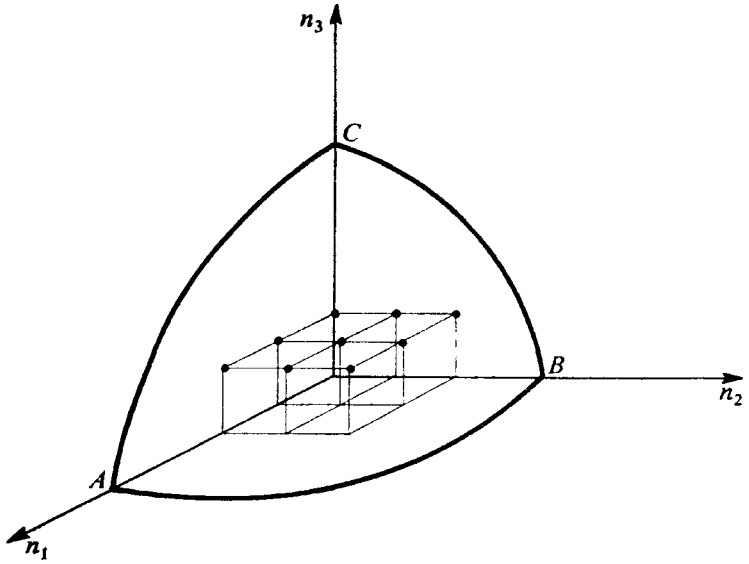
$$\frac{n_1^2}{\frac{8ma^2E}{h^2}} + \frac{n_1^2}{\frac{8mb^2E}{h^2}} + \frac{n_1^2}{\frac{8mc^2E}{h^2}} = 1$$

Dans l'espace (n_1, n_2, n_3) c'est l'équation d'un ellipsoïde de paramètres :

$$A = \sqrt{\frac{8ma^2E}{h^2}} \; , \; B = \sqrt{\frac{8mb^2E}{h^2}} \; , \; C = \sqrt{\frac{8mc^2E}{h^2}}$$

Puits et barrières de potentiel

Considérons le réseau formé par les points de coordonnées entières et positives. Il est clair que le nombre $N(E)$ est le nombre de points de ce réseau intérieur au $\frac{1}{8}$ d'ellipsoïde représenté sur la figure ci-dessous.



Le nombre d'états dont l'énergie est inférieure à E est égal au nombre de points du réseau intérieur au $\frac{1}{8}$ d'ellipsoïde.

Si on néglige les effets de bord, il y a autant de points du réseau que de cubes de côtés 1. En effet chaque cube a huit sommets mais chaque sommet appartient à huit cubes. Il en résulte que $N(E)$ est le volume du $\frac{1}{8}$ d'ellipsoïde, soit :

$$N(E) = \frac{1}{8} \times \frac{4}{3} \pi \; ABC = \frac{1}{6} \pi \; ABC = \frac{\pi \; abc (8mE)^{\frac{3}{2}}}{6h^3} = \frac{4\pi \; V (2mE)^{\frac{3}{2}}}{3h^3}$$

On en déduit l'expression de $\rho(E)dE$:

D. Marchand

$$\boxed{\rho(E)dE = \frac{2\pi V(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{E}}{h^3}dE}$$

La quantité intéressante est en fait le nombre d'états par intervalle unité d'énergie et par unité de volume ou densité énergétique et volumique :

$$\frac{1}{V}\rho(E) = \frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{E}}{h^3}$$

Comme nécessaire, cette quantité ne dépend pas de V (la densité d'états est spatialement uniforme) et croît avec E, mettant en évidence l'existence d'un nombre croissant d'états accessibles à la particule libre lorsque son énergie augmente. Ce résultat est caractéristique d'une particule libre à trois dimensions.
Enfin remarquons que la notion de densité d'états est spécifiquement quantique, puisqu'elle généralise celle de dégénérescence, elle même liée à la quantification de l'énergie.

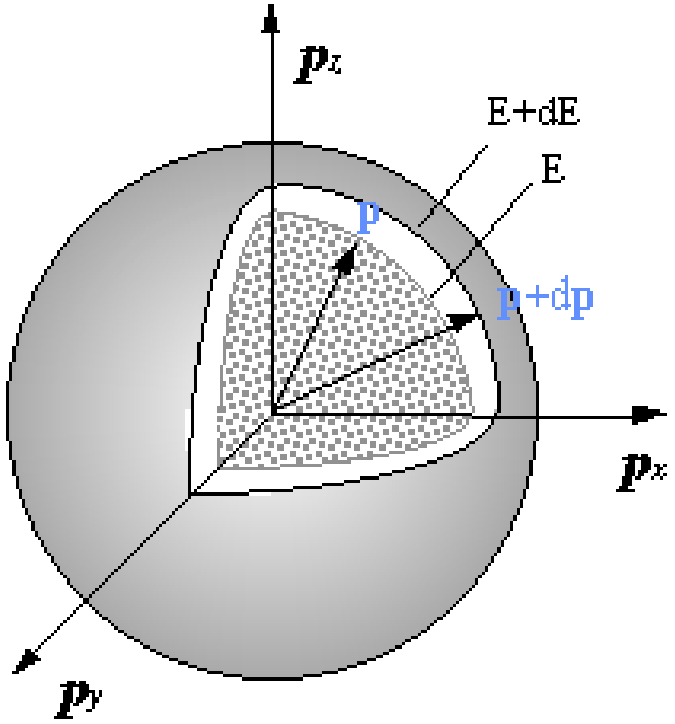
Remarques :

i) Il est souvent utile de connaître la densité des niveaux d'impulsion $\rho(p)dp$ représentant le nombre de niveaux dont l'impulsion est comprise entre p et $p+dp$. Cette quantité s'obtient évidemment à partir de $\rho(E)dE$ par le changement de variable $E = \frac{p^2}{2m}$:

$$\rho(p)dp = \frac{4\pi p^2 dpV}{h^3}$$

où le numérateur représente le volume d'un domaine de l'espace des phases $(\vec{r},\vec{p})$ formé du volume V de l'espace ordinaire et d'une couronne sphérique limitée par les sphères de rayon p et $p+dp$, h^3 est le volume

d'une cellule élémentaire de l'espace des phases et $\rho(p)dp$ représente le nombre de cellules dans le domaine considéré plus haut. Il en résulte qu'à chaque cellule de volume h^3 correspond un seul état quantique lorsqu'on ne tient pas compte du spin.



Cette expression est très générale et reste vraie même pour des particules relativistes et en particulier les photons. Il n'en est pas de même de la densité d'états en fonction de l'énergie. On a vu que $\rho(E) \propto \sqrt{E}$ pour des particules non relativistes ; pour les photons $E = pc$ où c est la vitesse de la lumière et l'on a :

$$\rho(E)dE = \frac{V \times 4\pi\ E^2}{h^3 c^3} dE$$

Pour les phonons d'un solide on a approximativement : $E = pc_S$ où c_S désigne la vitesse du son dans le solide. On a donc la même densité d'états que précédemment où c est remplacée par c_S.

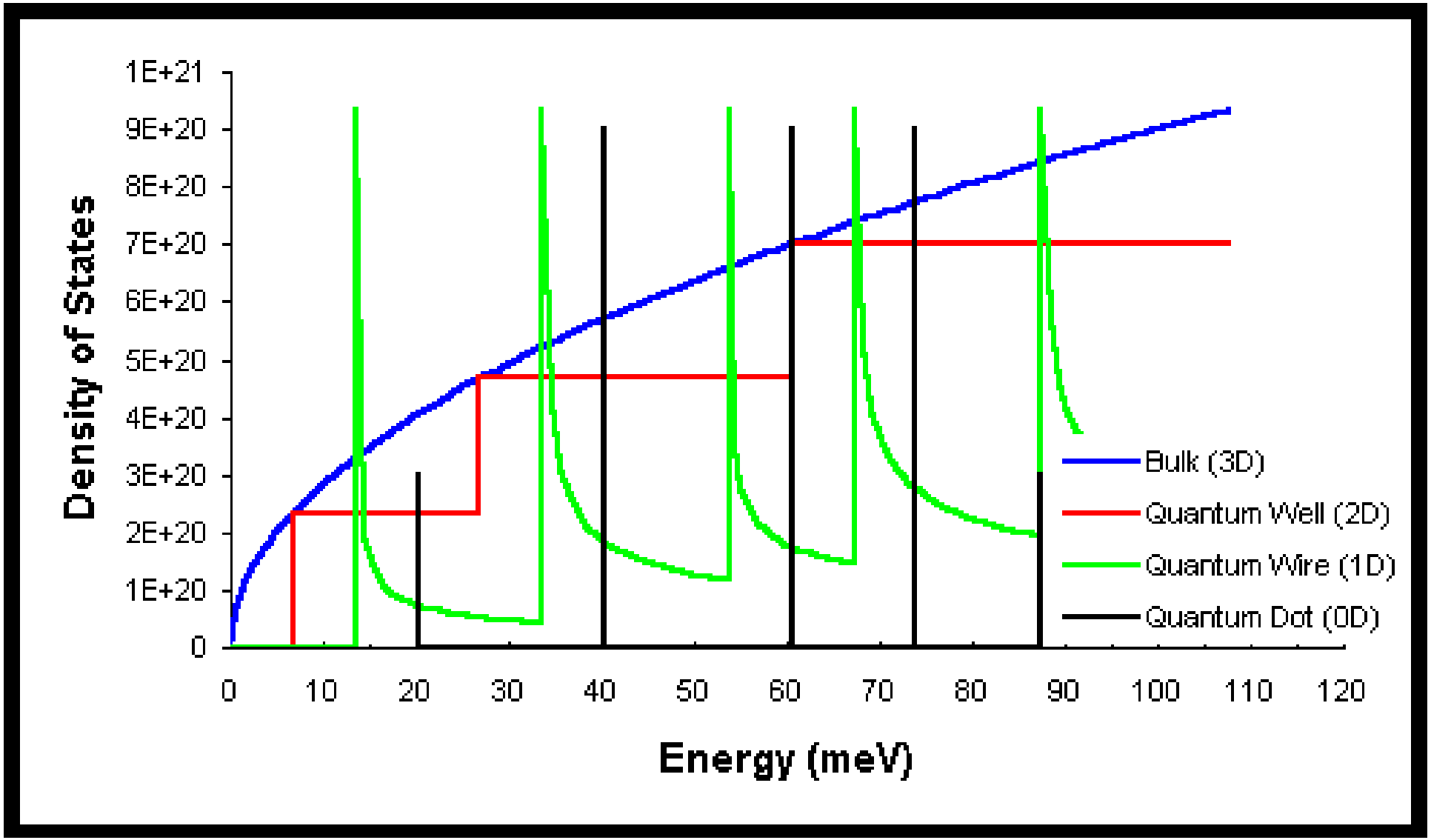
ii) Dans le cas d'un système de particules à deux ou une dimension les résultats précédents s'appliquent avec les modifications suivantes :

- **Système à deux dimensions** :

$$d^2 p = 2\pi\ pdp \text{ et } \rho(p)dp = \frac{S \times 2\pi\ pdp}{h^2}$$

- **Système à une dimension** :

$$d^1 p = dp \text{ et } \rho(p)dp = \frac{L \times dp}{h}$$ (p varie ici de $-\infty$ à $+\infty$)


Density of States
1E+21
9E+20
8E+20
7E+20
6E+20
5E+20
4E+20
3E+20
2E+20
1E+20
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
Energy (meV)
Bulk (3D)
Quantum Well (2D)
Quantum Wire (1D)
Quantum Dot (0D)

UNE APPLICATION DE L'EFFET TUNNEL À TRAVERS UNE BARRIÈRE DE POTENTIEL : LA THÉORIE DE GAMOW [1], CONDON ET GURNEY [2] DE L'ÉMISSION α

On peut considérer le noyau d'un atome comme un puits de potentiel dans lequel les éléments constitutifs (neutrons et protons) sont dans des états énergétiques autorisés. On rend compte de la répulsion coulombienne repoussant un corpuscule chargé sortant du noyau par un puits à "margelle" .

Soit Z le numéro atomique du noyau et R_0 son rayon (demi-largeur du puits). On constate expérimentalement que certains noyaux lourds (polonium, plutonium, uranium, radium) sont spontanément émetteurs α (une particule α, constituée de deux protons et de deux neutrons, a une masse M = 6,4 10^{-27} kg et une charge 2e). Le noyau restant a pour charge (Z - 2)e et nous admettrons que sa masse est très grande par rapport à celle d'une particule α ; il reste donc au repos lors d'une émission.

En dehors du puits ($r > R_0$) la particule α est soumise au potentiel coulombien du noyau.

● Ecrire l'expression du logarithme de la transparence de la barrière coulombienne du noyau. On posera :

$$E = \frac{2(Z-2)e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_1} = \frac{1}{2}Mv^2$$, énergie cinétique de la particule α émise.

Pour calculer l'intégrale figurant dans l'expression obtenue précédemment, on posera :

$$r = R_1\cos^2\theta \text{ et } R_0 = R_1\cos^2\theta_0.$$

D. Marchand

On simplifiera l'expression obtenue en tenant compte du fait que l'épaisseur de la barrière est grande vis à vis de la dimension du noyau $\left(\frac{R_0}{R_1} << 1\right)$.

- Si N_0 est le nombre initial de noyaux émetteurs α et λ leur constante de désintégration, calculer l'activité a de l'élément radioactif, nombre de particules α émises par seconde.
- La particule α est supposée exister primitivement dans le noyau et osciller entre les deux bords du puits avec la vitesse V. Calculer la constante λ en fonction de V, R_0 et T.
- Soit Θ la période ou temps de demi-vie (ou vie moyenne) de l'élément radioactif. Calculer $\ln \Theta = f(E)$.

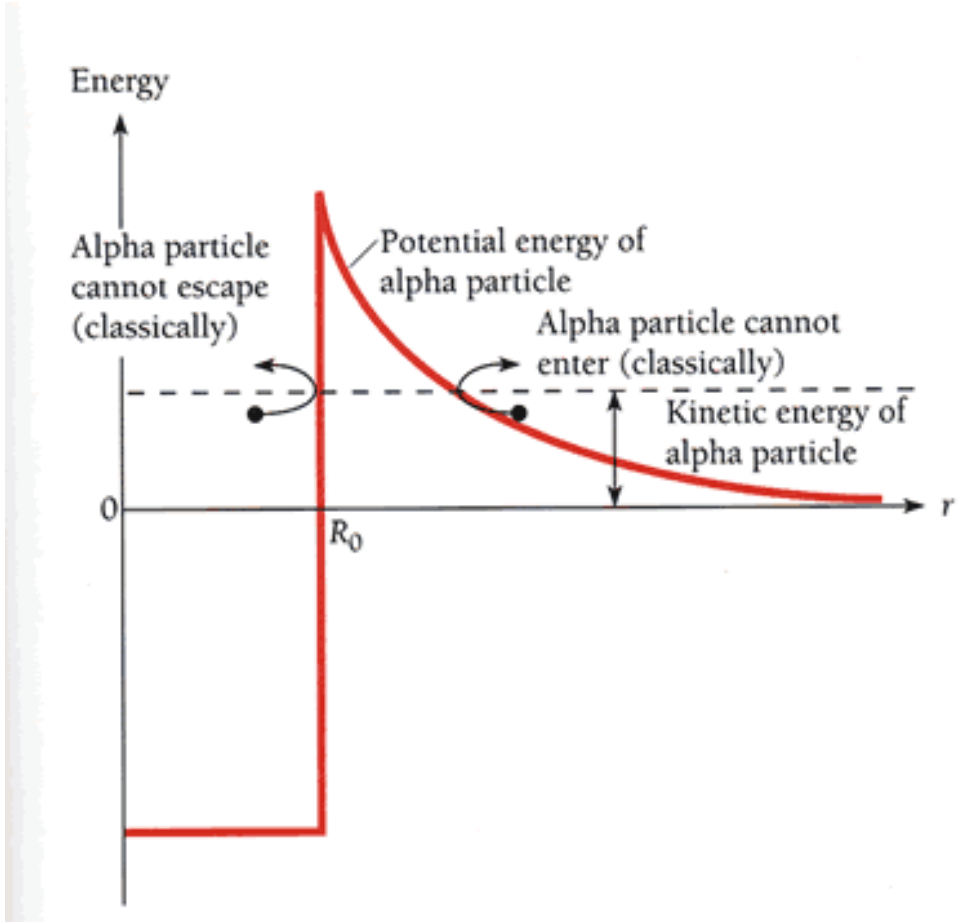
Bibliographie :

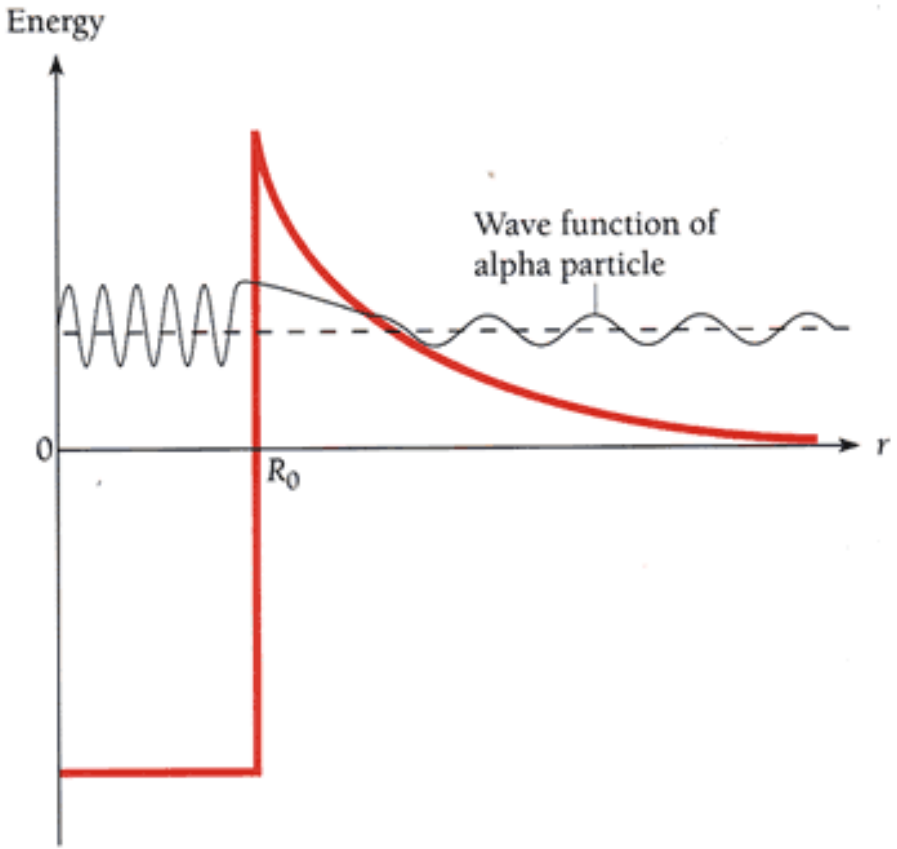
[1] B.A.GAMOW Zeits. Physik **51** (1928) 204.

[2] E.U.CONDON and R.W.GURNEY Nature **122** (1928) 439
& Phys.Rev. **33** (1929) 127.

Gamow

D. Marchand


Energy
Alpha particle
cannot escape
(classically)
Potential energy of
alpha particle
Alpha particle cannot
enter (classically)
Kinetic energy of
alpha particle
0
R_0
r


Energy
Wave function of
alpha particle
0
R_0
r

● Le potentiel coulombien est $V(r)=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2e\times(Z-2)e}{r}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2(Z-2)e^2}{r}$

Ne pas confondre potentiel scalaire électromagnétique et ***énergie potentielle.*** *Par abus de langage, cette dernière est souvent désignée par le simple vocable « potentiel ».*

$$\frac{dx}{\lambda^*}\rightarrow\frac{dr}{\lambda^*}=\frac{dr}{1/\beta}=\left[\frac{\sqrt{2M}}{\hbar}\sqrt{\frac{2(Z-2)e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-E}\right]dr$$

$$(4)\Rightarrow \ln T\approx -2\int_{R_0}^{R_1}\frac{\sqrt{2M}}{\hbar}\sqrt{\frac{2(Z-2)e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-E}\;\;dr$$

posons $E=\frac{2(Z-2)e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_1}$ (énergie « disponible » ou énergie de la particule α sortante du noyau = énergie de répulsion coulombienne du noyau).

alors : $$\ln T\approx -\frac{4e\sqrt{M}\sqrt{Z-2}}{\hbar\sqrt{4\pi\varepsilon_0}}\int_{R_0}^{R_1}\sqrt{\frac{1}{r}-\frac{1}{R_1}}\,dr$$

Effectuons le changement de variable : $r=R_1\cos^2\theta\;\Rightarrow R_0=R_1\cos^2\theta_0$

$$\rightarrow \int_{R_0}^{R_1} \sqrt{\frac{1}{r}-\frac{1}{R_1}}\,dr = -\int_{\theta_0}^{0} 2\sqrt{R_1}\,\sin^2\theta\; d\theta = \sqrt{R_1}\left[\theta_0 - \frac{\sin 2\theta_0}{2}\right]$$

$$\text{d'où : } \ln T = -\frac{(Z-2)e^2\sqrt{2M}}{\hbar\pi\varepsilon_0\sqrt{E}}\left(\theta_0 - \frac{\sin 2\theta_0}{2}\right)$$

Si $\frac{R_0}{R_1} << 1$ alors : $\begin{cases} \theta_0 = Arc\cos\sqrt{\frac{R_0}{R_1}} \approx \frac{\pi}{2} - \sqrt{\frac{R_0}{R_1}} \\ \frac{\sin 2\theta_0}{2} = \sin\theta_0\cos\theta_0 \approx \sqrt{\frac{R_0}{R_1}} \end{cases}$

et $$\ln T \approx -\frac{(Z-2)e^2}{\hbar\pi\varepsilon_0}\sqrt{\frac{2M}{E}}\left(\frac{\pi}{2} - 2\sqrt{\frac{R_0}{R_1}}\right) = -\frac{2(Z-2)e^2}{\hbar\pi\varepsilon_0}\sqrt{\frac{M}{2E}}\left(\frac{\pi}{2} - 2\sqrt{\frac{R_0}{R_1}}\right)$$

$v = \sqrt{\frac{2E}{M}}$ est la vitesse de la particule α à l'extérieur du noyau

$$\text{En définitive : } \ln T \approx -\frac{(Z-2)e^2}{\hbar\varepsilon_0 v} + \frac{2(Z-2)e^2\sqrt{2M}}{\hbar\pi\varepsilon_0\sqrt{E}}\sqrt{\frac{R_0}{R_1}}$$

or $\sqrt{E} = \sqrt{\frac{(Z-2)e^2}{2\pi\varepsilon_0 R_1}}$

$$\ln T \approx -\frac{(Z-2)e^2}{\hbar\varepsilon_0 v} + \frac{4e\sqrt{(z-2)M}}{\hbar\sqrt{\pi\varepsilon_0}}\sqrt{R_0}$$

- Pendant dt le nombre de noyaux dN qui se désintègrent est : $dN = -\lambda N dt$

  * « - » puisqu'il s'agit de noyaux qui « disparaissent » de la collection initiale de noyaux.

  * la constante de proportionnalité λ est appelée « **constante radioactive** » de l'élément

Il en résulte qu'à l'instant t le nombre de noyaux non désintégrés est $N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$ si N_0 est le nombre initial de noyaux émetteurs α .

Les $dN(<0)$ noyaux qui se désintègrent pendant le temps dt donnent naissance à $-dN(>0)$ particules α .

- **L'activité** a de l'élément radioactif est, par définition, le nombre de particules α créées par unité de temps

soit : $a = -\frac{dN}{dt} = N_0 \lambda e^{-\lambda t}$

- **La période** Θ est par définition le temps au bout duquel la moitié des noyaux se sont désintégrés. On a donc à l'instant Θ : $N(\Theta) = N_0 e^{-\lambda\Theta} = \frac{N_0}{2} \Rightarrow \Theta = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0{,}693}{\lambda}$

Hypothèses :

- la particule α existe primitivement dans le noyau .
- elle oscille entre les deux bords du puits avec la vitesse V .

D'après la deuxième hypothèse, la particule α frappe les parois du puits avec une fréquence $\frac{V}{2R_0}$. A chaque choc sur une paroi, elle a une probabilité T de franchir la barrière de potentiel par effet tunnel et donc de sortir du puits. Si on considère N noyaux, le nombre de particules α émises par unité de temps sera : $N\frac{V}{2R_0}T$, soit pendant le temps $dt \rightarrow dN = \frac{VT}{2R_0}Ndt$, d'où une diminution du nombre d'atomes non désintégrés de

$$dN = -\frac{VT}{2R_0}Ndt = -\lambda Ndt \Rightarrow \lambda = \frac{VT}{2R_0}$$

Or : $\Theta = \frac{0{,}693}{\lambda} = 0{,}693\frac{2R_0}{VT} \Rightarrow \ln\Theta = \ln 0{,}693 + \ln 2 + \ln\frac{R_0}{V} - \ln T$

Soit en remplaçant T par son expression calculée précédemment :

$$\ln\Theta = \frac{(Z-2)e^2}{\hbar\varepsilon_0 v} - \frac{4e}{\hbar}\sqrt{\frac{(Z-2)M}{\pi\varepsilon_0}}\sqrt{R_0} + \ln\frac{R_0}{V} + 0{,}4$$

Avec (pour un noyau) : $R_0 = \underbrace{1{,}2.10^{-15}}_{\approx 1\,Fermi} A^{\frac{1}{3}}$ (A nombre de masse du noyau)

Si de plus (ce qui est raisonnable) on suppose $v = V = \sqrt{\frac{2E}{M}}$

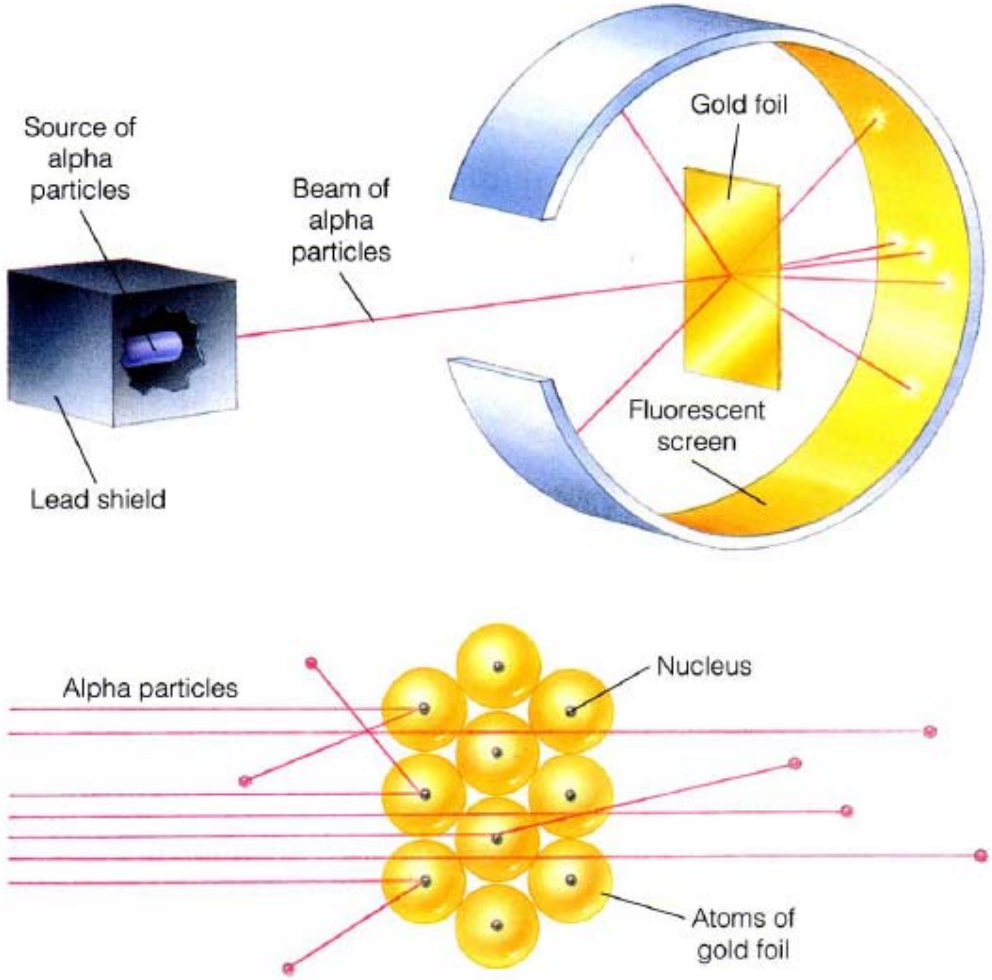
$\ln\Theta$ n'est fonction que de E pour un type de noyau donné et est de la forme :

$$\ln\Theta = a + \frac{b}{\sqrt{E}}$$

•- Le modèle « marche » bien pour les noyaux pair-pair (ou « magiques ») pour lesquels A et Z sont pairs. Pour les autres noyaux, on trouve une période plus longue. On peut imaginer que la particule α doit d'abord se former à l'intérieur du noyau avant de pouvoir s'échapper par effet tunnel, d'où une période plus longue. Un modèle plus élaboré (modèle « collectif »)en rend compte. On pourra consulter à cet effet l'article suivant : H.BETHE Rev.Mod.Physics 9 (1937) 163 pour en savoir plus.

D. Marchand

• Historiquement le modèle de GAMOW a donné accès au rayon atomique R_0. L'ordre de grandeur était correct par rapport à celui trouvé par diffusion Rutherford (diffusion de particules α à travers une mince feuille d'or).



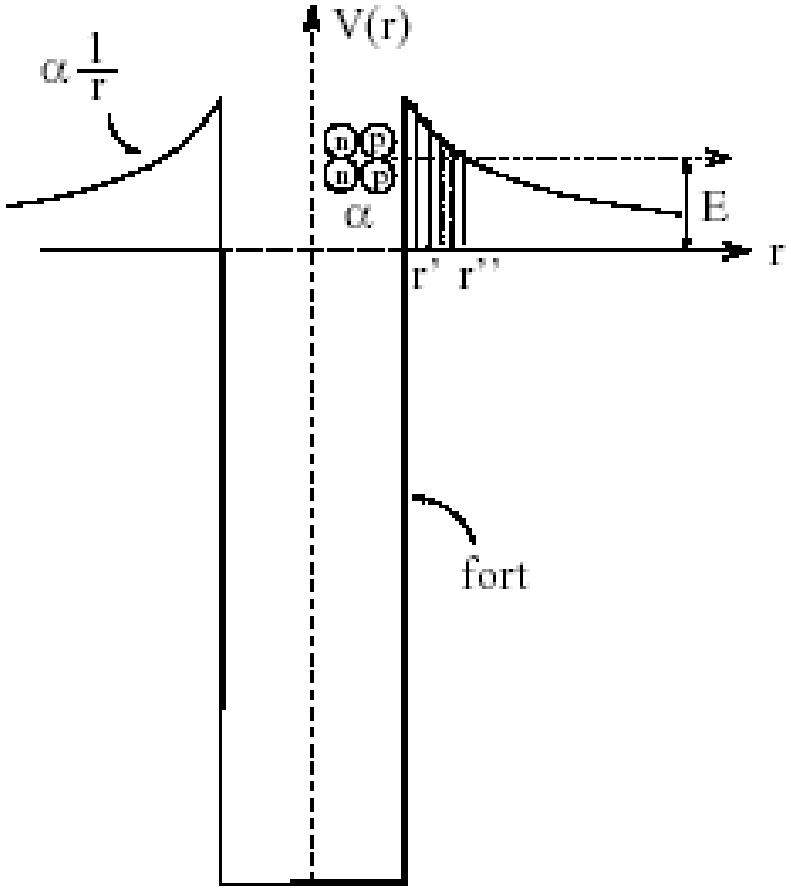
NOYAUX RADIOACTIFS EMETTEURS ALPHA E^{A}_{A-Z}

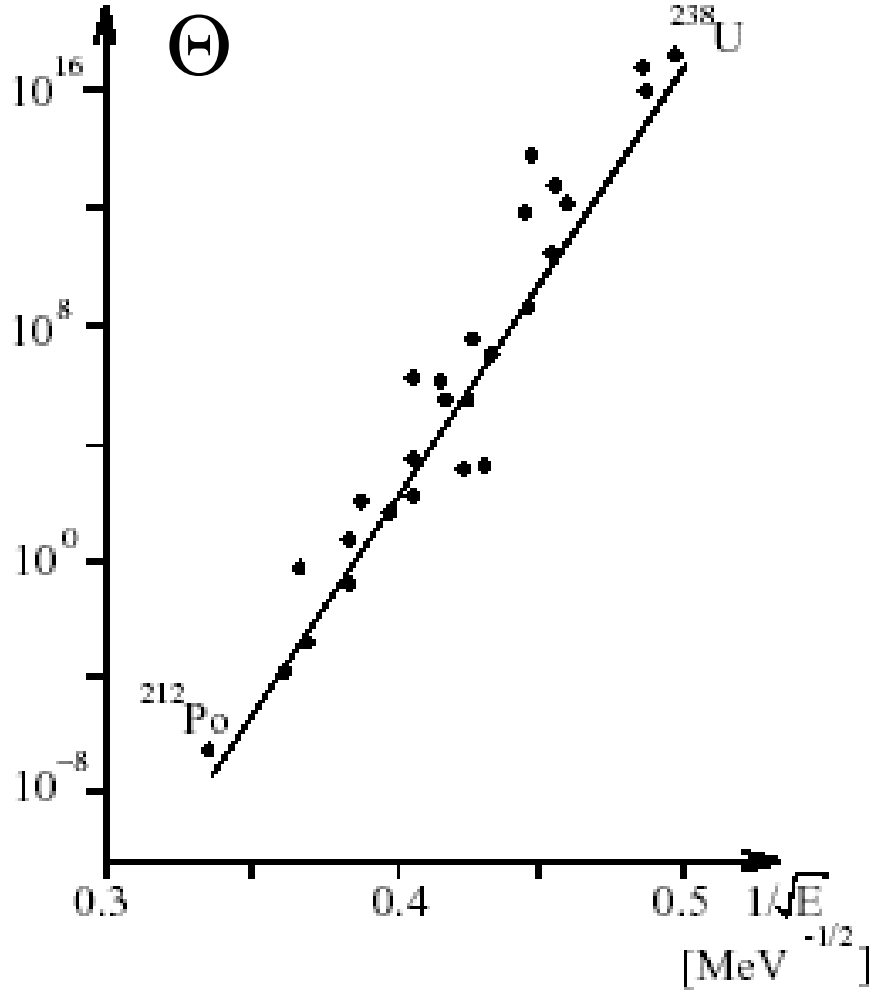
La première colonne donne les noyaux émetteurs, la seconde les noyaux qui restent après désintégration. Le symbole $_{83}Bi^{212;129}$ se réfère à l'isotope du Bi (Z=83) de nombre de masse A=212 et de nombre de neutrons N=A-Z=129. La colonne suivante donne la période de désintégration en secondes. La quatrième colonne donne l'énergie de la particule alpha émise en MeV.

émetteur	résidu	Période en s.	Energie en MeV	émetteur	résidu	Période en s.	Energie en MeV
$_{83}Bi^{212;129}$	$_{81}Tl^{208;127}$	$3,96.10^{4}$	6,2	$_{86}Em^{222;136}$	$_{84}Po^{218;134}$	$3,31.10^{5}$	5,59
$_{83}Bi^{214;131}$	$_{81}Tl^{210;129}$	$6.57.10^{6}$	5,61	$_{88}Ra^{223;135}$	$_{86}Em^{219;133}$	$1,75.10^{6}$	5,82
$_{84}Po^{210;126}$	$_{82}Pb^{206;124}$	$1,19.10^{7}$	5,4	$_{88}Ra^{224;136}$	$_{86}Em^{220;134}$	$3,28.10^{5}$	5,78
$_{84}Po^{212;128}$	$_{82}Pb^{208;126}$	$3,0.10^{-7}$	8,95	$_{88}Ra^{226;138}$	$_{86}Em^{222;136}$	$5,36.10^{10}$	4,88
$_{84}Po^{214;130}$	$_{82}Pb^{210;128}$	$1,5.10^{-4}$	7,83	$_{89}Ac^{227;138}$	$_{87}Fr^{228;136}$	$5,71.10^{10}$	5,04
$_{84}Po^{215;131}$	$_{82}Pb^{211;129}$	$1,8.10^{-3}$	7,5	$_{90}Th^{227;137}$	$_{88}Ra^{223;135}$	$8,04.10^{6}$	6,16
$_{84}Po^{216;132}$	$_{82}Pb^{212;130}$	0,158	6,89	$_{90}Th^{228;138}$	$_{88}Ra^{224;136}$	$8,23.10^{7}$	5,52
$_{84}Po^{218;134}$	$_{82}Pb^{214;132}$	$1,83.10^{2}$	6,12	$_{90}Th^{230;140}$	$_{88}Ra^{226;138}$	$3,15.10^{14}$	4,76
$_{85}At^{215;130}$	$_{83}Bi^{211;128}$	$1,0.10^{-4}$	8,15	$_{90}Th^{232;142}$	$_{88}Ra^{228;140}$	$4,38.10^{17}$	4,05
$_{86}Em^{219;133}$	$_{84}Po^{215;131}$	4,7	6,94	$_{92}U^{234;142}$	$_{90}Th^{230;140}$	$7,41.10^{12}$	4,84
$_{86}Em^{220;134}$	$_{84}Po^{216;132}$	54,5	6,39	$_{92}U^{238;146}$	$_{90}Th^{231;144}$	$1,42.10^{17}$	4,25

D'après Blatt et Weisskopf « Theoretical Nuclear Physics »

D. Marchand


V(r)
α 1/r
n
p
n
p
α
E
r
r' r''
fort


Θ
238U
10^16
10^8
10^0
10^-8
212Po
0.3
0.4
0.5
1/√E
[MeV^-1/2]

Il reste à dire un mot des émetteurs qui ne sont pas pair-pair. Le noyau initial et le noyau final ne sont pas des noyaux de spin nul et la conservation du moment angulaire entraîne que la particule α doit alors s'en aller avec un moment orbital non nul en général.
On peut montrer que le fait d'avoir ce moment orbital entraîne une diminution de la transparence de la barrière par un facteur qui peut être de plusieurs dizaines.

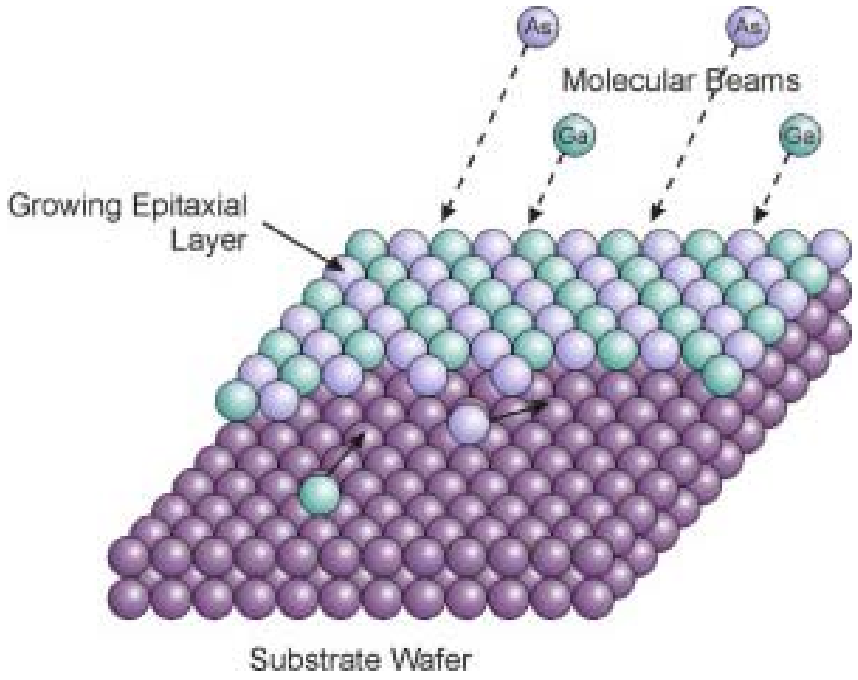
PHENOMENES APPARENTES A L'EMISSION α . FISSION SPONTANEE

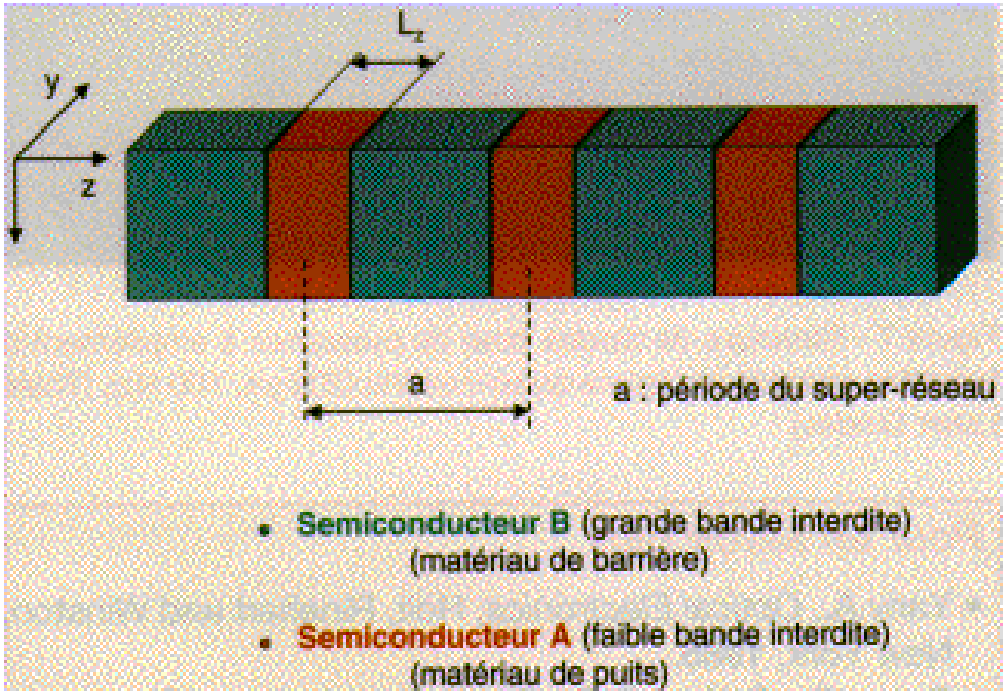
L'émission α est un cas particulier de partage spontané d'un noyau en deux fragments plus légers dont les masses ne sont pas très différentes. C'est le phénomène connu sous le nom de fission spontanée qui ne se produit qu'avec des noyaux très lourds.

Sans qu'on le sache généralement, l'application la plus diffusée des principes élémentaires de la mécanique quantique est représentée par les diodes laser que l'on utilise quotidiennement dans la lecture de disques laser (CD, CD-Rom ou DVD) et de codes barres.

Une structure à puits quantique est obtenue par insertion entre deux couches épaisses d'un matériau B à large bande d'énergie interdite (matériau de barrière) d'une couche plus mince d'un matériau A à plus faible bande d'énergie interdite (puits quantique). En jouant sur les alliages (i.e. sur la différence entre ces bandes interdites) et sur l'épaisseur L_z du matériau de puits A, on impose aux porteurs (électrons et trous) d'avoir des niveaux d'énergie discrets. Ces effets de quantification se manifestent dès que la largeur du matériau A est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de de Broglie $\left(\lambda_B = \frac{h}{m^* v}\right)$ où m^* et v sont respectivement la masse effective et la vitesse de l'électron dans le semi-conducteur considéré. Pour l'arséniure de gallium (GaAs) λ_B est de l'ordre de $300\,\text{Å}$. Il faut donc réaliser des épaisseurs de couches L_z égales ou inférieures à cette valeur pour que les effets de quantification puissent se manifester.

Les techniques de dépôt de monocouches atomiques de composés semi-conducteurs représentées par l'épitaxie par jet moléculaire (MBE pour molecular beam epitaxy) ou par l'épitaxie en phase vapeur MOCVD (metal organic chemical vapor deposition), permettent de réaliser des structures à multiples puits quantiques (MPQ).

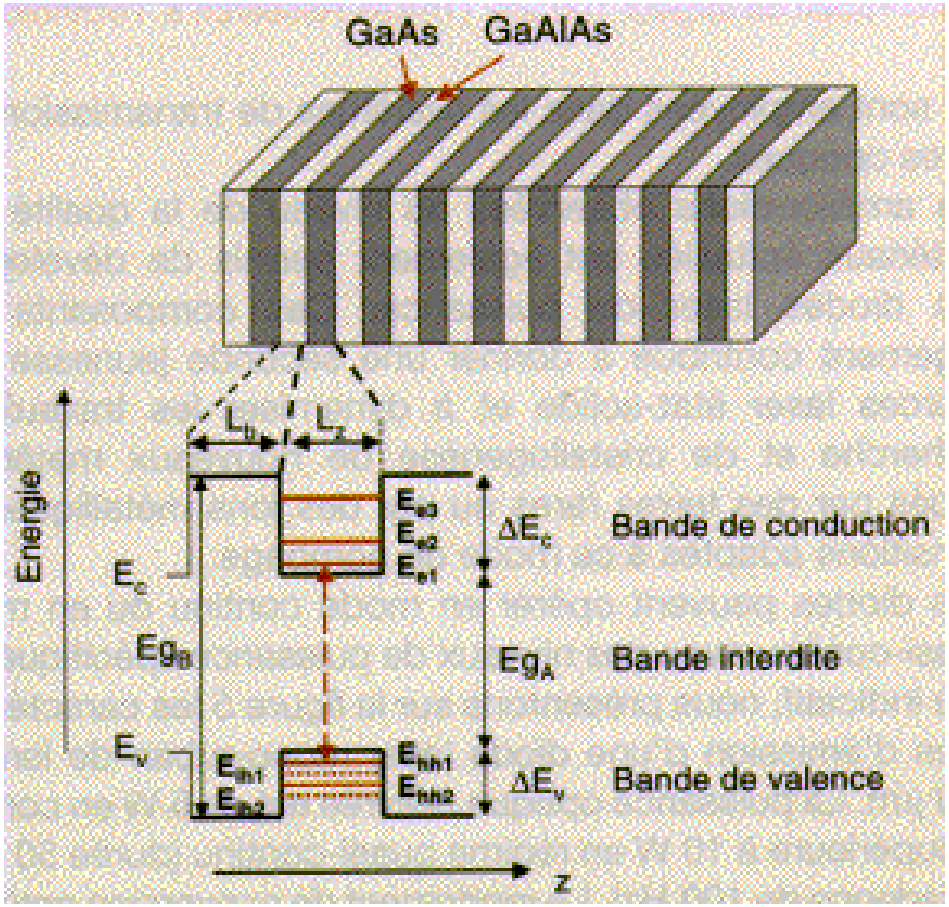




Structure à multi-puits quantiques
(MPQ ou MQW multiple quantum wells)

Principe de la technique MBE

La règle de quantification affecte le mouvement des porteurs sur l'axe perpendiculaire au plan des couches. Dans les deux autres directions, le mouvement des porteurs est libre, ce qui correspond à un gaz d'électrons (ou de trous) bidimensionnel (2D). On réalise ainsi un confinement des porteurs dans la zone de matériau A, ce qui revient à modifier sa structure de bandes. Avec cette dénomination, les porteurs dans un matériau massif sont décrit comme un gaz 3D.

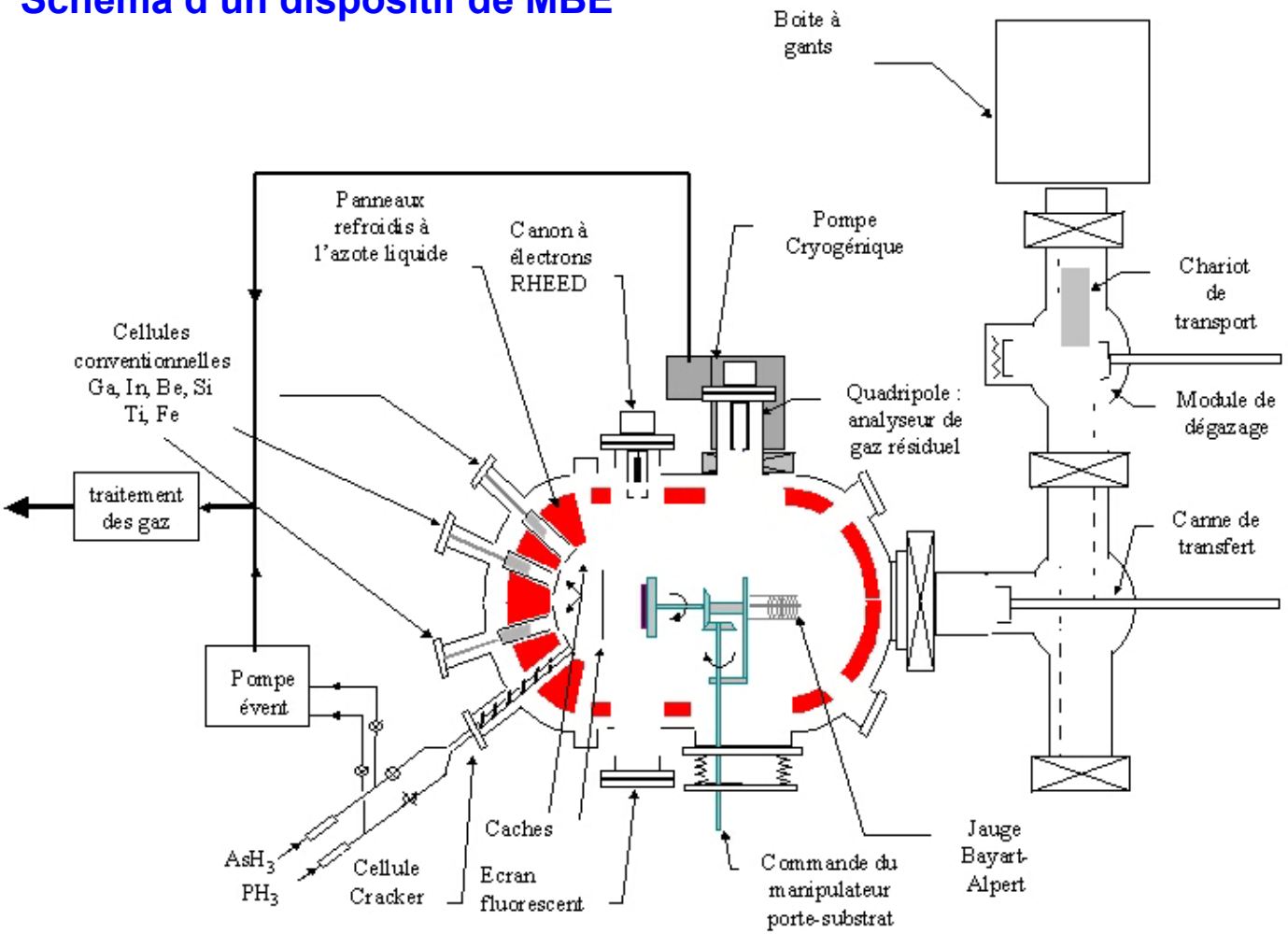


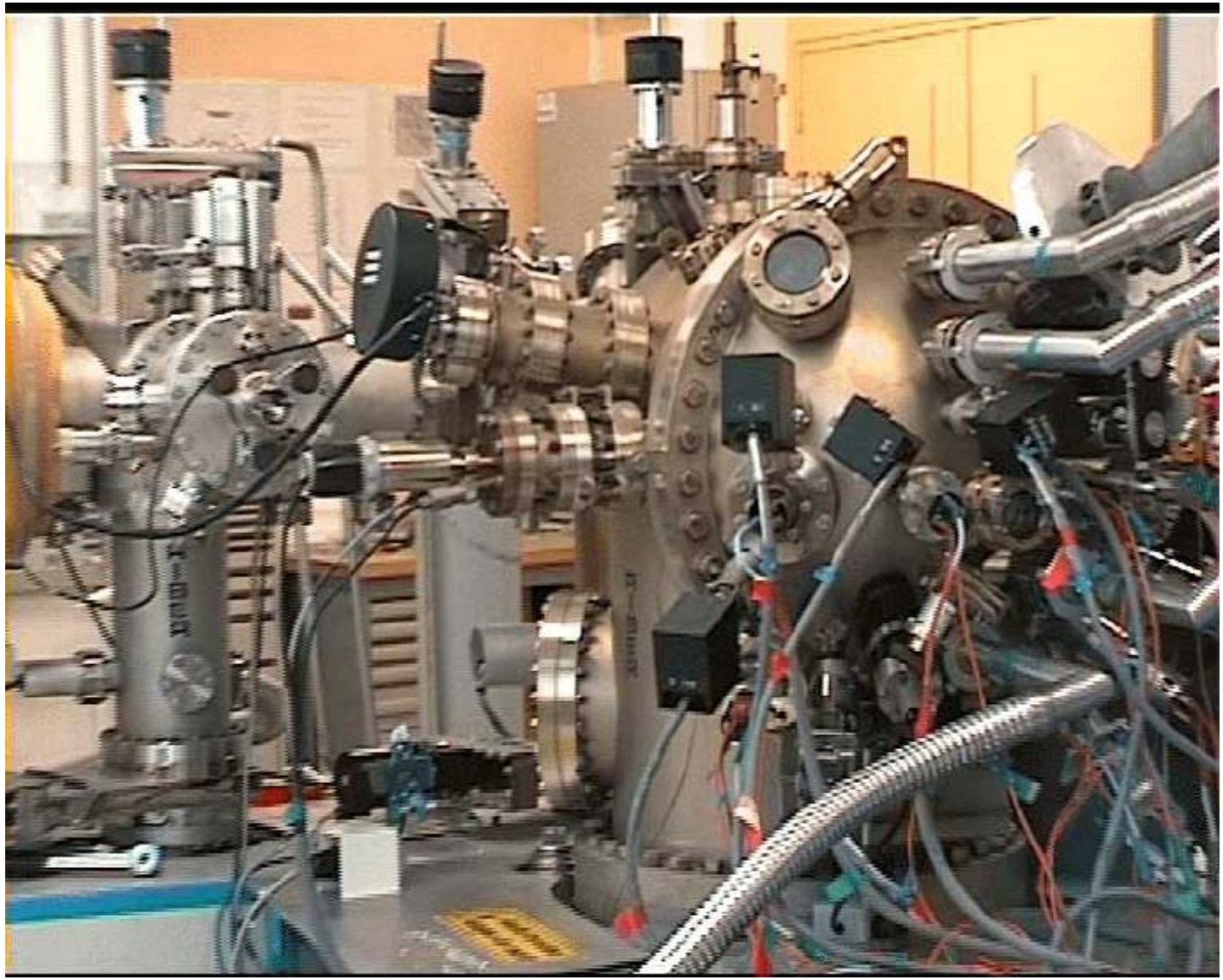
Structure de bande et niveaux d'énergie occupés par les électrons (bande de conduction) et les trous (bande de valence) dans une structure à puits quantique. On notera l'existence de deux types de trous (lourd (hh) et léger (hl)).

Le matériau « artificiel » ainsi synthétisé possède des propriétés électroniques et optiques remarquables en termes de mobilité des porteurs ou de définition spectrale du domaine de transparence. Ainsi, la bande interdite qui initialement correspondait à celle du

matériau de puits massif, correspond désormais à la transition inter-bande entre deux niveaux d'énergie.

Schéma d'un dispositif de MBE





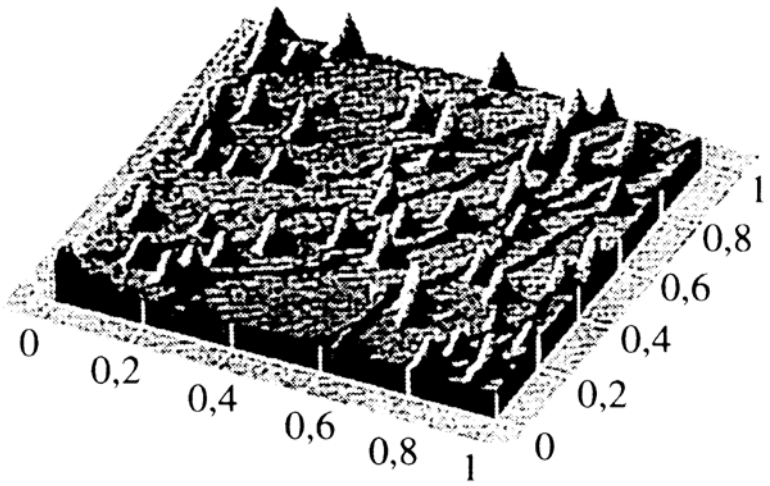
Un exemple d'installation de MBE

un autre exemple d'installation de M.B.E.

On est alors à même de contrôler « spectralement » le domaine de transparence (ou d'émission optique) en jouant sur l'épaisseur du matériau de puits, ou sur la différence d'énergie de bande interdite (gap) entre les alliages des matériaux semi-conducteurs A et B ; ce qui a pour conséquence de modifier la position de ces états quantiques.

Les propriétés optiques et électroniques initialement validées sur GaAs/GaAlAs ont contribué à ce que ces structures soient réalisées dans d'autres composés semi-conducteurs (III-V et II-VI) qui entrent dans la conception des diodes laser émettant sur divers domaines spectraux.

Des fils quantiques sont obtenus en fabriquant des motifs nanométriques dans deux directions. Dans ce cas, le gaz d'électrons présente un seul degré de liberté dans son mouvement et est de type unidimensionnel (1D). Enfin, les techniques d'usinage par faisceaux d'ions, d'attaque chimique ou de croissance sélective permettent de réaliser des boîtes quantiques dans lesquelles les porteurs sont traités comme des systèmes à basse dimensionnalité de type 0D.



Photographie par microscopie tunnel d'un ensemble de boîtes quantiques . Le côté du carré mesure $1\mu m$

Ces matériaux artificiels présentent des propriétés spécifiques de gain (plus d'un ordre de grandeur supérieur à celui obtenu avec des structures à MPQ) et des non-linéarités optiques géantes. De telles structures contribueront certainement au développement des composants optoélectroniques prochains.