

LICENCE DE CHIMIE

MÉCANIQUE QUANTIQUE

Université
de Strasbourg

Vincent Robert : vrobert@unistra.fr

Avertissement : ce cours présente la mécanique quantique, ses fondements et quelques applications à des problématiques courantes. En particulier, nous détaillerons dans un premier temps les limites de la mécanique classique pour offrir une approche quantique des systèmes chimiques. Ainsi, l'oscillateur harmonique (très utile en spectroscopie), la notion d'effet tunnel seront présentés pour mettre en évidence l'apport interprétatif de la mécanique quantique.

Références bibliographiques utiles :

- P. W. Atkins and R. S. Friedman : *Molecular Quantum Mechanics*.
- C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë : *Mécanique Quantique*.
- J. K. Burdett : *Chemical Bonding in Solids*.

Introduction : La mise en défaut de la mécanique classique est apparue au tournant du siècle passée alors que certaines propositions étaient à peine formulées sur la façon d'appréhender les comportements physiques. Une rupture fondamentale dans la manière d'appréhender les objets est alors apparue, bénéficiant alors de la rencontre et des controverses des plus grands esprits de l'époque. Une révolution quantique, au même titre que d'autres révolutions précédentes, a marqué alors la physique de l'époque et nous ne cessons encore aujourd'hui d'en éprouver la robustesse par une sophistication des mesures.

1. Quelques éléments de mécanique classique

(a) Principes fondamentaux

En mécanique classique, une particule de masse m et de charge q est soumise aux champs gravitationnel et électromagnétique. Phénoménologiquement, les comportements de ces interactions sont identiques. L'interaction gravitationnelle entre deux masses supposées ponctuelles tout comme la force de Lorentz entre deux charges se comportent comme $1/r^2$ où r est la distance séparant les deux "objets" (*i.e.* masses ou charges ponctuelles). La dynamique d'un système que nous supposerons ponctuel pour simplifier est alors régi par le principe fondamental de la dynamique :

$$\sum_i \vec{F}_i = m \vec{a}$$

où \vec{a} est l'accélération de la particule soumise aux forces extérieures \vec{F}_i .

Exemple : l'application de ce principe à la chute des corps nous apprend que l'accélération d'un objet ponctuel (en l'absence de tout frottement) soumis à la gravitation est égale en module à $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$.

Rappelons ici que la force $\vec{F}_{q \rightarrow q'}$ exercée par une charge q sur une charge q' distante de r est donnée par la relation de Lorentz :

$$\vec{F}_{q \rightarrow q'} = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}_{q \rightarrow q'}$$

où $\vec{u}_{q \rightarrow q'}$ est un vecteur unitaire dirigé de q vers q' et ϵ_0 la permittivité du vide (constante universelle). On vérifiera sans difficulté que des charges de signes opposées ($qq' < 0$) s'attirent alors que des charges de même signe ($qq' > 0$) se repoussent.

(b) Force et potentiel

Dans certaines situations, la force considérée \vec{F} est associée à un potentiel V . On dit en ce sens que la force "dérive" du potentiel et cette terminologie est importante à ce titre. En effet, dans le cas d'un problème monodimensionnel le long de l'axe z , nous écrivons :

$$F_z = -\frac{dV(z)}{dz}$$

Plus généralement, le potentiel V dépendant des trois coordonnées x, y, z du point considéré dans l'espace :

$$\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}}(V)$$

l'opérateur "gradient" traduisant les dérivées partielles suivant les trois coordonnées successives.

Remarque importante : le potentiel V dépend *a priori* des trois coordonnées du point considéré dans l'espace.

Le *travail élémentaire* δW d'une force s'exprime comme le produit scalaire $\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dz}$. Nous voyons par conséquent que $\delta W = -dV$ (propriété importante en thermodynamique). En intégrant cette relation le long d'un chemin menant le système d'un point A vers un point B , il vient :

$$W_{A \rightarrow B} = \int_A^B -dV = V(A) - V(B) = -\Delta V$$

Autrement dit, le travail de la force considérée est exactement égale à l'opposée de la variation d'énergie potentielle.

Application courante : lorsque vous vous élevez en montagne d'une hauteur h

(quelques centaines de mètres typiquement), l'effort fourni par votre organisme permet de "contrebalancer" le travail de la force gravitationnelle, soit $\Delta V = mgh$.

(c) Notion de potentiel central. Système de coordonnées

Dans de nombreux problèmes que nous examinerons, le potentiel ressenti par la

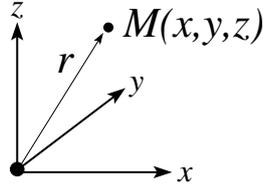


FIG. 1: Dans le cas d'un champ central, le potentiel au point $M(x, y, z)$ ne dépend que de la distance r au centre attractif.

particule considérée (*e.g.* l'électron) est dit central. Dans ce cas, seule la distance r séparant la particule au centre attracteur est pertinente et contrôle l'intensité de l'interaction (voir Figure 1). Lorsque le problème est ainsi construit, il est naturel de préférer les coordonnées dites "sphériques" r, θ, ϕ . Le potentiel ne dépend alors que de la coordonnée r .

Exemple : le modèle de l'atome polyélectronique repose sur la description d'une interaction d'un électron singularisé avec un noyau de charge effective. Le potentiel est supposé central.

(d) Potentiel harmonique et oscillateur harmonique

Considérons un système formé de deux particules en interaction. L'énergie E d'un tel système de type diatomique (*e.g.* molécule de dioxygène O_2) ne dépend que la distance interatomique R (voir Figure 2). Si $R \rightarrow \infty$, les deux atomes sont totalement indépendants et l'énergie est prise arbitrairement à zéro. Lors

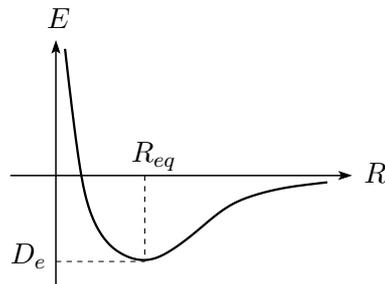


FIG. 2: Courbe de *dissociation* d'une molécule diatomique. L'énergie totale E est représentée en fonction de la distance internucléaire R . D_e désigne l'énergie de dissociation.

du processus de formation de la liaison chimique entre les deux atomes, plusieurs

phénomènes dont nous ne détaillerons pas la complexité sont à prendre en compte. Les électrons se trouvent simultanément attirés par les deux noyaux, l'énergie potentielle électrostatique qui en résulte diminue. Au contraire, l'énergie potentielle d'interaction entre les deux noyaux de charges positives est répulsive ($1/R \rightarrow \infty$ si $R \rightarrow 0$). Il apparaît donc une compétition et un minimum dans la courbe d'énergie potentielle apparaît pour une distance R_{eq} (voir Figure 2).

Au voisinage de tout point, l'énergie potentielle peut être approchée par un développement limité. Plaçons nous au voisinage de l'équilibre R_{eq} . Nous pouvons écrire :

$$V(R) = V(R_{eq}) + \left(\frac{dV}{dR}\right)_{R=R_{eq}} (R - R_{eq}) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dR^2}\right)_{R=R_{eq}} (R - R_{eq})^2 \dots$$

La dérivée première est nulle puisque le potentiel est minimum au point R_{eq} . En posant $V(R_{eq}) = V_0$, il vient :

$$\begin{aligned} V(R) &\approx V_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dR^2}\right)_{R=R_{eq}} (R - R_{eq})^2 \\ &\approx V_0 + \frac{1}{2} k (R - R_{eq})^2 \end{aligned}$$

avec $k = \left(\frac{d^2V}{dR^2}\right)_{R=R_{eq}}$. Ce développement au deuxième ordre fait apparaître un potentiel quadratique par rapport à l'élongation depuis la position d'équilibre. Notons immédiatement que la constante additive V_0 ne joue aucun rôle et moyennant un changement de l'origine du potentiel, nous pouvons arbitrairement la fixer à zéro. Simplifions l'écriture en posant $x = R - R_{eq}$ afin de résoudre la dynamique du système.

Remarque : On peut montrer (voir cours de mécanique) que le problème à deux particules de masse m_1 et m_2 en interaction mutuelle peut se ramener au mouvement d'une particule de masse fictive μ telle que $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$ de position x et de celui d'une masse $m_1 + m_2$ positionnée au barycentre G du système.

Pour simplifier, nous nous limiterons du coup à la description du mouvement d'une masse m dans le potentiel V . La force qui dérive de ce potentiel s'écrit :

$$F_x = -\frac{dV}{dx} = -kx$$

Remarque : on retrouve bien évidemment l'expression courante de la force de rappel d'un ressort dont la raideur k trouve une expression mathématique dans la courbure locale du potentiel (dérivée seconde). Il nous faut par conséquent résoudre l'équation différentielle suivante :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

La résolution ne pose pas de difficulté et conduit à une solution du type :

$$x = x_0 \cos(\omega t + \phi) \quad \text{avec } \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Le caractère périodique apparaît immédiatement au vu de la solution et ω a la dimension d'une pulsation (rad.s^{-1}). On parle de pulsation propre (ou fréquence propre $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$) de l'oscillateur.

Remarques : si le ressort est "dur", alors la fréquence propre de celui-ci est élevée. Une étude énergétique permet de mettre en évidence l'évolution des contributions potentielle et cinétique à l'énergie. Les *points tournants* du problème correspondent à $x = \pm x_0$ et la position vérifie bien évidemment $|x| < x_0$. Nous verrons comment ce constat bien naturel est bouleversé en mécanique quantique.

2. Insuffisances de la mécanique classique

(a) Expérience de Franck et Hertz (1913) - Loi de Bohr

Précisons tout d'abord la notion de collisions élastique et inélastique. Dans une expérience "projectile/cible", la collision est dite élastique sitôt que le système "projectile+cible" conserve son énergie cinétique. Dans le cas contraire, une partie de l'énergie cinétique est transformée en énergie potentielle.

Exemple : les chocs entre des boules de billard sont élastiques alors qu'une bille lancée sur un morceau de pâte à modeler génère un choc inélastique.

Dans l'expérience de Franck et Hertz (voir dispositif expérimental Figure 3), des électrons émis par une grille sont successivement accélérés par une grille G (potentiel $V_{FG} > 0$), puis freinés par une plaque P (potentiel inférieur $V_P = V_{FG} - \epsilon > 0$). Ces électrons sont susceptibles d'effectuer des collisions inélastiques

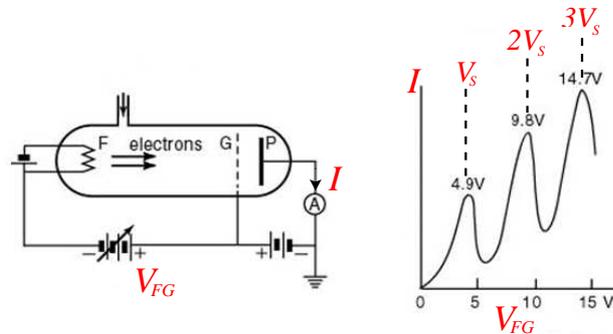


FIG. 3: Expérience de Franck et Hertz (1913). Les électrons sortant du filament F, sont accélérés par la grille G portée à un potentiel $V_{FG} > 0$ puis freinés par la plaque P portée à un potentiel inférieur $V_P = V_{FG} - \epsilon > 0$ où $\epsilon \sim 0,1$ V.

avec le gaz enfermé dans la cellule. Un courant I (voir Figure 3, à droite) est mesuré et "compte" en quelque sorte le nombre d'électrons touchant la plaque P. Examinons la structure de l'intensité I en fonction du potentiel V_{FG} appliqué :

- pour des valeurs de V_{FG} faibles, le courant I augmente de manière monotone. Les électrons conservent leur énergie cinétique et leur nombre par unité de temps augmente avec le potentiel positif appliqué.

- lorsque V_{FG} dépasse un certain seuil V_S , le courant I chute brutalement, ce qui signifie que les électrons sont à présent "arrêtés" : ils cèdent alors la totalité de leur énergie cinétique aux atomes.
- le résultat remarquable vient de la périodicité observée. Les électrons, à l'issue de n collisions inélastiques avec les atomes "cibles", cèdent une énergie $n \times V_S$. Autrement dit, l'atome ne peut prendre à l'électron qu'une quantité d'énergie déterminée eV_S ($e = -1,6 \times 10^{-19}$ C représente la charge de l'électron).

Enfin, en utilisant une vapeur de mercure, la tension seuil mesurée est $V_S = 4,9$ V, une valeur bien inférieure au potentiel d'ionisation du mercure (estimé à ~ 10 V). Autrement dit, la structure de l'atome de mercure (la cible) n'est pas modifiée dans sa collision avec l'électron (le projectile). Il ne fait que passer de son état "normal" à un nouvel état que nous appellerons *état excité*. Cependant, l'électron ne peut pas céder à l'atome une énergie inférieure à eV_S . Cette observation suggère que les niveaux d'énergie de l'atome sont *discontinus*, représentables par les barreaux d'une échelle.

L'observation de spectre de raies conduisit alors Balmer et Rydberg, puis finalement Ritz (1908), à proposer que les longueurs d'onde émises λ_{np} étaient proportionnelles à $(1/n^2 - 1/p^2)$, où n et p sont des entiers naturels. Utilisant la notion alors naissante de photons, Bohr suggère que l'énergie des photons échangés s'écrit :

$$\begin{aligned} h\nu_{np} &= E_n - E_p \\ &= E_i - E_f \end{aligned}$$

avec E_i et E_f les énergies initiale et finale de l'atome, la deuxième égalité traduisant la conservation de l'énergie. En supposant que le moment angulaire ne peut prendre que certaines valeurs

$$\sigma = n\hbar \quad \text{avec} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

un modèle de type gravitationnel proposé par Bohr permet de rendre compte des niveaux d'énergie dans l'atome d'hydrogène :

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} = \frac{-13,6}{n^2} \text{ eV} \quad \text{avec} \quad n = 1, 2, \dots$$

où $\mu \sim m_e$ est la masse réduite "électron-proton".

Note : L'électron-volt (eV) est une unité d'énergie. Concrètement, un électron-volt correspond à l'énergie acquise par un électron soumis à une différence de potentiel de un volt. Par conséquent $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19}$ J (Joules).

Remarque : Cette théorie, bien qu'incomplète, unit les théories du rayonnement et de la mécanique. On voit progressivement apparaître une confusion volontaire entre onde et matière.

Finalement, l'énergie susceptible d'être emmagasinée par un atome ne peut prendre que certaines valeurs, traduisant la discontinuité. L'idée de quantification se précise alors, conférant à certains systèmes des règles physiques radicalement différentes de celles issues de la mécanique classique.

(b) Catastrophe ultra-violette - Loi de Planck (1900)

L'une des observations les plus spectaculaires de la fin du 19^{ème} siècle fut le rayonnement du corps noir. Indépendamment de la fréquence ν (Hz) considérée, le corps noir absorbe toute l'énergie qu'il reçoit. Un corps noir en équilibre thermodynamique à une température T (K) donnée rayonne nécessairement. Si tel n'était pas le cas, le corps noir chaufferait puisqu'il absorbe la totalité du rayonnement externe. La puissance rayonnée par unité de surface est alors proportionnelle à la puissance quatre de la température, $P = \sigma T^4$ (loi de Stefan-Boltzmann). D'autre part, lorsque la température augmente, le pic du rayonnement se déplace vers les courtes longueurs d'onde λ_{max} ($\lambda = c/\nu$ où $c \approx 2,9 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ est la célérité de la lumière) et la loi de Wien s'écrit $\lambda_{max}T = cte$ (voir Figure 4). Une

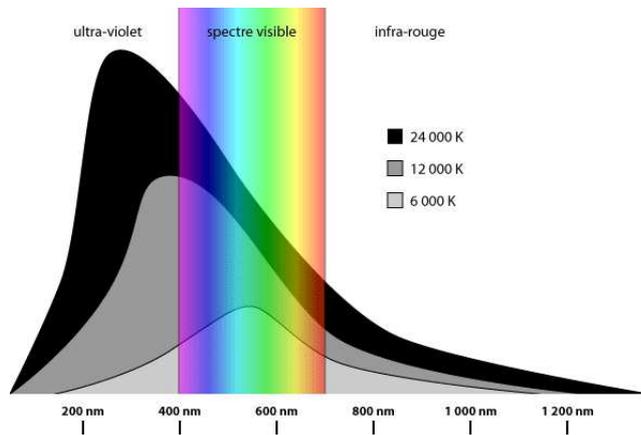


FIG. 4: Rayonnement du corps noir donnant l'intensité du rayonnement en fonction de la longueur d'onde λ (nm) de celui-ci.

approche théorique de ces observations expérimentales fut alors proposée par Rayleigh, l'énergie par unité de volume et par unité de fréquence ($\text{Jm}^{-3}\text{Hz}^{-1}$) $u(\lambda)$ s'écrivant :

$$u(\lambda) = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}$$

où $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ est la constante de Boltzmann. Quelque soit la température, la densité énergétique diverge par conséquent à courte longueur d'onde, résultat physique non acceptable. Aussi Erhenfest introduisit-il l'idée de *catastrophe ultraviolette*.

Remarque : aux "courtes" longueurs d'onde correspondent les "hautes" fréquences débutant arbitrairement aux rayonnements ultraviolets. La terminologie

d'Erhenfest se trouve ainsi justifiée.

Le problème fut alors résolu avec une idée essentielle due à Planck : le champ électromagnétique est vu comme une superposition d'oscillateurs harmoniques de fréquences ν . Alors que l'énergie d'un oscillateur "courant" de fréquence ν est susceptible de varier continûment, Planck émit l'hypothèse que dans le cas du corps noir celle-ci ne peut varier que par multiples entiers de $h\nu$, soit $0, h\nu, 2h\nu\dots$ où $h = 6,62 \times 10^{-34}$ Js est la constante de Planck. On voit apparaître une *discrétisation* de l'énergie échangée et la distribution de Planck corrige le comportement aux hautes fréquences :

$$u(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{e^{-hc/\lambda kT}}{1 - e^{-hc/\lambda kT}}$$

(c) Notion de quantification

D'autres expériences furent menées dans la même période et il apparut que les grandeurs physiques ne variaient pas de manière continue mais bien "par sauts". La mécanique classique ne permet pas de rendre compte de ces différentes observations. La quantification des grandeurs énergétiques s'impose progressivement. Les grandeurs physiques que nous appellerons *observables* sont associées alors à des entiers naturels et leurs changements (transitions) respectent des règles mathématiques appelées *règles de sélection*.

(d) Dualité onde-corpuscule

Que se passe-t-il lorsque un métal est exposé à un champ électromagnétique ? Si la fréquence est suffisamment élevée, des électrons sont éjectés indépendamment de l'intensité du rayonnement. C'est l'effet photoélectrique dont Einstein a donné une interprétation basée sur l'idée d'une quantification du rayonnement électromagnétique. La description est ballistique (du type projectile/cible) et le photon possède alors une quantité de mouvement $p = h/\lambda$ liée à sa longueur d'onde λ . La démonstration expérimentale en revint à Compton qui mesura effectivement une modification de la longueur d'onde du photon liée au transfert de quantité de mouvement lors de l'impact avec l'électron. En définitive, les propriétés du rayonnement sont celles d'une onde (vision électromagnétique) mais aussi celles d'une particule. Louis de Broglie unifia alors ces idées en affirmant qu'à tout corps en mouvement de quantité de mouvement p peut être associé une onde dont la longueur spatiale caractéristique λ s'écrit :

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Dans cette approche, comment localiser spatialement un électron de quantité de mouvement donnée puisque celui-ci possède dorénavant un caractère ondulatoire

? Il semblerait que les grandeurs position et quantité de mouvement deviennent subitement insaisissables simultanément. Cette idée forte fut ensuite précisée par Heisenberg dans l'énoncé du *principe d'incertitude*, principe central dans l'exposé de la mécanique quantique. Il est impossible de spécifier avec une précision arbitraire la position et la quantité de mouvement d'une particule.

3. Postulats de la mécanique quantique

Ces postulats permettent de construire un nouvel instrument répondant aux exigences des observations expérimentales. Il s'agit là d'une vision formelle dérivée des travaux de Planck, Einstein, Heisenberg, Schrödinger et Dirac.

(a) Quelques outils d'algèbre : opérateurs, notation de Dirac

Partons de l'écriture courante, pas forcément intelligible dans un premier temps :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Que cache cette relation type "équation aux valeurs propres" et en particulier quel contenu peut-on attribuer à la fonction Ψ ?

Définition : En mécanique quantique, nous parlerons d'*observable* renvoyant ainsi à toute grandeur mesurable (ou *quantifiable* pour utiliser un vocabulaire propre au domaine). Une observable est associée à un *opérateur* agissant sur une fonction. En pratique, l'opérateur agit sous forme de multiplication ou de dérivation de fonction.

Exemple : pour un problème monodimensionnel, la position d'une particule sur l'axe x est associé à l'opérateur \hat{x} . Dans la suite, nous omettrons le symbole chapeau, confondant l'opérateur et l'observable à laquelle il est associé. Ces opérateurs possèdent des propriétés importantes que nous allons regrouper :

- *représentation d'un opérateur :* cette notion est importante et doit être entendue comme "traduction matricielle" dans une base.

Exemple concret : la base peut être associée à l'espace \mathbb{R}^3 , soit $\{\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}\}$. Cependant, cette notion a beaucoup plus de généralité et la base peut être un ensemble de fonctions mathématiques, et même l'ensemble des positions x (base infinie, indénombrable au sens des mathématiques). Ainsi, les représentations x des opérateurs position \hat{x} et quantité de mouvement \hat{p}_x sont :

$$x \rightarrow x \times \quad \text{et} \quad p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad \text{avec} \quad i^2 = -1$$

Remarque : à ce niveau, la représentation de l'opérateur quantité de mouvement peut surprendre. Considérons cependant une onde périodique, indépendante du temps, associée à la longueur d'onde λ , soit $\cos(2\pi x/\lambda)$. Nous

parlerons d'*onde plane*. Comme $\Re(e^{i2\pi x/\lambda}) = \cos(2\pi x/\lambda)$, la notation complexe est pratique pour toutes les opérations de dérivation et d'intégration mathématiques. L'opérateur quantité de mouvement associé à cette onde est donc :

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} e^{i2\pi x/\lambda} = \frac{\hbar}{i} \frac{i2\pi}{\lambda} e^{i2\pi x/\lambda} = \frac{h}{\lambda} e^{i2\pi x/\lambda}$$

On retrouve la relation de De Broglie associant une quantité de mouvement à toute objet décrit par une onde.

- *linéarité* : un opérateur que nous noterons $\hat{\Omega}$ est dit linéaire s'il possède la propriété suivante :

$$\hat{\Omega}(af + bg) = a\hat{\Omega}(f) + b\hat{\Omega}(g)$$

où a et b sont des constantes (souvent des réels, et plus généralement des nombre complexes) et f et g des fonctions mathématiques. Autrement dit, il suffit de connaître indépendamment l'action de $\hat{\Omega}$ sur les fonctions f et g pour engendrer son action sur une quelconque *combinaison linéaire* de ces fonctions. Cette propriété est par exemple une caractéristique des circuits électriques formés de résistances, capacités et inductances.

- *fonctions propres et vecteurs propres* : de façon générale, l'action d'un opérateur sur une fonction renvoie une autre fonction.

Exemple : si $\hat{\Omega}$ est l'opérateur dérivation $\hat{\Omega} = \frac{d}{dx}$ et f la fonction $x \rightarrow x^2$, alors $\hat{\Omega}f(x) = 2x \neq f(x)$.

Par contre, si $f : x \rightarrow e^x$, alors $\hat{\Omega}f = f$. On parle dans ce cas de *vecteur propre* (ou fonction propre) de l'opérateur. Plus généralement, f est une *fonction propre* associée à la valeur propre ω lorsque $\hat{\Omega}f = \omega f$.

Remarque : dans l'exemple précédent, $\omega = 1$ est la valeur propre.

En pratique, l'opérateur agit alors sur la fonction en renvoyant la même fonction pondérée d'une information.

- *intégration - notations de Dirac* : dans la suite, nous serons amenés à manipuler des intégrales du type

$$I = \int f^* \Omega g d\tau$$

où f^* est le complexe conjugué de f . En pratique, les fonctions que nous manipulerons sont souvent réelles et par conséquent $f^* = f$. Le domaine d'intégration étant typiquement $x = -\infty$ jusqu'à $x = +\infty$. Nous voyons

donc apparaître des conditions sur ces fonctions mathématiques qui doivent s'éteindre suffisamment vite pour que l'intégrale converge (*i.e.* $I < \infty$).

Remarque : si $\hat{\Omega} = 1$, alors l'intégration se réduit à $\int f g d\tau$. En pratique, on privilégie une *notation* différente et qui rappelle (en fait il s'agit rigoureusement de la notion de "mesure" dans un espace de fonctions mathématiques) le *produit scalaire* :

$$\int f^* \hat{\Omega} g d\tau = \langle f | \hat{\Omega} | g \rangle$$

Cette écriture s'appelle la notation de Dirac. $|g\rangle$ est appelé "*ket*" alors que $\langle f|$ est appelé "*bra*". L'ensemble forme un "*bra-ket*", terminologie anglo-saxonne signifiant "accolades".

Remarque importante : à présent, nous penserons les fonctions mathématiques comme des vecteurs dont les coordonnées sont les projections sur des axes repérés par la variable continue x (c'est un vecteur qui possède une infinité de coordonnées). Autrement dit, le vecteur $|f\rangle$ se projette sur la direction x_0 suivant $\langle x_0 | f \rangle = f(x_0)$, valeur de la fonction au point x_0 . Avec ce qui précède, l'opérateur f est ainsi défini dans la représentation x . En particulier si $\Omega = 1$ et $f = g$, alors le bracket $\langle f | f \rangle$ représente la norme au carrée de la fonction f , usuellement notée $\|f\|^2$.

- *opérateurs hermitiques* : une classe importante d'opérateurs est celle des opérateurs hermitiques. Quelque soit les fonctions f et g , ces derniers vérifient la propriété suivante :

$$\int f^* \hat{\Omega} g d\tau = \left\{ \int g^* \hat{\Omega} f d\tau \right\}^*$$

ou en notation de Dirac :

$$\langle f | \hat{\Omega} | g \rangle = \langle g | \hat{\Omega} | f \rangle^*$$

Propriété importante : tout opérateur hermitique est diagonalisable dans une base orthonormée $\{f_n\}$ et ses valeurs propres sont réelles. Autrement dit, la base des $\{f_n\}$ vérifie :

$$\hat{\Omega} |f_n\rangle = \omega_n |f_n\rangle \text{ et } \langle f_n | f_m \rangle = \delta_{nm}$$

Par définition d'une base, toute fonction g peut alors être décomposée en une combinaison linéaire des $\{f_n\}$, $g = \sum_n c_n f_n$. Utilisant la propriété de linéarité, il vient immédiatement :

$$\hat{\Omega} g = \Omega \left(\sum_n c_n f_n \right) = \sum_n c_n \left(\hat{\Omega} f_n \right) = \sum_n c_n \omega_n f_n$$

Le rôle mathématique joué par les fonctions propres d'un opérateur hermitique est primordial. Ces dernières concentrent toute l'information quant au mode d'action de l'opérateur. Nous verrons qu'elles jouent également un rôle dans la description physique d'un système quantique.

(b) Postulats fondamentaux

- *fonction d'onde* : l'information d'un système est totalement contenue dans une fonction mathématique Ψ appelée fonction d'onde définie à partir des coordonnées $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ des particules qui le constituent et du temps t , soit $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$.
- *mesure - valeur d'expectation* : à l'issue d'un grand nombre de mesures d'une observable Ω , la valeur moyenne de cette opérateur s'écrit :

$$\langle \hat{\Omega} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{\Omega} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Regardons cette expression en supposant que la fonction Ψ est normée, $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Si Ψ est une fonction propre de Ω associée à la valeur propre ω , alors on montre sans difficulté que $\langle \Psi | \hat{\Omega} | \Psi \rangle = \omega$. Une répétition de mesures sur le système dans l'état Ψ donnera assurément le résultat ω . Si tel n'est pas le cas, alors Ψ peut se décomposer sur l'ensemble de fonctions propres de Ω , soit $\Psi = \sum_n c_n \Psi_n$. Un calcul élémentaire nous montre que $\langle \Psi | \hat{\Omega} | \Psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 \omega_n$. La terminologie "valeur moyenne" se comprend immédiatement puisque $\langle \hat{\Omega} \rangle$ est une moyenne statistique des valeurs propres de $\hat{\Omega}$ pondérées des poids $|c_n|^2$.

Remarque : nous avons gardé la notation $|c_n|^2$ puisque les amplitudes c_n sont *a priori* complexes.

Une telle description des systèmes bouleverse le point de vue de la mécanique classique. Comment un objet peut-il être décrit par une fonction ? Quel lien pouvons-nous établir entre ces deux points de vue ? Signalons dès à présent qu'une pièce essentielle dans la construction de cette nouvelle approche est la relation de De Broglie, celle qui lie un objet à une onde.

- *commutateur - règles de commutation*: revenons à présent sur la dualité évoquée précédemment en examinant les conséquences mathématiques. Le notion de *commutateur* joue un rôle essentiel en mécanique quantique. Soit deux opérateurs A et B . En général, l'ordre d'action de A et B est important, à savoir $AB \neq BA$. Le *commutateur* construit sur deux opérateurs est noté $[A, B] = AB - BA$ et en général $[A, B] \neq 0$. Dans le cas contraire, nous dirons que les opérateurs A et B commutent et l'algèbre nous apprend qu'alors les

deux opérateurs sont diagonalisables dans une même base. Autrement dit, les mesures sur A et B sont compatibles simultanément. Avec la discussion qui précède sur la dualité, nous comprenons par conséquent que $[\hat{x}, \hat{p}_x] \neq 0$. Evaluons explicitement ce commutateur en exprimant son action sur une fonction f quelconque :

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}_x] f &= [\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}] f \\ &= x \times \frac{\hbar}{i} \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (xf) \\ &= x \times \frac{\hbar}{i} \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\hbar}{i} f - x \times \frac{\hbar}{i} \frac{\partial f}{\partial x} \\ &= i\hbar f \end{aligned}$$

La fonction f étant quelconque, nous pouvons finalement conclure que $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$. Les observables *position* et *impulsion* ne commutent pas. La relation ainsi démontrée conduit à la célèbre relation d'incertitude d'Heisenberg $\Delta x \Delta p_x \sim \hbar$. Nous verrons rejallir cette relation dans différentes situations.

Remarque : Rappelons que la constante de Planck h tout comme la constante de Planck réduite \hbar se mesure en Js. Nous pouvons vérifier sans peine que le produit d'une distance (m) par une quantité de mouvement (kg.m.s⁻¹) se mesure également en Js.

(c) Interprétation de la Fonction d'onde - Probabilité

Cette interprétation *probabiliste* est due à Born. La probabilité de trouver le système dans un élément de volume $d\tau$ est donnée par $|\Psi|^2 d\tau$. Regardons cela sur un système constitué d'une seule particule, un électron susceptible de se déplacer sur l'axe x . Alors la probabilité élémentaire de trouver l'électron au voisinage du point x_0 s'écrit $dP = |\Psi(x_0)|^2 dx$. Immédiatement, cette relation impose une unité au carré du module de la fonction d'onde. Dans le cas présent, $|\Psi(x_0)|^2$ s'exprime en m⁻¹. Chaque situation devra être regardée attentivement, sans oublier que $d\tau$ regroupe les coordonnées de toutes les particules constituant le système quantique.

Remarque importante : la somme des probabilités étant égale à l'unité, la fonction d'onde doit vérifier la propriété essentielle suivante :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int |\Psi|^2 d\tau < \infty$$

Autrement dit, la fonction d'onde possède des propriétés d'extinction rapide avec la distance. Nous manipulerons souvent des fonctions exponentielles, gaussiennes. Revenons au cas de l'électron dans un problème monodimensionnel. La condition mathématique précédente impose en particulier que $\Psi(x) \rightarrow 0$

lorsque $x \rightarrow \pm\infty$ (si tel n'était pas le cas, l'intégrale divergerait automatiquement). Du coup, cet électron a une probabilité non nulle d'échapper à l'infini mais cette probabilité est nécessairement très faible. Finalement, nous voyons apparaître une forme de confinement malgré tout, même si toutes les positions sont susceptibles d'être occupées en mécanique quantique.

(d) Equation de Schrödinger

Elle est un autre postulat de la mécanique quantique qui permet de définir l'évolution de la fonction d'onde. La fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ répond à l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

où \hat{H} est l'opérateur *Hamiltonien*, ou simplement Hamiltonien du système. Il est associée à l'énergie du système. A ce stade, il est difficile de justifier la structure de cette équation et nous l'accepterons comme un principe.

Remarque : nous pouvons vérifier l'homogénéité de cette écriture puisque \hbar se mesure en Js.

Exemple : reprenons le cas d'un problème à une dimension, d'un électron soumis à un potentiel $V(x)$. Il nous faut exprimer l'opérateur Hamiltonien, somme des contributions cinétique T et potentielle V , soit $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$. Rappelons que l'énergie cinétique s'écrit $1/2mv^2$, mais aussi $p^2/2m$ avec $p = mv$ la quantité de mouvement. En représentation x , l'opérateur \hat{p}^2 s'écrit $-i\hbar \frac{d}{dx} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$. Par conséquent, l'équation de Schrödinger pour ce problème prend la forme suivante :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + V(x) \Psi$$

Situation fréquente : lorsque l'énergie potentielle ne dépend pas explicitement du temps, les variables spatiales et temporelles peuvent être séparées. Examinons à présent ce problème de plus près. Pour cela, écrivons $\Psi(x, t) = \psi(x)\theta(t)$. L'équation de Schrödinger devient alors :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \theta \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x) \psi \theta = i\hbar \psi \frac{d\theta}{dt}$$

Puis en divisant les deux membres de l'égalité par le produit $\psi\theta$,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x) = i\hbar \frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dt}$$

Le terme de gauche dépend explicitement de la variable x , alors que le terme de droite n'en dépend pas. Une condition nécessaire pour assurer cette égalité est

que les deux termes soient égaux à une constante E dimensionnée à une énergie (J) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad \text{et} \quad i\hbar \frac{d\theta}{dt} = E\theta$$

La deuxième équation s'intègre sans difficulté sous la forme

$$\theta \sim e^{-iEt/\hbar}$$

alors que la première porte le nom d'équation de Schrödinger indépendante du temps $\hat{H}\psi = E\psi$.

Revenons à l'écriture de la fonction d'onde

$$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$$

La phase de la fonction d'onde varie dans le temps (forme sinusoïdale) mais la densité de probabilité en un point donné de l'espace $\Psi^*\Psi = \psi^*\psi$ est indépendante du temps. C'est pourquoi une telle fonction est appelée *état stationnaire*. Les états stationnaires jouent un rôle particulier. Ils correspondent à une situation limite dans laquelle un système placé dans un tel état y reste indéfiniment.

(e) Quantification de l'énergie

Essayons d'analyser qualitativement cette idée centrale de quantification.

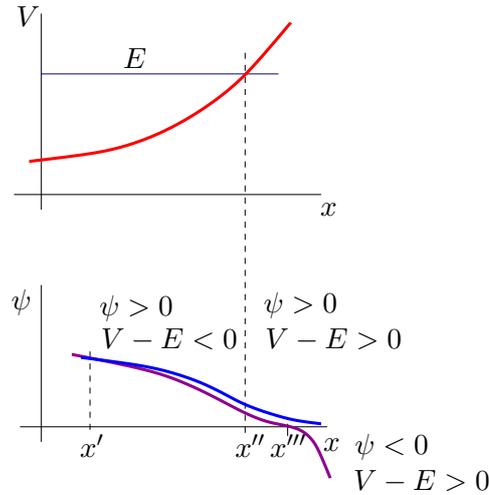


FIG. 5: Le confinement de la particule par un potentiel V à "forte croissance" pour $x \rightarrow \infty$ impose une pente à la fonction au point x' suffisamment douce pour que le changement de courbure au point x'' ne conduise à une divergence inacceptable physiquement (la probabilité ne peut tendre vers l'infini !).

Reprenons le cas d'un système à une dimension $x \geq 0$ dont l'équation de Schrödinger prend la forme suivante :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (V - E)\psi$$

Rappelons que la dérivée seconde d'une fonction correspond à la courbure locale de celle-ci (voir l'oscillateur harmonique). Autrement dit, le caractère convexe ou concave de la courbe est directement lié au signe de la fonction d'onde localement et à la différence d'énergie $V - E$. Sur la Figure 5, deux situations sont représentées pour des fonctions prenant la même valeur au point x' mais dont les tangentes locales diffèrent. Nous voyons que le changement de courbure au point x'' conduit à une inflexion des courbes, insuffisante dans un cas. En effet, Ψ devient négative pour $x > x''$, et la courbure change à nouveau de signe ! Ψ finit par diverger. Un tel comportement est inacceptable physiquement : en effet, la probabilité est une grandeur finie. Cette analyse nous permet de conclure sur la structure que doit posséder la fonction d'onde. Cependant, toutes les valeurs de l'énergie sont *a priori* acceptables pour un tel potentiel V .

La situation est radicalement différente lorsqu'une particule est soumise à un potentiel tel que celui de la Figure 6. Finalement, la quantification de l'énergie

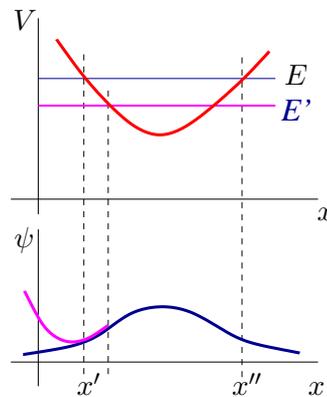


FIG. 6: Le confinement complet de la particule impose des conditions sur les valeurs de l'énergie. La valeur E' conduit à une divergence de la fonction d'onde ψ et n'est donc physiquement pas acceptable. On voit apparaître l'idée de quantification.

est directement liée à des conditions aux limites portant comme nous l'avons vu sur la structure du confinement. Il existe bien évidemment une analogie forte avec l'expérience de la corde vibrante (ou la corde de violon) dont les extrémités fixes présentent des amplitudes de déplacement strictement nulles.

(f) Moment cinétique - Spin - Composition

Tout comme l'énergie, les observables courantes sont quantifiées dans ce mode de description. En particulier, le moment cinétique d'une particule au point \vec{r} animée d'une quantité de mouvement \vec{p} s'écrit en mécanique classique $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$. Considérons l'équivalent en mécanique quantique en se rappelant des relations de commutation $[q, p_{q'}] = i\hbar\delta_{qq'}$. On montre sans difficulté que:

$$[l_x, l_y] = i\hbar l_z \quad \text{et} \quad \vec{l} \times \vec{l} = i\hbar \vec{l}$$

La première égalité se transpose par permutation circulaire sur les indices. La deuxième égalité résulte directement de cette propriété sur les commutateurs. Remarquons à ce niveau que la notion de vecteur a en quelque sorte disparu. En effet, le produit vectoriel d'un vecteur par lui-même donne automatiquement zéro. En mécanique quantique, il n'en est rien et le moment cinétique ne doit plus être appréhendé comme un *vecteur classique*. Enfin, nous pouvons vérifier que $[\vec{l}^2, l_z] = 0$. Autrement dit, le carré du moment cinétique que nous noterons l^2 et sa projection sur un axe quelconque (ici, nous avons arbitrairement choisi l'axe z) possèdent les mêmes vecteurs propres.

Propriété importante : les valeurs propres de \hat{l}^2 ainsi que sa projection sur un axe (souvent noté arbitrairement z) sont quantifiées et vérifient :

$$\hat{l}^2 |l, m_l\rangle = l(l+1)\hbar^2 |l, m_l\rangle \quad \text{et} \quad \hat{l}_z |l, m_l\rangle = m_l \hbar |l, m_l\rangle$$

$$l \text{ entier ou "demi-entier"} \quad \text{et} \quad m_l = -l, -l+1, \dots, l$$

$|l, m_l\rangle$ désignant la base de vecteurs propres communes à \hat{l}^2 et \hat{l}_z . Précisons que pour une valeur donnée de l , il existe $2l + 1$ projections possibles du moment cinétique sur un axe donné.

Notation : fréquemment et par souci de simplification, nous utiliserons la même notation pour l'opérateur moment cinétique et l'entier (ou le demi-entier) qui caractérise les valeurs propres.

Exemple : considérons un moment cinétique demi-entier $l = 3/2$. Alors les valeurs possibles de m_l sont $-3/2, -1/2, 1/2, 3/2$. On retrouve bien $2 \times 3/2 + 1 = 4$ valeurs pour m_l .

Signalons que pour une valeur donnée de l , les états $|l, m_l\rangle$ sont tous états propres de l'opérateur l^2 avec la même valeur propre $l(l+1)\hbar^2$. Comprenons que la seule donnée de l ne renseigne pas totalement sur le moment cinétique puisque le système peut se trouver dans $2l + 1$ états différents. Nous voyons que l'information de m_l précise l'état dans lequel se trouve le système. En mécanique quantique, on parle de *dégénérescence*.

Cas particulier : le spin de l'électron : l'expérience de Stern et Gerlach (1927) permet de confirmer l'existence d'un moment cinétique intrinsèque de l'électron appelé *spin* et spéculé peut de temps avant par Uhlenbeck et Goudsmit (1925). Le spin est associé à un nombre quantique demi-entier $s = \frac{1}{2}$ et les vecteurs propres $|s, m_s\rangle$ sont traditionnellement notés $\alpha = |1/2, 1/2\rangle$ et $\beta = |1/2, -1/2\rangle$. Autrement dit, ces fonctions vérifient les égalités suivantes :

$$\hat{s}_z \alpha = +\frac{1}{2} \alpha \quad \hat{s}_z \beta = -\frac{1}{2} \beta \quad \hat{s}^2 \alpha = \frac{3}{4} \alpha \quad \hat{s}^2 \beta = \frac{3}{4} \beta$$

Rappelons enfin que comme tous les vecteurs propres d'un opérateur hermitique

α et β sont orthogonaux, soit $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$.

Remarque : traditionnellement, nous parlerons d'électron α (resp. β) ou d'électron *up* (resp. *down*), en utilisant la notation commode \uparrow (resp. \downarrow).

Tout comme les propriétés des grandeurs vectorielles classiques perdent partiellement en mécanique quantique leurs propriétés géométriques, l'addition de deux moments cinétiques répond à certaines règles de construction. Considérons deux particules 1 et 2 repérées par leur moments cinétiques j_1 et j_2 . On peut montrer sans difficulté que les opérateurs \hat{j}_1^2 , \hat{j}_{1z} , \hat{j}_2^2 , et \hat{j}_{2z} commutent deux à deux. Par conséquent, le système est parfaitement déterminé par la connaissance du ket $|j_1 m_{j_1}; j_2 m_{j_2}\rangle$. La somme $\hat{j} = \hat{j}_1 + \hat{j}_2$ définit-elle un moment cinétique ? Pour vérifier ce point, calculons le commutateur $[\hat{j}_x, \hat{j}_y]$:

$$\begin{aligned} [\hat{j}_x, \hat{j}_y] &= [\hat{j}_{1x} + \hat{j}_{2x}, \hat{j}_{1y} + \hat{j}_{2y}] \\ &= [\hat{j}_{1x}, \hat{j}_{1y}] + [\hat{j}_{1x}, \hat{j}_{2y}] + [\hat{j}_{2x}, \hat{j}_{1y}] + [\hat{j}_{2x}, \hat{j}_{2y}] \\ &= i\hbar \hat{j}_z \end{aligned}$$

Par conséquent, $\hat{j} = \hat{j}_1 + \hat{j}_2$ vérifie les propriétés d'anticommutation et pour une valeur donnée de j la projection du moment cinétique total prend des valeurs $m_j \hbar$, avec $m_j = -j, -j + 1, \dots, j$. De surcroît, nous pouvons montrer sans difficulté que $[\hat{j}^2, \hat{j}_1^2] = [\hat{j}^2, \hat{j}_2^2] = 0$ alors que $[\hat{j}^2, \hat{j}_{1z}] \neq 0$. Autrement dit, si la valeur du moment cinétique total j est définie, ni m_{j_1} ni m_{j_2} ne peuvent être précisés. Le donnée du ket $|j_1 j_2; j m_j\rangle$ définit la représentation *couplée* par opposition au mode de représentation non couplé construit sur les kets $|j_1 m_{j_1}; j_2 m_{j_2}\rangle$

Règles de couplage des moments cinétiques : l'un des résultats les plus importants de la mécanique quantique établit la quantification d'un moment cinétique total, partant de composantes individuelles $|j_1 m_{j_1}\rangle$ et $|j_2 m_{j_2}\rangle$. Les résultats sont les suivants :

$$\begin{aligned} |j_1 - j_2| &\leq j \leq j_1 + j_2 & j \text{ variant par saut d'une unité} \\ m_j &= m_{j_1} + m_{j_2} \end{aligned}$$

Remarque : Par usage on notera j le nombre (entier ou demi-entier) permettant de quantifier le carré d'un opérateur moment cinétique \hat{j}^2 .

Exemple : partons d'une orbitale de type p , soit un moment cinétique $l = 1$, et plaçons un électron de spin $s = \frac{1}{2}$. Alors le couplage de ces deux moments conduit à un moment cinétique total $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$ quantifié par $1 - \frac{1}{2}, 1 + \frac{1}{2}$. En couplant les moments cinétiques orbitaire et de spin, il est possible de décrire les états *spin-orbite* d'un atome dont les étiquettes précisent les valeurs de l , s et de la valeur de j .

Visuellement, le couplage de moments cinétiques peut être représenté à partir de cônes de longueurs $(j_1(j_1 + 1))^{1/2}$ et $(j_2(j_2 + 1))^{1/2}$ dont les projections sur l'axe z sont m_{j_1} et m_{j_2} .

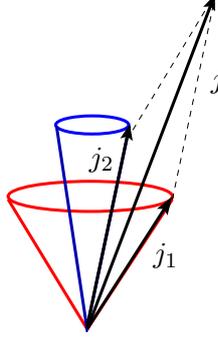


FIG. 7: Couplage de deux moments cinétiques. La caractéristique des cônes est donnée par j_1 et j_2 . m_{j_1} et m_{j_2} ne sont pas spécifiés, seule leur somme m_j étant définie.

Remarque importante : micro-états et termes. Supposons, sans nuire à la généralité que $j_1 \geq j_2$. Pour une valeur de j donnée, nous avons $2j + 1$ valeurs de m_j possibles. Comme j varie entre $j_1 - j_2$ et $j_1 + j_2$, le nombre total N d'états $|j_1 j_2; j m_j\rangle$ se calcule ainsi :

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_{j=0}^{j_1+j_2} 2j + 1 - \sum_{j=0}^{j_1-j_2-1} 2j + 1 \\
 &= 2 \frac{(j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1)}{2} - 2 \frac{(j_1 - j_2 - 1)(j_1 - j_2)}{2} + 2j_2 + 1 \\
 &= 4j_1 j_2 + 2j_1 + 2j_2 + 1 \\
 &= (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)
 \end{aligned}$$

Le nombre d'états appelés *termes* ainsi générés par couplage est précisément égal au nombre de micro-états construits sur les kets $|j_1 m_{j_1}; j_2 m_{j_2}\rangle$ puisque m_{j_1} prend $2j_1 + 1$ valeurs indépendamment des $2j_2 + 1$ valeurs prises par m_{j_2} . Le passage d'une représentation à l'autre s'effectue par les coefficients de Clebsch-Gordan, l'algèbre la plus employée en mécanique quantique et particulièrement en spectroscopie.

4. Applications

(a) Particule dans une boîte - Effet tunnel - Notion d'orbitale

Onde plane : Repartons de l'équation de Schrödinger indépendant du temps, à une dimension pour une particule libre ($V = 0$) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

Nous pouvons vérifier sans peine qu'une solution à cette équation du second-ordre s'écrit sous la forme suivante :

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad \text{avec} \quad k = \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

Nous voyons immédiatement apparaître une difficulté dans la mesure où $|e^{\pm ikx}| = 1$, la fonction ainsi définie ne peut être intégrable, au sens où $\int |\psi|^2 d\tau$ diverge. D'autre part, l'énergie n'est alors plus quantifiée puisque pour toute valeur de E (même négative), il existe une valeur de k (éventuellement complexe). Ces fonctions appelées *ondes planes* jouent cependant un rôle essentiel dans la description des phénomènes quantiques.

Remarque : Supposons que $B = 0$ alors $p\psi = k\hbar\psi$: la particule possède une quantité de mouvement $+\hbar k$ et se déplace vers les $x \geq 0$.

Paquet d'ondes : en vertu de la linéarité, nous pouvons cependant construire une combinaison d'ondes planes du type

$$\psi = \int g(k)\psi_k dk$$

appelé *paquet d'onde*. Physiquement, un paquet d'onde représente l'état d'une particule pour laquelle l'énergie (donc k) n'est pas connue avec précision. Il existe une dispersion de l'énergie représentée par la fonction g . Un examen attentif de chaque composante k permet par linéarité de reconstruire à partir des ondes planes le comportement de la particule considérée.

Considérons à présent la propagation d'une particule rencontrant une barrière de potentiel caractérisé par la valeur constante V d'épaisseur infinie, puis d'épaisseur finie (voir Figure 8). Une telle situation est rencontrée lors de la collision d'un électron sur une cible, par exemple un atome.

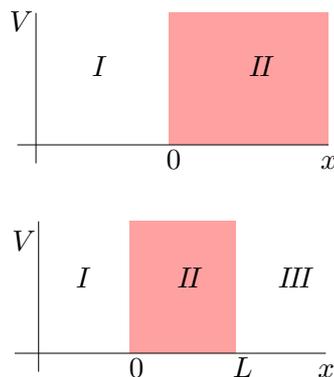


FIG. 8: Barrières de potentiel d'épaisseur infinie (haut, aussi appelée "marche de potentiel"), et d'épaisseur finie (bas). La région II (en rose) est celle où agit un potentiel V non nul.

Dans le cas de la barrière d'épaisseur finie, 2 zones indiquées I et II sur la Figure 8 se distinguent. L'hamiltonien du système dépend donc de la région de l'espace :

$$\begin{aligned} \text{zone } I, x \leq 0 \quad H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \\ \text{zone } II, x \geq 0 \quad H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \end{aligned}$$

Signalons dès à présent que dans le cas de la barrière d'épaisseur finie, la zone II où le potentiel est actif (*i.e.* $V(x) \neq 0$) est limitée à l'intervalle $[0, L]$.

Quelle que soit la zone considérée, les solutions prennent les mêmes formes à savoir $Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ avec $\hbar^2 k^2 = 2m(E - V)$. Rappelons que pour une onde plane, l'énergie d'origine purement cinétique est simplement liée au vecteur d'onde k par la relation $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Cette situation est rencontrée dans les zones I et III . Plusieurs situations peuvent être distinguées :

- si $E \geq V$, alors k est réel et des solutions périodiques spatialement apparaissent. Nous reviendrons sur le mode de résolution du problème dans le cas de la barrière d'épaisseur finie.
- si $E \leq V$, nous voyons que k est imaginaire, soit $k = i\kappa$. Par conséquent, $B = 0$ dans la zone II puisque la solution ne peut être divergente lorsque $x \rightarrow \infty$. La fonction d'onde possède finalement la structure d'une exponentielle décroissante caractérisée par une longueur $1/\kappa$:

$$\text{zone } II : \psi(x) = Be^{-\kappa x} \quad \text{avec} \quad \kappa = \left(\frac{2m(V - E)}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

Cette longueur signale la pénétration de la particule dans la barrière. Remarquons que d'un point de vue classique la particule ne peut pas pénétrer dans la zone II . Nous voyons ici apparaître une différence profonde entre la mécanique classique et la mécanique quantique. Cependant, si $V \gg E$, alors la longueur caractéristique $1/\kappa$ tend vers 0 et la particule est confinée dans l'espace $x \leq L$, avec une probabilité strictement nulle pour $x \geq L$. Nous voyons que le régime asymptotique correspond au comportement classique de la particule.

Remarque : $1/\kappa$ est appelée *longueur de pénétration*.

- examinons la situation d'une barrière d'épaisseur finie (voir Figure 8) lorsque $E \leq V$ dans la zone II . Résoudre le problème revient à déterminer les variables A_i et B_i dans chacune des trois zones, soit 6 inconnues. Aux points critiques $x = 0$ et $x = L$, la fonction d'onde et sa dérivée doivent être continues. Ainsi 4 conditions lient entre elles les variables :

$$\begin{aligned} \text{en } x = 0 : \quad A_I + B_I &= A_{II} + B_{II} \\ ikA_I - ikB_I &= -\kappa A_{II} + \kappa B_{II} \end{aligned}$$

et un couple de relations analogues en $x = L$:

$$\begin{aligned} \text{en } x = L : \quad A_{II}e^{-\kappa L} + B_{II}e^{\kappa L} &= A_{III}e^{ikL} + B_{III}e^{-ikL} \\ -\kappa A_{II}e^{-\kappa L} + \kappa B_{II}e^{\kappa L} &= ikA_{III}e^{ikL} - ikB_{III}e^{-ikL} \end{aligned}$$

Bien évidemment, pour pouvoir résoudre complètement le problème il manque 2 équations. La première vient de la normalisation de la fonction d'onde Ψ . Et enfin, la dernière condition est imposée par une condition initiale sur la particule. Par exemple, nous pouvons décréter que les particules arrivent de la zone I , ce qui impose $B_{III} = 0$ puisqu'alors aucune particule ne peut venir sur la barrière en $x = L$ avec un sens de propagation "droite vers gauche". Le problème est donc bien soluble analytiquement (*i.e.* 6 équations et 6 inconnues).

Définition : La structure de la fonction d'onde laisse apparaître une superposition de composantes dans les différentes régions. C'est pourquoi, il est d'usage d'introduire la notion de *coefficients de réflexion* R et de *transmission* T . Ces coefficients traduisent la probabilité qu'une particule émise depuis la zone I soit réfléchi (donc reste finalement dans cette zone I), ou au contraire poursuive finalement dans la zone III . Avec les amplitudes définies précédemment, il vient immédiatement :

$$R = \left| \frac{B_I}{A_I} \right|^2 \quad \text{et} \quad T = \left| \frac{A_{III}}{A_I} \right|^2$$

Remarque : remarquons que $R = 1 - T$, relation qui traduit simplement le fait qu'une particule est soit réfléchi soit transmise. Il n'y pas "d'accumulation" dans la zone II .

En résolvant le problème des 6 équations aux 6 inconnues, on peut montrer que :

$$T = \frac{1}{1 + (e^{\kappa L} - e^{-\kappa L})^2 / [16E/V (1 - E/V)]}$$

Autrement dit, même si $E \leq V$, le coefficient de transmission T est non nul. La particule possède donc une probabilité non nulle, et exprimée par la relation précédente, de franchir la barrière. On parle *d'effet tunnel*.

Remarque : ce phénomène constitue un résultat majeur de la mécanique quantique. Il a été mis à profit dans une technique d'analyse appelée la *microscopie à effet tunnel*. A nouveau, il est utile de regarder le comportement asymptotique d'un tel effet. Si $V \gg E$, alors on peut vérifier mathématiquement (développement limité) que $T \rightarrow 0$. Dit autrement, si la barrière, même d'épaisseur finie, devient infiniment haute, alors la probabilité de transmission tend vers zéro et l'effet tunnel n'est plus observable.

- regardons la situation $E > V$ pour laquelle nous nous attendons à observer un franchissement de barrière, dans le mesure où l'énergie de la particule est "suffisante". Il suffit de remplacer κ par k'/i et le coefficient de transmission devient :

$$T = \frac{1}{1 + (\sin(k'L))^2 / [4E/V (E/V - 1)]}$$

Tout d'abord, ce coefficient vérifie $T \leq 1$ ce qui signifie que la probabilité de réflexion est non nulle ($R = 1 - T$). A nouveau, il s'agit là d'un comportement purement quantique. On parle parfois d'effet "anti-tunnel".

D'autre part, sitôt que $\sin(k'L) = 0$, alors $T = 1$. On parle alors de *résonances* dans le phénomène. Celles-ci se produisent pour des valeurs de k' bien particulières vérifiant :

$$k' = \frac{n\pi}{L} \quad \text{avec} \quad n = 1, 2, \dots$$

Attention : $n = 0$ ne correspond pas à une résonance. En effet $k' = 0$ pour $E = V$, situation que nous avons déjà traitée dans le cas tunnel pour lequel $T < 1$. Mathématiquement, un simple développement limité permet d'évaluer T et de vérifier que $T \neq 1$ lorsque $E = V$.

- utilisant les résultats précédents nous pouvons examiner une dernière situation importante, celle de la particule confinée dans un puits de potentiel. Dans ce cas, on imagine que le potentiel est infini pour $x \leq 0$ et $x \geq L$. La résolution du problème est immédiate et conduit aux solutions suivantes pour l'énergie :

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad \text{avec} \quad n = 1, 2, \dots$$

A nouveau, la valeur $n = 0$ est exclue puisqu'une telle valeur conduit à $\Psi = 0$, fonction qui ne peut être normalisée et ne correspond donc à aucune réalité physique. L'énergie de la particule est quantifiée. Remarquons que dans l'état fondamental $n = 1$, cette énergie est non nulle en rupture avec la mécanique classique. Essayons de comprendre cette observation à partir du principe d'incertitude. La position de la particule confinée entre $x = 0$ et $x = L$ présente une incertitude de l'ordre de la dimension de la boîte $\Delta x \sim L$. Par conséquent, l'incertitude sur la quantité de mouvement est $\Delta p_x \sim \hbar/L$. L'énergie cinétique K étant quadratique en la quantité de mouvement ($K = p^2/2m$), on retrouve le fait que l'énergie est nécessairement au moins de l'ordre de $\hbar^2 / (2mL^2)$ On parle d'*énergie de point zéro*.

Notion de noeuds : lorsque n augmente, la structure de la fonction d'onde fait apparaître un nombre croissant de positions pour lesquelles $\Psi = 0$. Ces points particuliers (en plus de $x = 0$ et $x = L$) sont appelés *noeuds* de la

fonction d'onde.

On peut montrer sans difficulté que $\frac{E_{n+1}-E_n}{E_n} \rightarrow 0$ lorsque $n \rightarrow \infty$. Autrement dit, la discrétisation laisse progressivement la place à un *continuum*, caractéristique d'un système non quantifié. A nouveau, on retrouve une "limite classique" dans l'approche quantique asymptotique.

De façon très schématique, une telle approche pourrait être utilisée pour décrire le mouvement d'un électron autour du noyau d'un atome. Imaginons alors un potentiel confinant l'électron dans une région de l'espace caractérisée par une longueur L . Avec qui précède, les niveaux électroniques sont quantifiés, la structure de la fonction d'onde fait apparaître un nombre de noeuds croissant, et progressivement les niveaux électroniques se resserent. Toutes ces observations sont celles de la spectroscopie atomique. Bien sûr, une telle approche est bien trop simplifiée mais elle permet de comprendre les propriétés fondamentales des *fonctions monoélectroniques* (*i.e.*, qui ne dépendent des coordonnées que d'un seul électron) servant à décrire le mouvement des électrons, fonctions appelées *orbitales*.

Remarque : le problème à une dimension pourrait être développé à deux dimensions. Imaginons une boîte carrée dans les directions x et y , la particule se trouvant alors confinée dans une "boîte de lait" de dimension infinie suivant z . On comprend alors que l'énergie prend la forme suivante :

$$E_{n_1, n_2} = \frac{\hbar^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2)$$

L'énergie dépend alors des deux nombres quantiques n_1 et n_2 . Remarquons que l'énergie associée au couple $(n_1, n_2) = (1, 2)$ est égale à celle associée à $(n_1, n_2) = (2, 1)$. Autrement dit, les états notés $|1, 2\rangle$ et $|2, 1\rangle$ possèdent la même énergie. On parle de *dégénérescence*. Dans le cas présent, celle-ci est liée à la symétrie carrée du problème. Ce résultat est évidemment à mettre en correspondance avec la quantification de l'atome qui stipule, par exemple, que les 3 orbitales $2p$ ($2p_x, 2p_y, 2p_z$) sont dégénérées dans l'atome. L'atome est considéré dans ce cas à symétrie sphérique !

(b) Oscillateur harmonique à une dimension - Spectroscopie vibrationnelle

Revenons enfin sur l'oscillateur harmonique pour examiner son traitement en mécanique quantique. Nous ne donnerons pas de présentation mathématique.

Commençons par rappeler l'hamiltonien d'un tel système caractérisé par une masse m et une constante de raideur élastique k :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

La résolution détaillée de ce problème est donnée dans de nombreux ouvrages (voir Bibliographie) et nous nous limiterons à en présenter les résultats :

- les énergies de l'oscillateur sont quantifiées et

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \text{ avec } v = 0, 1, 2, \dots$$

où $\omega = \sqrt{k/m}$ est la pulsation propre de l'oscillateur.

Remarque : l'énergie E_v correspond à l'énergie totale, somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle $E_v = E_K + E_p$.

- les fonctions propres associées à ces valeurs énergies propres sont non dégénérées et s'écrivent :

$$\psi_v(x) = N_v H_v(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2 / 2} \text{ avec } 1/\alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk}\right)^{1/4} \text{ (longueur en m)}$$

les fonctions H_v définissant les polynômes d'Hermite. N_v est un facteur de normalisation.

Exemple : la structure des polynômes n'a pas à ce niveau d'intérêt particulier. Cependant, donnons par exemple les solutions pour $v = 0$ (état fondamental) et $v = 1$:

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2}}\right)^{1/2} e^{-\alpha^2 x^2 / 2} \\ \psi_1(x) &= \left(\frac{\alpha}{2\pi^{1/2}}\right)^{1/2} 2\alpha x e^{-\alpha^2 x^2 / 2} \end{aligned}$$

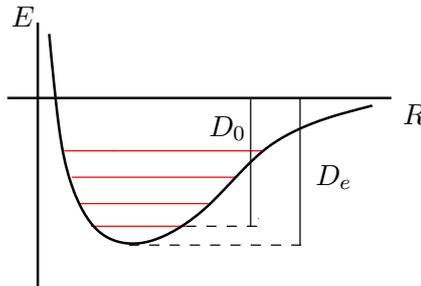


FIG. 9: Représentation des niveaux de l'oscillateur harmonique en mécanique quantique, modèle de la vibration d'une molécule diatomique. R est la distance interatomique, D_e correspond à la profondeur du potentiel alors que D_0 est l'énergie de dissociation de la molécule diatomique. La différence entre ces deux grandeurs correspond à "l'énergie de point zéro" $\frac{\hbar\omega}{2}$.

Propriétés importantes : comme nous l'avons vu, l'oscillateur harmonique quantique se distingue de l'oscillateur classique. A ce niveau, d'autres remarques doivent être formulées :

- en plus de la quantification, l'écart énergétique entre deux niveaux consécutifs est égale à $\hbar\omega$ et indépendant du nombre quantique vibrationnel v (voir Figure 9). Voyons dans la description quantique de l'oscillateur harmonique une échelle dont les barreaux sont régulièrement espacés. Le modèle initial introduit cette propriété. On se doute cependant que lorsque $v \rightarrow \infty$ le comportement réel doit être différent. Un continuum apparaît nécessairement et son absence ici n'est que le reflet d'un modèle initial probablement trop simplifié. Des effets *anharmoniques* sont à prendre en compte.
- si $k \rightarrow 0$, la particule ne subit plus de confinement lié au potentiel et la quantification doit disparaître. On retrouve bien un continuum d'énergie puisque l'écart entre deux niveaux consécutifs tend vers zéro.
- pour $v = 0$, $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \neq 0$. Nous retrouvons une manifestation du principe d'incertitude. La nullité de l'énergie imposerait $E_K = p_x^2/2m = 0$ et $E_P = 1/2kx^2 = 0$, résultat incompatible avec le fait que la position x et la quantité de mouvement p_x ne peuvent être simultanément nulles. On parle d'énergie de point zéro, qui introduit par conséquent une correction entre la profondeur du puits D_e et l'énergie de dissociation "réelle" D_0 (voir Figure 9)

La mécanique quantique marque une rupture incontestable avec sa prédécesseure la mécanique classique. Elle a permis d'apporter un éclairage nouveau sur des observations expérimentales. Malgré son aspect formel et la nécessaire appréhension des problèmes sous un nouveau jour, elle repose sur la construction de la mécanique classique. Cette dernière doit être vue alors comme non seulement un cas limite dans cette construction, mais aussi comme un support dans le souci constant d'interprétations de développements formels.