

MQ3-Cours

Barrière de potentiel et effet tunnel

Terminons le chapitre MQ3 (et les chapitres de mécanique quantique!) par la description de la physique d'une particule dans un double puits symétrique. Ce cas est particulièrement intéressant puisqu'il réalise une synthèse des notions des chapitres MQ2 et MQ3. Par ailleurs, la physique de ce système s'avère riche et permet de faire un lien avec le cours de chimie quantique et les orbitales moléculaires. Notons que dans le cadre du programme, on se contentera d'une approche descriptive : on limitera les calculs inutiles au maximum, en admettant la plupart des résultats. Nous serons par contre amenés à utiliser de nombreuses propriétés de la physique quantique, et donc à gagner en expérience sur celles-ci.

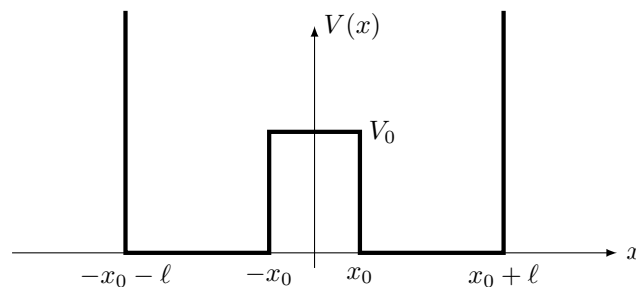
Table des matières

3	Approche descriptive du double puits symétrique	1
3.1	Forme du potentiel	1
3.2	États stationnaires	2
3.3	Lien avec les orbitales moléculaires	4
3.4	Oscillations quantiques	5

3 Approche descriptive du double puits symétrique

3.1 Forme du potentiel

On considère une particule de masse m soumise au potentiel unidimensionnel $V(x)$ suivant



Ce potentiel est constant par morceaux. Il est constitué de deux puits « semi-infinis » de largeur ℓ séparés par une barrière de potentiel de hauteur $V_0 > 0$ et de largeur $2x_0$. On précise son expression

$$V(x) = \begin{cases} +\infty & \text{si } x \leq -x_0 - \ell \\ 0 & \text{si } -x_0 - \ell \leq x \leq -x_0 \\ V_0 & \text{si } -x_0 \leq x \leq x_0 \\ 0 & \text{si } x_0 \leq x \leq x_0 + \ell \\ +\infty & \text{si } x \geq x_0 + \ell \end{cases}$$

Dans toute la suite du chapitre, on suppose que **la particule a une énergie $E < V_0$** .

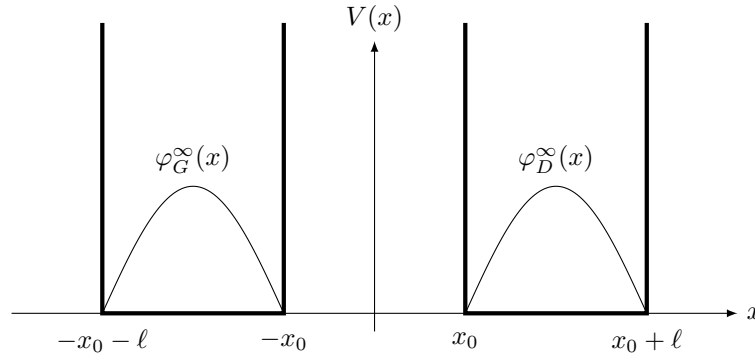
Comme à chaque fois, mentionnons rapidement la physique d'une particule classique dans la même situation. Son énergie étant inférieure à la barrière de potentiel, elle est piégée dans le puits de gauche (si initialement dans ce puits) ou de droite (idem). Sans surprise, une particule quantique peut par contre passer d'un puits à l'autre par effet tunnel et on s'attend à ce que sa dynamique soit bien différente de celle de la particule classique.

Comme à chaque fois encore, nous souhaitons connaître les états stationnaires de la particule quantique dans ce potentiel. Nous ne nous intéressons dans ce cours qu'aux deux premiers états (le fondamental et le premier niveau excité). Afin d'éviter les calculs lourds et inutiles, nous admettons leur forme dans la partie suivante.

3.2 États stationnaires

Discussion préliminaire. Nous allons admettre la forme des deux premiers états stationnaires de la particule dans ce potentiel ; mais avant cela, on peut chercher à les deviner à partir du raisonnement suivant.

► Si $V_0 \rightarrow \infty$, alors on se retrouve avec deux puits symétriques infinis, et la particule ne peut pas passer de l'un à l'autre ($\psi = 0$ dans les zones de potentiel infini, la particule ne peut donc pas pénétrer sous la barrière de potentiel). Les deux puits sont donc complètement indépendants. On trace le potentiel correspondant ci-dessous.

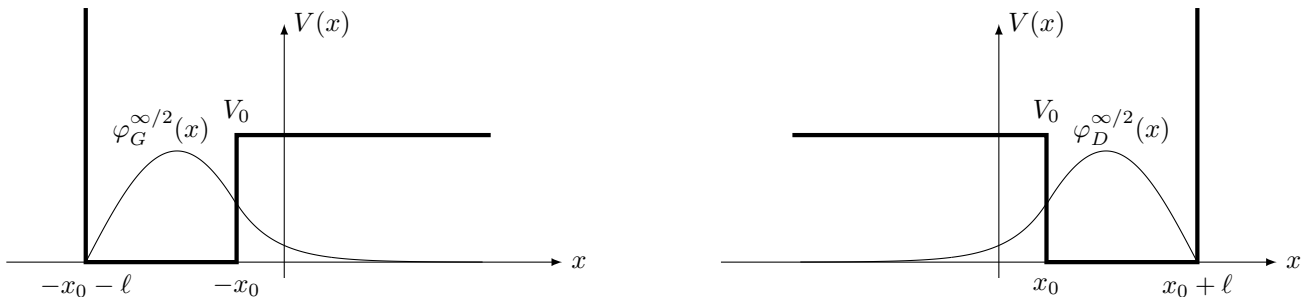


Les états stationnaires de la particule dans un puits infini nous sont connus (voir MQ2), et la partie spatiale de l'état fondamental est

$$\varphi_D^\infty(x) = \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin\left(\frac{\pi(x - x_0)}{\ell}\right) \quad \text{et} \quad \varphi_G^\infty(x) = \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin\left(\frac{\pi(x + x_0 + \ell)}{\ell}\right)$$

où $\varphi_D^\infty(x)$ correspond au niveau fondamental du puits infini de droite et $\varphi_G^\infty(x)$ à celui de gauche. Les deux puits étant identiques, ces deux niveaux fondamentaux ont la même énergie que l'on note E_0^∞ .

► Regardons maintenant le cas où $V_0 < \infty$, tout en considérant encore les deux puits indépendants. Cela correspond aux potentiels suivants, pour le puits de gauche et de droite respectivement, où on a fait disparaître l'autre puits. Les puits sont « semi-infinis » dans le sens où ils sont infinis d'un côté et de hauteur V_0 de l'autre.



On s'attend pour ces potentiels à avoir deux états fondamentaux $\varphi_D^{\infty/2}(x)$ et $\varphi_G^{\infty/2}(x)$ (la notation $\infty/2$ évoque le puits semi-infini) dont la forme est proche de $\varphi_D^\infty(x)$ et $\varphi_G^\infty(x)$, à ceci près qu'ils « baveront » un peu sous la barrière de potentiel. La particule étant par ce fait moins confinée, son énergie dans ces états, notée E_0^{DG} (car identique dans les deux puits par symétrie), est inférieure à E_0^∞ .

► Si de plus, maintenant que les puits sont semi-infinis, on les rassemble en un seul double puits (voir le potentiel page 1), alors la particule a la possibilité de passer d'un puits à l'autre par effet tunnel. Sans justification précise, mais par une intuition basée sur le théorème de superposition, on peut s'attendre à ce que les deux premiers états stationnaires de ce potentiel à double puits symétrique avec barrière de hauteur finie prennent la forme d'une combinaison linéaire de $\varphi_D^{\infty/2}(x)$ et $\varphi_G^{\infty/2}(x)$:

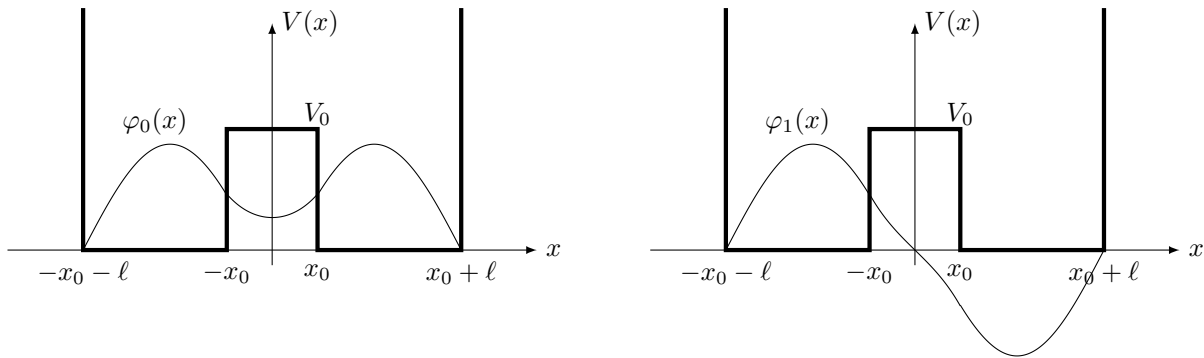
$$\varphi_0(x) = \alpha \varphi_D^{\infty/2}(x) + \beta \varphi_G^{\infty/2}(x) \quad \text{et} \quad \varphi_1(x) = \alpha' \varphi_D^{\infty/2}(x) + \beta' \varphi_G^{\infty/2}(x)$$

où $\varphi_0(x)$ correspond au niveau fondamental du double puits symétrique et $\varphi_1(x)$ au premier niveau excité ; et α , α' , β et β' sont les coefficients complexes de la combinaison linéaire. L'idée derrière la proposition de ces combinaisons linéaires est de dire que si la particule est à gauche, elle peut passer à droite par effet tunnel, donc ses états stationnaires doivent être du type « un peu de $\varphi_G^{\infty/2}$ et un peu $\varphi_D^{\infty/2}$ à la fois ».

Ces considérations étant évoquées, donnons enfin la forme des états stationnaires et vérifions nos intuitions.

Propriété. Premiers états stationnaires du double puits symétrique

On admet que les états stationnaires du double puits symétrique ont la forme suivante



► **État fondamental.** L'état fondamental φ_0 est **symétrique** (dans le sens où $\varphi_0(-x) = \varphi_0(x)$, on le dit aussi pair). On note E_0 son énergie et on admet $E_0 < E_0^{DG}$. (Plutôt que de l'admettre, on peut l'intuiter par le fait que dans cet état la particule occupe un espace plus grand que dans les états $\varphi_G^{\infty/2}$ et $\varphi_D^{\infty/2}$ individuels, donc son énergie de confinement est naturellement plus basse.)

► **1^{er} état excité.** Le premier état excité $\varphi_1(x)$ est **antisymétrique** (dans le sens où $\varphi_1(-x) = -\varphi_1(x)$, on le dit aussi impair). On note E_1 son énergie et on admet $E_1 > E_0^{DG}$.

► **Évolution temporelle.** φ_0 et φ_1 étant des états stationnaires d'énergies respectives E_0 et E_1 , les fonctions d'onde totales correspondant à chacun de ces deux états sont

$$\psi_0(x, t) = \varphi_0(x) e^{-i E_0 t / \hbar} \quad \text{et} \quad \psi_1(x, t) = \varphi_1(x) e^{-i E_1 t / \hbar} \quad (1)$$

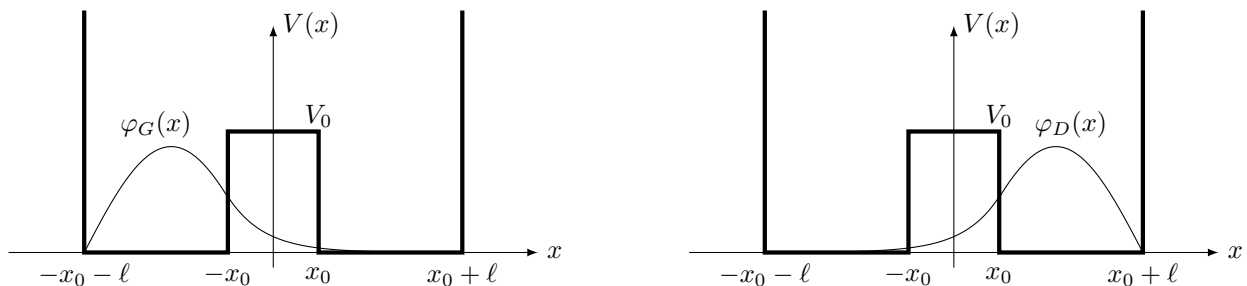
Remarque. Comme toujours, la fonction d'onde et sa dérivée sont continues et donc il n'y a pas de points anguleux en $x = \pm x_0$. Par ailleurs, les propriétés de symétrie et d'antisymétrie des états proviennent d'un argument hors-programme mais basé sur le fait que le potentiel est symétrique $V(x) = V(-x)$.

Propriété. États « gauche » et « droite »

Comme nous l'avons prévu dans notre discussion préliminaire, ces deux premiers états stationnaires s'écrivent en fait comme une combinaison linéaire de deux états correspondant respectivement à une particule à gauche et à une particule à droite ! On a

$$\varphi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_G(x) + \varphi_D(x)) \quad \text{et} \quad \varphi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_G(x) - \varphi_D(x)) \quad (2)$$

où le facteur $1/\sqrt{2}$ est un facteur de normalisation et φ_G et φ_D sont représentés ci-dessous



Un calcul direct permet d'exprimer φ_D et φ_G en fonction de φ_0 et φ_1 . On obtient

$$\varphi_G(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_0(x) + \varphi_1(x)) \quad \text{et} \quad \varphi_D(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_0(x) - \varphi_1(x)) \quad (3)$$

► Attention, il est important de se rendre compte que, puisque φ_G et φ_D ne sont pas des états stationnaires du double puits symétrique (contrairement à φ_0 et φ_1), ils n'ont pas une énergie bien définie ! Et par conséquent, leur évolution temporelle n'est pas du type

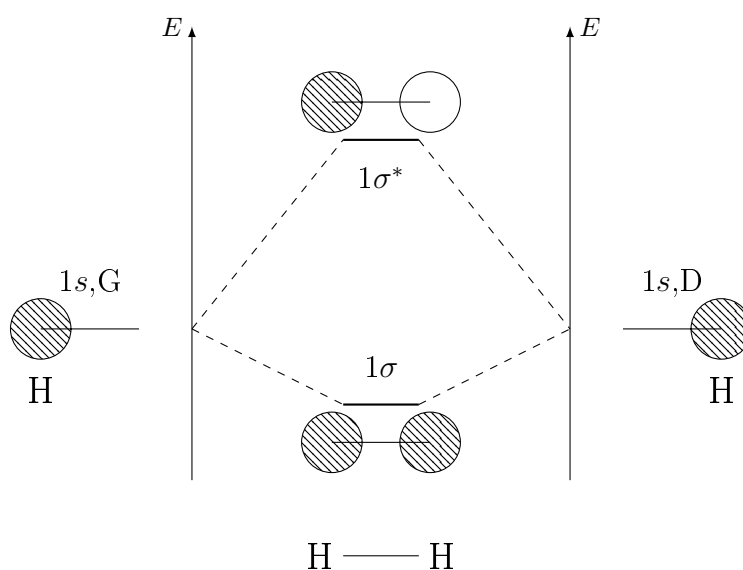
$$\psi_G(x, t) \neq \varphi_G(x) e^{-i E t / \hbar}$$

Remarque. Les états gauche et droite du double puits symétrique φ_G et φ_D ne sont pas rigoureusement les états des puits semi-infinis isolés gauche et droit $\varphi_G^{\infty/2}$ et $\varphi_D^{\infty/2}$ évoqués dans la discussion préliminaire. Ils sont néanmoins très proches.

3.3 Lien avec les orbitales moléculaires

La description du double puits symétrique que nous sommes en train de mener correspond exactement à ce que vous avez déjà vu en chimie quantique, lorsque vous cherchiez les orbitales moléculaires de la molécule H_2 .

Pour rappel, la méthode que vous avez employé alors était la **combinaison linéaire d'orbitales atomiques**. Pour la molécule H_2 , les orbitales à combiner sont l'orbitale $1s$ de l'atome H de gauche et celle de l'atome H de droite. Ces deux orbitales sont de même énergie E_0^H puisqu'elles correspondent au même atome H. À partir de ces deux orbitales, vous construisez une orbitale moléculaire symétrique 1σ d'énergie E_σ inférieure à E_0^H , et une orbitale moléculaire anti-symétrique $1\sigma^*$ d'énergie E_{σ^*} supérieure à E_0^H . Il est traditionnel de représenter la situation sur un diagramme énergétique.



et les orbitales moléculaires 1σ et $1\sigma^*$ sont données par (remarquez que les formules sont identiques à (2))

$$\varphi(1\sigma) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi(1s, G) + \varphi(1s, D)) \quad \text{et} \quad \varphi(1\sigma^*) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi(1s, G) - \varphi(1s, D))$$

On peut alors dresser le tableau d'analogie suivant entre les orbitales moléculaires de H_2 et l'étude du double puits symétrique.

Double puits symétrique	Molécule H_2
État φ_G (particule dans le puits de gauche)	Orbitale $1s, G$ (électron sur l'atome de gauche)
État φ_D (particule dans le puits de droite)	Orbitale $1s, D$ (électron sur l'atome de droite)
État φ_0 (fondamental, symétrique)	Orbitale 1σ (fondamental, symétrique)
État φ_1 (1 ^{er} état excité, antisymétrique)	Orbitale $1\sigma^*$ (1 ^{er} état excité, antisymétrique)
E_0^{DG} (énergie fondamentale des états G et D isolés)	E_0^H (énergie fondamentale des atomes H isolés)
$E_0 < E_0^{DG}$ (énergie du fondamental)	$E_\sigma < E_0^H$ (énergie du fondamental)
$E_1 > E_0^{DG}$ (énergie du 1 ^{er} niveau excité)	$E_{\sigma^*} > E_0^H$ (énergie du 1 ^{er} niveau excité)

► Ce lien nous permet de comprendre que l'ingrédient clé dans la construction des orbitales moléculaires est le fait que l'électron peut passer d'un atome à l'autre par effet tunnel! C'est cela qui permet la liaison chimique. En effet, l'électron d'un atome H est confiné autour du noyau sur une distance typique qui est la taille a de l'atome. Si un deuxième atome H est à proximité, l'électron peut passer de l'un à l'autre par effet tunnel, et voit maintenant un « espace disponible » de taille $2a$. Il est donc moins confiné, et par conséquent son énergie de confinement est moindre. La présence du deuxième atome **abaisse** donc l'énergie de l'électron, ce qui conduit à la stabilité de la liaison chimique entre les deux atomes.

3.4 Oscillations quantiques

Pour clore ce chapitre, intéressons-nous à la dynamique d'une particule quantique **initialement dans le puits de gauche**, donc dans l'état φ_G . Nous ne connaissons pas l'évolution temporelle de cet état, mais nous connaissons par contre celles des états stationnaires qui évoluent toujours en $e^{-iEt/\hbar}$ où E est l'énergie de l'état stationnaire en question. Dès lors, il nous suffit d'utiliser les relations (3) et (1) pour écrire

$$\psi(x, t=0) \equiv \varphi_G(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_0(x) + \varphi_1(x)) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_0(x, t=0) + \psi_1(x, t=0))$$

puis, le calcul se poursuit par

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_0(x, t) + \psi_1(x, t)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_0(x) e^{-iE_0 t/\hbar} + \varphi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_0(x) + \varphi_1(x) e^{-i(E_1-E_0)t/\hbar}) e^{-iE_0 t/\hbar} \end{aligned}$$

Or nous avons déjà mentionné que la phase globale de la fonction d'onde est sans importance puisque la seule quantité qui a un sens physiquement est le module carré. On peut donc supprimer la phase globale $e^{-iE_0 t/\hbar}$ du calcul sans perte de généralité, et alors

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_0(x) + \varphi_1(x) \underbrace{e^{-i(E_1-E_0)t/\hbar}}_{\text{terme oscillant}})$$

Par conséquent, pour les temps t_n tels que

$$e^{-i(E_1-E_0)t_n/\hbar} = 1 \quad \text{soit} \quad t_n = \frac{2\pi n \hbar}{E_1 - E_0} \quad \text{avec} \quad n \text{ entier}$$

la fonction d'onde est

$$\psi(x, t_n) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_0(x) + \varphi_1(x)) = \varphi_G(x)$$

donc la particule se trouve dans l'état φ_G et elle est à coup sûr dans le puits de gauche! Et de la même manière, pour les temps t'_n tels que

$$e^{-i(E_1-E_0)t'_n/\hbar} = -1 \quad \text{soit} \quad t'_n = \frac{(2n+1)\pi \hbar}{E_1 - E_0} \quad \text{avec} \quad n \text{ entier}$$

la fonction d'onde est

$$\psi(x, t'_n) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_0(x) - \varphi_1(x)) = \varphi_D(x)$$

donc la particule se trouve dans l'état φ_D et elle est dans le puits de droite!

Propriété. Oscillations quantiques

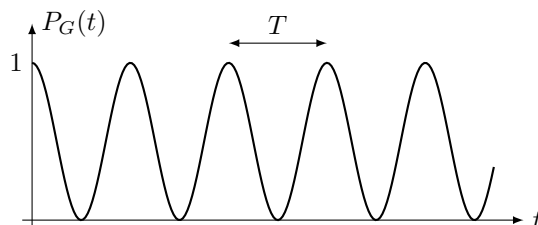
La particule initialement dans le puits de gauche passe ainsi périodiquement dans le puits de droite, puis revient à gauche, etc... On parle d'**oscillations quantiques**. Ces oscillations se font au rythme du facteur de phase

$$e^{-i(E_1-E_0)t/\hbar} = e^{-i\omega t} \quad \text{avec} \quad \omega = \frac{E_1 - E_0}{\hbar}$$

Elles sont donc périodiques de période et de fréquence

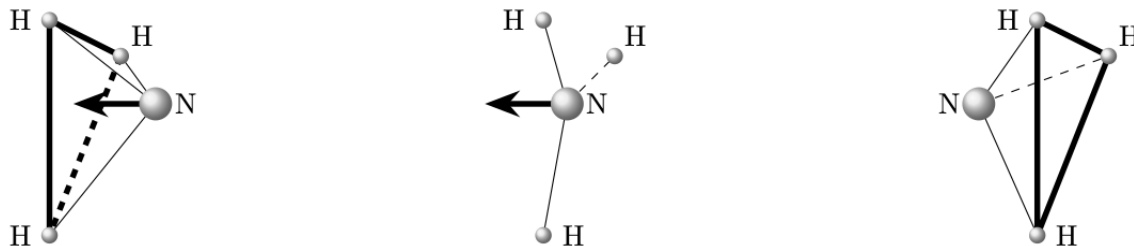
$$T = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{h}{E_1 - E_0} \quad \text{et} \quad f = \frac{1}{T} = \frac{E_1 - E_0}{h}$$

Graphiquement, si on note $P_G(t)$ la probabilité d'être à gauche à l'instant t , on aura l'évolution suivante



Par conséquent, si un électron dans la molécule H_2 est initialement sur un des deux atomes, alors il fera continuellement des allers-retours d'un atome H à l'autre. *C'est en tout cas la représentation classique qu'on peut se faire des oscillations quantiques. La mécanique quantique nous dit seulement que la probabilité d'être à gauche oscille périodiquement de 1 (l'électron est à gauche à coup sûr) à 0 (l'électron n'est pas à gauche donc est à droite à coup sûr), mais l'électron n'a pas de trajectoire bien définie pour autant !*

Exemple. « Inversion du parapluie » avec la molécule d'ammoniac NH_3 . Dans la molécule d'ammoniac pyramidale à base triangulaire, l'atome d'azote peut passer de la droite du plan des hydrogènes à sa gauche. Ce mouvement est interdit classiquement (du fait de la gêne stérique) mais possible quantiquement par effet tunnel !



On parle d'inversion de la molécule d'ammoniac, ou de manière plus imagée d'inversion de parapluie (on pensera à un parapluie qui se retourne en cas de fort vent). Expérimentalement, ces oscillations se font à la fréquence

$$f_{NH_3} = 23 \text{ GHz}$$

donc on déduit que l'écart entre le niveau excité antisymétrique et le niveau fondamental symétrique est

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h f_{NH_3} \approx 10^{-4} \text{ eV}$$

Dernier commentaire. Afin d'introduire le chapitre suivant sur les lasers, mentionnons que, puisque l'état symétrique φ_0 fondamental a une énergie plus faible que le premier état excité φ_1 antisymétrique, la molécule d'ammoniac peut passer de l'état excité à l'état fondamental en libérant de l'énergie. Le processus en jeu est l'émission d'un photon, et nous verrons qu'il est possible de se servir de cette propriété pour créer un LASER (en l'occurrence on parle plutôt de MASER car le photon émis appartient au domaine micro-onde, et pas au domaine visible). C'est justement l'objet du chapitre suivant !

