LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

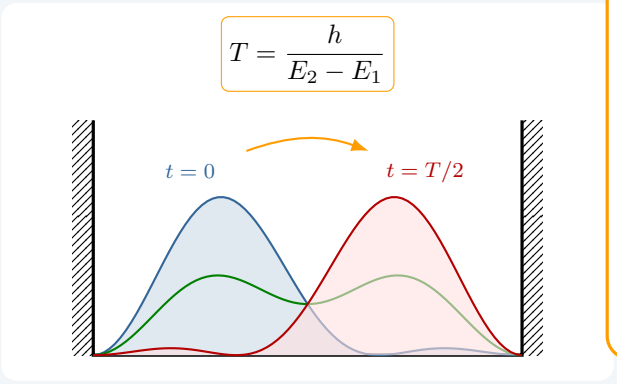
Classes préparatoires aux grandes écoles
MP — Physique-chimie
Année 2026-2027

Q4

PHYSIQUE QUANTIQUE

États non stationnaires d'une particule

Combinaison linéaire d'états stationnaires — Superposition de deux états — Terme d'interférence et fréquence de Bohr — Particule confinée en mouvement — Oscillation tunnel



La mécanique quantique force le respect. Mais une voix intérieure me dit que ce n'est pas encore la vraie. La théorie apporte beaucoup, mais elle ne nous rapproche guère du secret du Vieux. En tout cas, je suis convaincu que Lui ne joue pas aux dés.

— Albert Einstein, lettre à Max Born (4 décembre 1926)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Superposition de deux états »

Q4 — États non stationnaires

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Construire un état non stationnaire comme combinaison linéaire d'états stationnaires, en utilisant la linéarité de l'équation de Schrödinger.
- Exprimer la densité de probabilité de présence pour une superposition de deux états stationnaires et l'interpréter : terme d'interférence, oscillation à la pulsation $(E_2 - E_1)/\hbar$.
- Expliquer qu'une superposition de deux états stationnaires engendre une évolution de l'état de la particule au cours du temps.
- Décrire l'évolution temporelle d'une particule confinée (puits infini, oscillateur harmonique) ; exploiter une simulation numérique.
- Relier la fréquence d'évolution à la relation de Bohr et au rayonnement émis ou absorbé.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. On réinvestit les états stationnaires (Q1), le puits infini (Q3) et l'oscillateur harmonique (Q1, approfondissement °2). La simulation PhysioNova « Superposition de deux états » montre en temps réel la densité de probabilité d'une particule dans un puits pour une combinaison de deux niveaux choisis : on y voit la particule « passer » d'un côté à l'autre du puits.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Combinaisons linéaires d'états stationnaires . . . 3
I.1 Construire un état non stationnaire . . . 3
I.2 Orthonormalité et normalisation . . . 3
II Superposition de deux états stationnaires . . . 5
II.1 Densité de probabilité . . . 5
II.2 Une autre lecture : oscillation entre deux états . . . 5
III Particule dans un puits infini : un mouvement de va-et-vient . . . 7
III.1 Évolution de la densité . . . 7
III.2 Probabilité de présence à gauche et position moyenne . . . 7
III.3 Correspondance avec le mouvement classique . . . 8
IV Rayonnement et relation de Bohr . . . 9
V Évolution d'une particule confinée : exemples et simulation . . . 10
V.1 L'oscillateur harmonique . . . 10
V.2 Le puits infini : va-et-vient, étalement et résurgences . . . 10
V.3 Le double puits : effet tunnel et molécule d'ammoniac . . . 11
VI Synthèse . . . 11
VII Exercices d'approfondissement . . . 12
VIII Classiques des concours . . . 14

I Combinaisons linéaires d'états stationnaires

I.1 Construire un état non stationnaire

Dans un potentiel indépendant du temps, les états stationnaires $\Psi_n(x,t) = \varphi_n(x)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}$ ont une densité de probabilité figée : rien n'y bouge. Pourtant, une particule confinée peut se déplacer d'un bord à l'autre du puits, un atome peut émettre de la lumière : il faut des états qui évoluent.

Superposition d'états stationnaires R

L'équation de Schrödinger étant **linéaire**, toute combinaison linéaire d'états stationnaires est solution :

$$\Psi(x,t) = \sum_n c_n\,\varphi_n(x)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}, \qquad c_n \in \mathbb{C}.$$

Chaque composante évolue avec sa propre pulsation $\omega_n = E_n/\hbar$; les coefficients c_n sont fixés une fois pour toutes par l'état initial $\Psi(x,0) = \sum_n c_n\varphi_n(x)$.

Remarque

On admet que *toute* fonction d'onde initiale d'une particule confinée peut se décomposer sur les états stationnaires (c'est l'analogue de la décomposition en série de Fourier d'une corde vibrante sur ses modes propres). L'évolution s'obtient alors simplement : on multiplie chaque composante par son facteur de phase $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}$. Toute la dynamique quantique d'un système conservatif est contenue dans ses niveaux d'énergie et ses états stationnaires.

I.2 Orthonormalité et normalisation

Orthonormalité des états du puits infini D

Pour le puits infini, $\varphi_n(x) = \sqrt{2/L}\,\sin(n\pi x/L)$ et

$$\int_0^L \varphi_n(x)\,\varphi_p(x)\,\mathrm{d}x = \delta_{np} = \begin{cases} 1 & \text{si } n = p \\ 0 & \text{si } n \neq p \end{cases}$$

En effet, $\frac{2}{L}\sin\frac{n\pi x}{L}\sin\frac{p\pi x}{L} = \frac{1}{L}\left[\cos\frac{(n-p)\pi x}{L} - \cos\frac{(n+p)\pi x}{L}\right]$, dont l'intégrale sur $[0,L]$ est nulle si $n \neq p$ (nombre entier de demi-périodes) et vaut 1 si $n = p$. Ce résultat est général (admis) : les états stationnaires d'énergies différentes sont orthogonaux.

Normalisation et coefficients R

Pour des φ_n réelles et orthonormées :

$$\int |\Psi|^2\mathrm{d}x = \sum_n |c_n|^2 = 1, \qquad c_n = \int \varphi_n(x)\,\Psi(x,0)\,\mathrm{d}x.$$

En développant $|\Psi|^2 = \sum_n\sum_p c_n^* c_p\,\varphi_n\varphi_p\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(E_n-E_p)t/\hbar}$, seuls les termes $n = p$ survivent à l'intégration : la normalisation est conservée au cours du temps, comme l'impose l'équation de Schrödinger (Q1).

Remarque

Interprétation des coefficients (complément). Une mesure de l'énergie d'une particule dans l'état Ψ donne l'une des valeurs E_n, avec la probabilité $|c_n|^2$; juste après la mesure, la particule est dans l'état φ_n correspondant. L'énergie d'un état non stationnaire n'est donc pas déterminée : $\langle E\rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n$ et $\Delta E \neq 0$. Seuls les états stationnaires ont une énergie bien définie.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 — Une superposition dans un puits infini

✦✦✧✧✧

Une particule dans un puits infini est décrite à $t=0$ par $\Psi(x,0) = \dfrac{1}{\sqrt{3}}\,\varphi_1(x) + \sqrt{\dfrac{2}{3}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi/4}\,\varphi_2(x)$.

Q-1) Vérifier que Ψ est normalisée. Écrire $\Psi(x,t)$.

Q-2) On mesure l'énergie. Quels résultats peut-on obtenir, avec quelles probabilités ? Calculer $\langle E\rangle$ et l'écart-type ΔE en fonction de E_1.

Q-3) Ces probabilités dépendent-elles du temps ?

Correction

Q-1) $|c_1|^2+|c_2|^2 = \frac{1}{3}+\frac{2}{3} = 1$ (orthonormalité). $\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_1 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_1 t/\hbar} + \sqrt{\frac{2}{3}}\,\varphi_2\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\pi/4 - E_2 t/\hbar)}$ avec $E_2 = 4E_1$.

Q-2) E_1 avec la probabilité $\frac{1}{3}$, $E_2 = 4E_1$ avec la probabilité $\frac{2}{3}$. $\langle E\rangle = \frac{1}{3}E_1 + \frac{2}{3}\times 4E_1 = 3E_1$; $\langle E^2\rangle = \frac{1}{3}E_1^2 + \frac{2}{3}\times 16E_1^2 = 11E_1^2$, d'où $\Delta E = \sqrt{11-9}\,E_1 = \sqrt{2}\,E_1$.

Q-3) Non : $|c_n \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}|^2 = |c_n|^2$. L'énergie est conservée en moyenne et en loi de probabilité ; c'est la position qui évolue (§ II).

EXERCICE 2 — Décomposer un état initial

✦✦✦✧✧

Une particule est préparée dans un puits infini $[0,L]$ dans l'état $\Psi(x,0) = \sqrt{\dfrac{30}{L^5}}\,x(L-x)$.

Q-1) Vérifier que $\Psi(x,0)$ est normalisée et respecte les conditions aux limites. Tracer son allure et la comparer à φ_1.

Q-2) Calculer les coefficients $c_n = \int_0^L \varphi_n \Psi(x,0)\,\mathrm{d}x$ (on donne $\int_0^L x(L-x)\sin\frac{n\pi x}{L}\mathrm{d}x = \frac{2L^3}{n^3\pi^3}\,[1-(-1)^n]$). Pourquoi les c_n d'indice pair sont-ils nuls ?

Q-3) Calculer $|c_1|^2$ et $|c_3|^2$. Conclure. L'état est-il stationnaire ?

Correction

Q-1) $\int_0^L x^2(L-x)^2\mathrm{d}x = \frac{L^5}{30}$: la normalisation est vérifiée ; $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$. C'est une arche symétrique, très proche de la sinusoïde φ_1.

Q-2) $c_n = \sqrt{\frac{30}{L^5}}\sqrt{\frac{2}{L}}\,\frac{2L^3}{n^3\pi^3}\,[1-(-1)^n] = \frac{2\sqrt{60}}{n^3\pi^3}\,[1-(-1)^n]$, soit $c_n = \dfrac{4\sqrt{60}}{n^3\pi^3}$ pour n impair et 0 pour n pair. $\Psi(x,0)$ est symétrique par rapport à $L/2$ alors que φ_n est antisymétrique pour n pair : leur produit est antisymétrique, d'intégrale nulle.

Q-3) $c_1 = 0{,}9993$, $|c_1|^2 = 0{,}9986$; $|c_3|^2 = 1{,}4 \times 10^{-3}$: l'état est à $99{,}9\,\%$ l'état fondamental. Il n'est pas rigoureusement stationnaire, mais sa densité ne varie que de façon infime (terme d'interférence d'amplitude $2|c_1c_3| \simeq 0{,}07$ relativement à φ_1^2, à la pulsation $8E_1/\hbar$). Son énergie moyenne, $\sum |c_n|^2 n^2 E_1 = \frac{10}{\pi^2} E_1 = 1{,}013\, E_1$, dépasse à peine E_1.

II Superposition de deux états stationnaires

II.1 Densité de probabilité

Densité de probabilité d'une superposition de deux états R D

Soit $\Psi(x,t) = c_1\varphi_1(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_1t/\hbar} + c_2\varphi_2(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_2t/\hbar}$, avec φ_1, φ_2 réelles, $E_2 > E_1$ et $c_1^*c_2 = |c_1c_2|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}$. Alors

$$|\Psi|^2 = |c_1|^2\varphi_1^2 + |c_2|^2\varphi_2^2 + c_1^*c_2\,\varphi_1\varphi_2\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(E_2-E_1)t/\hbar} + \text{c.c.},$$

$$|\Psi(x,t)|^2 = |c_1|^2\varphi_1^2(x) + |c_2|^2\varphi_2^2(x) + 2|c_1c_2|\,\varphi_1(x)\varphi_2(x)\cos(\omega_{21}t - \alpha)\,, \qquad \omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}.$$

Pour $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$: $|\Psi|^2 = \frac{1}{2}\varphi_1^2 + \frac{1}{2}\varphi_2^2 + \varphi_1\varphi_2\cos(\omega_{21}t)$.

Interprétation R

- Les deux premiers termes sont la moyenne pondérée des densités des états stationnaires ; le troisième est un **terme d'interférence** entre les deux composantes, qui oscille dans le temps.
- La densité de probabilité **dépend du temps** : l'état n'est **pas stationnaire**. Elle oscille à la pulsation de Bohr $\omega_{21} = (E_2 - E_1)/\hbar$, avec la période

$$T = \frac{2\pi}{\omega_{21}} = \frac{h}{E_2 - E_1}.$$

- Seule la *différence* des énergies intervient : le choix de l'origine des énergies, qui change E_1 et E_2 de la même quantité, n'a pas d'effet observable.
- L'évolution n'existe que si les deux composantes sont présentes ($c_1c_2 \neq 0$) et d'énergies différentes ; deux états de même énergie se combinent en un état encore stationnaire (Q1).

II.2 Une autre lecture : oscillation entre deux états

On peut factoriser la phase moyenne. Avec $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$, $\omega_m = \frac{E_1+E_2}{2\hbar}$, $\omega_0 = \frac{E_2-E_1}{2\hbar}$ et les combinaisons $\varphi_a = \frac{\varphi_1+\varphi_2}{\sqrt{2}}$, $\varphi_b = \frac{\varphi_1-\varphi_2}{\sqrt{2}}$:

Oscillation entre φ_a et φ_b D

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_m t}\left(\varphi_1\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_0 t} + \varphi_2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0 t}\right) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_m t}\left[\varphi_a\cos(\omega_0 t) + \mathrm{i}\,\varphi_b\sin(\omega_0 t)\right],$$

$$|\Psi(x,t)|^2 = \varphi_a^2\cos^2(\omega_0 t) + \varphi_b^2\sin^2(\omega_0 t).$$

La particule passe périodiquement de la densité φ_a^2 (à $t=0$) à la densité φ_b^2 (à $t=T/2$), puis revient : c'est l'analogue quantique des battements de deux pendules couplés, l'énergie passant de l'un à l'autre. On retrouve la formule précédente avec $\varphi_a^2-\varphi_b^2=2\varphi_1\varphi_2$.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Dans $|\Psi|^2$, le terme croisé vaut $\varphi_a^2-\varphi_b^2$ *divisé par 2* si l'on écrit $|\Psi|^2=\frac{\varphi_a^2+\varphi_b^2}{2}+\frac{\varphi_a^2-\varphi_b^2}{2}\cos(2\omega_0 t)$; l'oubli de ce facteur (rencontré dans certains documents) viole la normalisation.
- La période d'oscillation de $|\Psi|^2$ est $h/(E_2-E_1)$ et non $2h/(E_2-E_1)$: la pulsation à retenir est $\omega_{21}=2\omega_0$.
- La densité $|\Psi|^2$ n'est pas la somme $|c_1|^2\varphi_1^2+|c_2|^2\varphi_2^2$: comme en optique avec des sources cohérentes, les amplitudes s'ajoutent, pas les intensités.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 3 — Période d'oscillation et lumière émise ✦✦✧✧✧

Un électron est dans la superposition à poids égaux des deux premiers états d'un puits infini de largeur $L=0{,}60\,\text{nm}$.

Q-1) Calculer E_1, E_2-E_1 et la période d'oscillation de la densité de probabilité.

Q-2) Calculer la fréquence correspondante et la longueur d'onde d'une onde électromagnétique de même fréquence. Dans quel domaine est-elle ? La comparer à celle du photon émis lors de la transition $2\to1$.

Correction

Q-1) $E_1=\dfrac{h^2}{8m_eL^2}=1{,}04\,\text{eV}$, $E_2-E_1=3E_1=3{,}13\,\text{eV}$; $T=\dfrac{h}{E_2-E_1}=\dfrac{4{,}14\times10^{-15}\,\text{eV}\cdot\text{s}}{3{,}13\,\text{eV}}=1{,}32\,\text{fs}$.

Q-2) $\nu=1/T=7{,}6\times10^{14}\,\text{Hz}$, $\lambda=c/\nu=396\,\text{nm}$ (violet, limite de l'ultraviolet). C'est exactement la longueur d'onde du photon de transition, $hc/(E_2-E_1)$: la fréquence d'oscillation de la charge est la fréquence de Bohr.

III Particule dans un puits infini : un mouvement de va-et-vient

III.1 Évolution de la densité

Pour le puits infini, avec $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$, $E_2 = 4E_1$ et $\omega_{21} = 3E_1/\hbar$:

$$|\Psi(x,t)|^2 = \frac{1}{L}\left[\sin^2\frac{\pi x}{L} + \sin^2\frac{2\pi x}{L} + 2\sin\frac{\pi x}{L}\sin\frac{2\pi x}{L}\cos(\omega_{21}t)\right].$$

Le produit $\varphi_1\varphi_2$ est positif sur la moitié gauche du puits et négatif sur la moitié droite : à $t = 0$, le terme d'interférence renforce la probabilité à gauche ; une demi-période plus tard, il la renforce à droite.

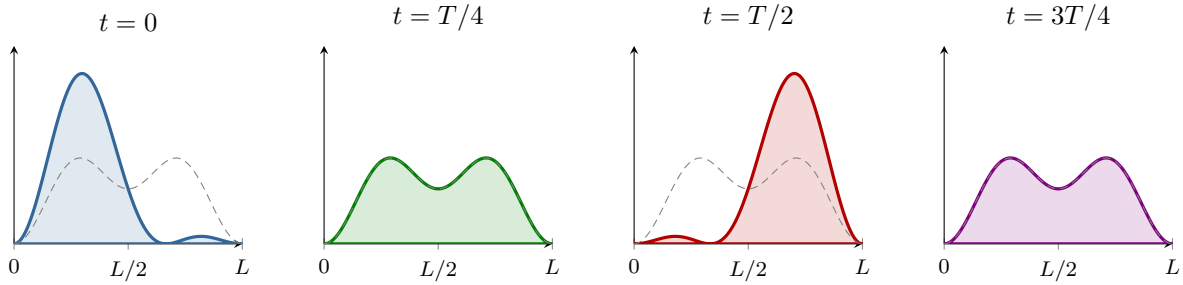


Fig. 1 : Densité de probabilité $L|\Psi|^2$ pour $(\varphi_1 + \varphi_2)/\sqrt{2}$ à quatre instants d'une période $T = h/(3E_1)$. En tirets : la moyenne temporelle $\frac{1}{2}(\varphi_1^2 + \varphi_2^2)$, atteinte à $t = T/4$ et $3T/4$, quand le terme d'interférence s'annule.

III.2 Probabilité de présence à gauche et position moyenne

Probabilité d'être dans la moitié gauche D

Par symétrie, $\int_0^{L/2}\varphi_1^2\mathrm{d}x = \int_0^{L/2}\varphi_2^2\mathrm{d}x = \frac{1}{2}$. Le terme croisé donne, avec $u = \pi x/L$ et $\sin 2u = 2\sin u\cos u$:

$$\int_0^{L/2}\varphi_1\varphi_2\,\mathrm{d}x = \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi/2}2\sin^2 u\cos u\,\mathrm{d}u = \frac{4}{3\pi}.$$

$$\mathcal{P}_{\text{gauche}}(t) = \frac{1}{2} + \frac{4}{3\pi}\cos(\omega_{21}t) \qquad \text{oscille entre } 0{,}08 \text{ et } 0{,}92.$$

Position moyenne D

En utilisant $\sin u\sin 2u = \frac{1}{2}(\cos u - \cos 3u)$ et $\int_0^\pi u\cos(au)\mathrm{d}u = \frac{\cos(a\pi)-1}{a^2}$:

$$\int_0^L x\,\varphi_1\varphi_2\,\mathrm{d}x = \frac{2L}{\pi^2}\int_0^\pi u\sin u\sin 2u\,\mathrm{d}u = \frac{2L}{\pi^2}\cdot\frac{1}{2}\left(-2+\frac{2}{9}\right) = -\frac{16L}{9\pi^2},$$

$$\langle x\rangle(t) = \frac{L}{2} - \frac{16L}{9\pi^2}\cos(\omega_{21}t) \simeq \frac{L}{2} - 0{,}18\,L\cos(\omega_{21}t).$$

Le « centre » de la particule oscille sinusoïdalement autour du milieu du puits, avec une amplitude de $18\,\%$ de L : c'est la version quantique du va-et-vient d'une bille entre deux murs.

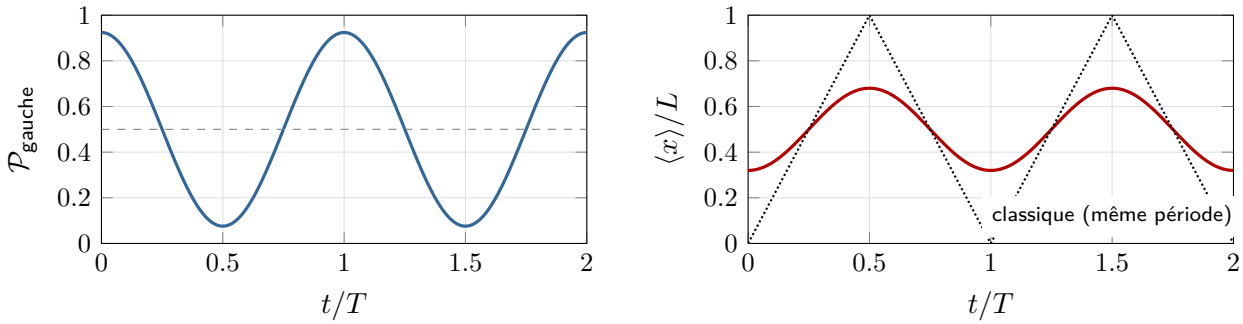


Fig. 2 : Probabilité de présence dans la moitié gauche et position moyenne pour $(\varphi_1+\varphi_2)/\sqrt{2}$. En pointillés : le mouvement de va-et-vient d'une particule classique de même période, qui parcourt tout le puits.

III.3 Correspondance avec le mouvement classique

Période quantique et période classique D

Une particule classique d'énergie E fait des allers-retours dans le puits à la vitesse $v=\sqrt{2E/m}$: $T_{\text{cl}}=2L/v$. Pour une superposition de deux niveaux voisins n et $n+1$:

$$T_{\text{q}}=\frac{h}{E_{n+1}-E_n}=\frac{h}{(2n+1)E_1}=\frac{8mL^2}{(2n+1)h},\qquad T_{\text{cl}}=\frac{2L}{\sqrt{2E_n/m}}=\frac{2L}{nh/(2mL)}=\frac{4mL^2}{nh}.$$

Pour $n\gg 1$, $T_{\text{q}}\simeq 4mL^2/(nh)=T_{\text{cl}}$: la fréquence quantique de Bohr tend vers la fréquence du mouvement classique. C'est le **principe de correspondance** : la mécanique quantique contient la mécanique classique comme limite des grands nombres quantiques.

Ordres de grandeur

Électron dans un puits de $1\,\text{nm}$ ($E_1=0{,}38\,\text{eV}$), superposition des niveaux 1 et 2 : $T=h/(3E_1)=3{,}7\,\text{fs}$, fréquence $2{,}7\times10^{14}\,\text{Hz}$, longueur d'onde associée $1{,}1\,\mu\text{m}$ (proche infrarouge). Les dynamiques électroniques dans les molécules se déroulent à l'échelle de la femtoseconde : on les observe avec des impulsions laser ultracourtes (prix Nobel 2023 pour les impulsions attosecondes).

☞ Exercices d'application

EXERCICE 4 Poids inégaux ✦✦✧✧✧

On prépare $\Psi(x,0)=\dfrac{\sqrt{3}}{2}\varphi_1(x)+\dfrac{1}{2}\varphi_2(x)$ dans un puits infini.

Q-1) Écrire $|\Psi(x,t)|^2$. Entre quelles valeurs oscille la probabilité de présence dans la moitié gauche ?

Q-2) Exprimer $\langle x\rangle(t)$. Comparer l'amplitude à celle du cas à poids égaux. Quel choix de poids maximise l'amplitude ?

Correction

Q-1) $|\Psi|^2=\frac{3}{4}\varphi_1^2+\frac{1}{4}\varphi_2^2+\frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_1\varphi_2\cos(\omega_{21}t)$. $\mathcal{P}_{\text{gauche}}=\frac{3}{4}\cdot\frac{1}{2}+\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}\cdot\frac{4}{3\pi}\cos(\omega_{21}t)=\frac{1}{2}+0{,}37\cos(\omega_{21}t)$: entre $0{,}13$ et $0{,}87$.

Q-2) $\langle x\rangle=\frac{L}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}\cdot\frac{16L}{9\pi^2}\cos(\omega_{21}t)=\frac{L}{2}-0{,}156\,L\cos(\omega_{21}t)$. L'amplitude est proportionnelle à $2|c_1c_2|$, maximale pour $|c_1|=|c_2|=1/\sqrt{2}$ sous la contrainte $|c_1|^2+|c_2|^2=1$ (car $2|c_1c_2|\leqslant|c_1|^2+|c_2|^2$).

IV Rayonnement et relation de Bohr

Dipôle oscillant et fréquence de Bohr R

Pour un électron (charge $-e$) dans l'état superposé, la position moyenne oscille : le système porte un **moment dipolaire électrique oscillant** $p(t) = -e\left(\langle x\rangle - \frac{L}{2}\right) = p_0\cos(\omega_{21}t)$. Un dipôle oscillant rayonne une onde électromagnétique de même fréquence (rayonnement dipolaire) :

$$\nu_{21} = \frac{\omega_{21}}{2\pi} = \frac{E_2 - E_1}{h} \qquad \Longleftrightarrow \qquad h\nu_{21} = E_2 - E_1 \quad \text{(relation de Bohr).}$$

On retrouve la fréquence du photon émis lors d'une transition $2 \to 1$, postulée par Bohr en 1913 : l'émission de lumière par un atome correspond à son passage par un état non stationnaire.

Remarque

- Un état stationnaire ne rayonne pas : sa densité de charge est figée. C'est la réponse quantique à la question de la stabilité de l'atome, que le modèle planétaire classique ne savait pas résoudre.
- En rayonnant, l'électron perd de l'énergie et la composante φ_2 s'amenuise : la superposition évolue lentement vers l'état fondamental, sur une durée très longue devant la période (concours °2).
- Si $\varphi_1\varphi_2$ est une fonction symétrique par rapport au centre du puits (par exemple pour φ_1 et φ_3), $\langle x\rangle$ reste constant : pas de dipôle oscillant, pas de rayonnement dipolaire. C'est l'origine des **règles de sélection** des transitions (approfondissement °1).

Inégalité temps-énergie R

Un état évolue d'autant plus vite que son énergie est dispersée : pour la superposition à poids égaux, $\Delta E = \frac{E_2-E_1}{2}$ et la durée caractéristique d'évolution (passage de gauche à droite) est $\tau = T/2 = \frac{h}{2(E_2-E_1)}$, d'où $\tau\,\Delta E = \frac{h}{4} = \frac{\pi}{2}\hbar$. Plus généralement,

$$\tau\,\Delta E \gtrsim \frac{\hbar}{2}.$$

Un état stationnaire ($\Delta E = 0$) n'évolue jamais ($\tau \to \infty$).

V Évolution d'une particule confinée : exemples et simulation

V.1 L'oscillateur harmonique

Pour l'oscillateur harmonique $V = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$, les niveaux $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ sont équidistants. Une superposition des deux premiers états oscille à $\omega_{10} = (E_1 - E_0)/\hbar = \omega$: **exactement** la pulsation de l'oscillateur classique, quelle que soit l'amplitude (approfondissement °2). Une superposition de nombreux niveaux (paquet dit « cohérent ») oscille comme une particule classique sans se déformer, puisque toutes les différences d'énergie sont des multiples de $\hbar\omega$: $|\Psi|^2$ est rigoureusement périodique de période $2\pi/\omega$.

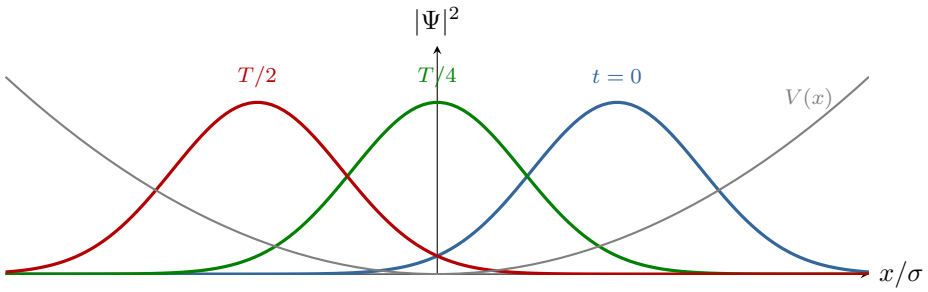


Fig. 3 : Paquet « cohérent » dans un potentiel harmonique : il oscille sans se déformer à la pulsation classique ω (période $T = 2\pi/\omega$).

V.2 Le puits infini : va-et-vient, étalement et résurgences

Dans le puits infini, une superposition de nombreux niveaux voisins forme un paquet localisé qui rebondit sur les parois comme une bille (correspondance, § III.3). Mais les niveaux $E_n = n^2 E_1$ ne sont pas équidistants : les composantes se déphasent, le paquet s'étale et la particule semble se délocaliser dans tout le puits. Pourtant, à la date $T_{\text{rev}} = h/E_1 = 8mL^2/h$, toutes les phases $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}n^2E_1t/\hbar} = \mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\pi n^2}$ valent 1 : le paquet initial **se reconstitue** exactement (résurgence, approfondissement °3).

☞ Activité numérique : évolution d'une particule confinée M

Le script suivant trace $|\Psi(x,t)|^2$ pour $(\varphi_1 + \varphi_2)/\sqrt{2}$ à plusieurs instants (unités où $\hbar = 1$, $L = 1$ et $E_n = n^2E_1$, $E_1 = 1$).

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

L = 1.0
x = np.linspace(0, L, 400)
phi = lambda n: np.sqrt(2/L)*np.sin(n*np.pi*x/L)
E = lambda n: n**2*1.0            # E_n = n^2 E_1, hbar = 1
T = 2*np.pi/(E(2) - E(1))         # periode d'oscillation

for t in np.linspace(0, T/2, 5):
    psi = (phi(1)*np.exp(-1j*E(1)*t) + phi(2)*np.exp(-1j*E(2)*t))/np.sqrt(2)
    plt.plot(x, np.abs(psi)**2, label=f"t = {t/T:.2f} T")
plt.xlabel("x / L"); plt.ylabel("densite de probabilite"); plt.legend(); plt.show()
```

Pistes : calculer $\langle x\rangle(t)$ par `np.trapz(x*np.abs(psi)**2, x)` et vérifier l'amplitude $0{,}18L$; superposer φ_1 et φ_3 ; construire un paquet avec $c_n \propto \mathrm{e}^{-(n-n_0)^2/(2\Delta n^2)}$ et observer le rebond, l'étalement puis la résurgence à T_{rev} ; remplacer le puits par un oscillateur harmonique.

V.3 Le double puits : effet tunnel et molécule d'ammoniac

Dans la molécule NH_3, l'atome d'azote peut se trouver d'un côté ou de l'autre du plan des trois hydrogènes : son énergie potentielle forme deux puits symétriques séparés par une barrière. Par effet tunnel, les deux états stationnaires de plus basse énergie sont délocalisés dans les deux puits : un état symétrique φ_S d'énergie E_S et un état antisymétrique φ_A d'énergie $E_A = E_S + \Delta E$, très proches.

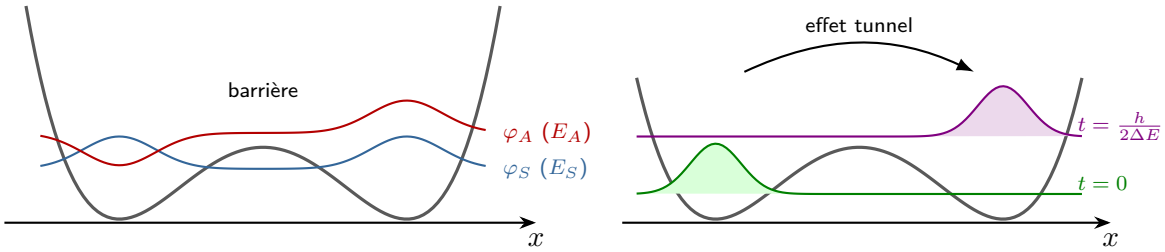


Fig. 4 : Double puits. À gauche : les deux états stationnaires les plus bas, symétrique et antisymétrique. À droite : la superposition $(\varphi_S + \varphi_A)/\sqrt{2}$, localisée à gauche à $t = 0$, passe à droite au bout d'une demi-période $h/(2\Delta E)$.

Oscillation tunnel R

L'état localisé dans le puits de gauche, $\varphi_G = \frac{\varphi_S - \varphi_A}{\sqrt{2}}$ (avec la convention de signe de la figure, où φ_A est positive à droite), n'est pas stationnaire. D'après le § II, la particule oscille de gauche à droite avec la période

$$T = \frac{h}{E_A - E_S} = \frac{h}{\Delta E}.$$

Plus la barrière est haute ou épaisse, plus l'effet tunnel est faible, plus ΔE est petit et plus l'oscillation est lente. Pour NH_3, $\Delta E/h = 23{,}87\,\text{GHz}$: c'est la fréquence du **maser à ammoniac** (Townes, 1954), ancêtre du laser et première horloge atomique.

VI Synthèse

★ À retenir

- Linéarité : $\Psi = \sum_n c_n \varphi_n e^{-iE_n t/\hbar}$ est solution ; $\sum |c_n|^2 = 1$ (orthonormalité) ; $|c_n|^2$: probabilité de mesurer E_n.
- Deux états : $|\Psi|^2 = |c_1|^2\varphi_1^2 + |c_2|^2\varphi_2^2 + 2|c_1c_2|\varphi_1\varphi_2\cos(\omega_{21}t - \alpha)$, $\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$, $T = \frac{h}{E_2 - E_1}$.
- Le terme d'interférence rend l'état non stationnaire : la particule « bouge » ; seule la différence des énergies compte.
- Puits infini, $(\varphi_1 + \varphi_2)/\sqrt{2}$: $\mathcal{P}_{\text{gauche}} = \frac{1}{2} + \frac{4}{3\pi}\cos\omega_{21}t$, $\langle x\rangle = \frac{L}{2} - \frac{16L}{9\pi^2}\cos\omega_{21}t$.
- Fréquence de Bohr $\nu_{21} = (E_2 - E_1)/h$: dipôle oscillant, émission ou absorption d'un photon $h\nu_{21}$; correspondance avec la période classique pour $n \gg 1$.
- $\tau\,\Delta E \gtrsim \hbar/2$: un état stationnaire n'évolue pas.
- Oscillateur : oscillation à ω exactement ; double puits : oscillation tunnel de période $h/\Delta E$ (NH_3, 24 GHz).

VII Exercices d'approfondissement

EXERCICE 5 Superposition des niveaux 1 et 3 : une respiration sans rayonnement

★★★☆☆

Une particule dans un puits infini est dans l'état $\Psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(x) + \varphi_3(x)]$.

Q-1) Exprimer $|\Psi(x,t)|^2$ et la période d'oscillation en fonction de $T_{21} = h/(3E_1)$.

Q-2) Montrer que $\varphi_1\varphi_3$ est symétrique par rapport à $x = L/2$. En déduire $\mathcal{P}_{\text{gauche}}(t)$ et $\langle x\rangle(t)$.

Q-3) Calculer $|\Psi(L/2,t)|^2$. Décrire le mouvement de la densité de probabilité.

Q-4) Un électron dans cet état rayonne-t-il comme un dipôle oscillant ? Conclure.

Correction

Q-1) $|\Psi|^2 = \frac{1}{2}\varphi_1^2 + \frac{1}{2}\varphi_3^2 + \varphi_1\varphi_3\cos(\omega_{31}t)$ avec $\omega_{31} = 8E_1/\hbar$; période $h/(8E_1) = \frac{3}{8}T_{21}$.

Q-2) $\varphi_n(L-x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\!\left(n\pi - \frac{n\pi x}{L}\right) = (-1)^{n+1}\varphi_n(x)$: φ_1 et φ_3 sont toutes deux symétriques, leur produit aussi. Donc $|\Psi|^2$ reste symétrique à tout instant : $\mathcal{P}_{\text{gauche}} = \frac{1}{2}$ et $\langle x\rangle = \frac{L}{2}$ en permanence.

Q-3) $\varphi_1(L/2) = \sqrt{2/L}$ et $\varphi_3(L/2) = -\sqrt{2/L}$: $|\Psi(L/2,t)|^2 = \frac{2}{L}[1 - \cos(\omega_{31}t)]$, qui oscille entre 0 et $4/L$. La probabilité se concentre alternativement au centre et vers les bords : le paquet « respire » symétriquement.

Q-4) Non : le moment dipolaire $-e(\langle x\rangle - L/2)$ est nul à tout instant. La transition $3 \to 1$ est « interdite » pour le rayonnement dipolaire électrique (règle de sélection liée à la parité), alors que $2 \to 1$ est permise.

EXERCICE 6 L'oscillateur harmonique : une horloge parfaite

★★★☆☆

On utilise les deux premiers états de l'oscillateur harmonique (Q1) : $\varphi_0(x) = (\pi\sigma^2)^{-1/4}\mathrm{e}^{-x^2/(2\sigma^2)}$ et $\varphi_1(x) = (\pi\sigma^2)^{-1/4}\,\frac{\sqrt{2}x}{\sigma}\,\mathrm{e}^{-x^2/(2\sigma^2)}$, d'énergies $\frac{1}{2}\hbar\omega$ et $\frac{3}{2}\hbar\omega$, avec $\sigma = \sqrt{\hbar/(m\omega)}$. La particule est dans l'état $\Psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_0 + \varphi_1)$.

Q-1) Vérifier que φ_0 et φ_1 sont orthogonales.

Q-2) Calculer $\int x\varphi_0\varphi_1\,\mathrm{d}x$ (on donne $\int_{-\infty}^{+\infty} u^2\mathrm{e}^{-u^2}\mathrm{d}u = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$). En déduire $\langle x\rangle(t)$.

Q-3) Comparer la pulsation d'oscillation à celle d'un oscillateur classique. Dépend-elle de l'amplitude ? Comparer l'amplitude de $\langle x\rangle$ à la largeur du paquet.

Correction

Q-1) $\varphi_0\varphi_1$ est une fonction impaire de x : son intégrale sur $\mathbb{R}$ est nulle.

Q-2) $\int x\varphi_0\varphi_1\mathrm{d}x = \frac{\sqrt{2}}{\sigma\sqrt{\pi}\,\sigma}\int x^2\mathrm{e}^{-x^2/\sigma^2}\mathrm{d}x = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}\,\sigma^2}\cdot\sigma^3\frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{\sigma}{\sqrt{2}}$. Les termes $\int x\varphi_0^2$ et $\int x\varphi_1^2$ sont nuls (intégrandes impaires), d'où $\langle x\rangle(t) = 2\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{\sigma}{\sqrt{2}}\cos\left(\frac{E_1-E_0}{\hbar}t\right) = \frac{\sigma}{\sqrt{2}}\cos(\omega t)$.

Q-3) La pulsation est ω, celle de l'oscillateur classique, indépendante de l'amplitude (isochronisme), comme pour toute superposition puisque les écarts entre niveaux sont des multiples de $\hbar\omega$. L'amplitude $\sigma/\sqrt{2}$ est du même ordre que la largeur du paquet : ce mouvement n'est pas encore « classique » ; il faut superposer de nombreux niveaux pour obtenir une amplitude grande devant la largeur.

EXERCICE 7 Résurgences dans un puits infini

Une particule est dans un état quelconque $\Psi(x,0)=\sum_n c_n\varphi_n(x)$ d'un puits infini.

Q-1) Montrer que $\Psi(x,t+T_{\text{rev}})=\Psi(x,t)$ avec $T_{\text{rev}}=\dfrac{h}{E_1}=\dfrac{8mL^2}{h}$. Calculer T_{rev} pour un électron dans un puits de $1\,\text{nm}$.

Q-2) Montrer que $\Psi(x,T_{\text{rev}}/2)=-\Psi(L-x,0)$ (on utilisera $\varphi_n(L-x)=(-1)^{n+1}\varphi_n(x)$ et $n^2\equiv n$ modulo 2). Interpréter.

Q-3) Pour une superposition de niveaux voisins de $n_0\gg 1$, comparer T_{rev} à la période classique d'aller-retour $T_{\text{cl}}=4mL^2/(n_0h)$. Que se passe-t-il entre 0 et T_{rev} ?

Correction

Q-1) Chaque composante est multipliée par $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}n^2E_1T_{\text{rev}}/\hbar}=\mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\pi n^2}=1$. $T_{\text{rev}}=\frac{4{,}14\times10^{-15}\,\text{eV·s}}{0{,}376\,\text{eV}}=11\,\text{fs}$.

Q-2) À $T_{\text{rev}}/2$, les phases valent $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\pi n^2}=(-1)^{n^2}=(-1)^n$, donc $\Psi(x,T_{\text{rev}}/2)=\sum_n c_n(-1)^n\varphi_n(x)=-\sum_n c_n\varphi_n(L-x)=-\Psi(L-x,0)$: à mi-parcours, on retrouve l'image miroir du paquet initial (au signe près, sans effet sur la densité).

Q-3) $T_{\text{rev}}/T_{\text{cl}}=2n_0\gg 1$: le paquet effectue d'abord quelques allers-retours quasi classiques, puis s'étale (les niveaux ne sont pas équidistants) jusqu'à occuper tout le puits, avant de se reconstituer à T_{rev}. Ces résurgences, sans équivalent classique, sont observées sur des paquets d'ondes atomiques et moléculaires.

EXERCICE 8 Particule lâchée dans une moitié du puits

À $t=0$, on retire brusquement une cloison qui confinait une particule dans la moitié gauche $[0,L/2]$ d'un puits infini, où elle était décrite par la densité uniforme : $\Psi(x,0)=\sqrt{2/L}$ pour $0<x<L/2$ et 0 pour $L/2<x<L$.

Q-1) Montrer que $c_n=\dfrac{2}{n\pi}\left[1-\cos\dfrac{n\pi}{2}\right]$. Calculer $|c_n|^2$ pour $n=1$ à 6 et vérifier que leur somme approche 1.

Q-2) En ne gardant que les deux premiers termes, estimer l'amplitude des oscillations de $\mathcal{P}_{\text{gauche}}(t)$. Pourquoi cette description est-elle grossière ?

Q-3) Montrer que $|c_n|^2$ décroît comme $1/n^2$ et en déduire que $\langle E\rangle=\sum|c_n|^2E_n$ diverge. Quelle propriété de $\Psi(x,0)$ est en cause ? Que faut-il en penser physiquement ?

Correction

Q-1) $c_n=\frac{2}{L}\int_0^{L/2}\sin\frac{n\pi x}{L}\mathrm{d}x=\frac{2}{L}\cdot\frac{L}{n\pi}\left[1-\cos\frac{n\pi}{2}\right]$. $|c_n|^2$: $0{,}405$; $0{,}405$; $0{,}045$; 0 ; $0{,}016$; $0{,}045$, de somme $0{,}92$; la série converge vers 1, lentement.

Q-2) $c_1=c_2=2/\pi$: le terme d'interférence $2c_1c_2\varphi_1\varphi_2\cos(\omega_{21}t)$ donne à $\mathcal{P}_{\text{gauche}}$ une oscillation d'amplitude $2c_1c_2\cdot\frac{4}{3\pi}\simeq 0{,}34$; mais près de $20\,\%$ de la probabilité est portée par les niveaux supérieurs, qui ajoutent des oscillations plus rapides : la particule « déferle » dans la moitié droite en un mouvement complexe.

Q-3) Pour n impair, $|c_n|^2=\frac{4}{n^2\pi^2}$: $|c_n|^2E_n=\frac{4E_1}{\pi^2}$ ne tend pas vers 0, la série diverge. En cause : la discontinuité de $\Psi(x,0)$ en $L/2$ (un bord infiniment raide exige des composantes de longueur d'onde arbitrairement courte, donc d'énergie arbitrairement grande). Physiquement, aucune cloison réelle n'est infiniment fine ni retirée instantanément : l'état initial réel est lisse et son énergie finie.

VIII Classiques des concours

EXERCICE 9 Le maser à ammoniac

★★★★☆

On modélise l'atome d'azote de NH_3 par une particule dans un double puits symétrique. Les deux états stationnaires de plus basse énergie sont φ_S (symétrique, énergie $E_0 - A$) et φ_A (antisymétrique, énergie $E_0 + A$), réels et normalisés, avec $A > 0$. On pose $\varphi_D = \frac{\varphi_S+\varphi_A}{\sqrt{2}}$ et $\varphi_G = \frac{\varphi_S-\varphi_A}{\sqrt{2}}$, localisés respectivement dans les puits de droite et de gauche.

Q-1) À $t = 0$, l'azote est à droite : $\Psi(x,0) = \varphi_D(x)$. Écrire $\Psi(x,t)$ puis l'exprimer sous la forme $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_0 t/\hbar}\left[\alpha(t)\varphi_D + \beta(t)\varphi_G\right]$.

Q-2) En déduire la probabilité $\mathcal{P}_D(t)$ de trouver l'azote à droite (on négligera le recouvrement de φ_D et φ_G). Quelle est la période du mouvement ?

Q-3) La fréquence d'inversion mesurée vaut $\nu = 23{,}87\,\mathrm{GHz}$. Calculer $2A$ en eV et la durée d'un passage de droite à gauche. Comparer $2A$ à $k_B T$ à $300\,\mathrm{K}$ et commenter.

Q-4) Dans le maser, on sélectionne les molécules dans l'état φ_A puis on les fait passer dans une cavité résonante. Quelle doit être la fréquence propre de la cavité ? Quelle est la longueur d'onde du rayonnement émis ?

Correction

Q-1) $\varphi_D = \frac{\varphi_S+\varphi_A}{\sqrt{2}}$, donc $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_S \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(E_0-A)t/\hbar} + \varphi_A \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(E_0+A)t/\hbar}\right]$. Avec $\varphi_S = \frac{\varphi_D+\varphi_G}{\sqrt{2}}$ et $\varphi_A = \frac{\varphi_D-\varphi_G}{\sqrt{2}}$: $\Psi = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_0 t/\hbar}\left[\cos\frac{At}{\hbar}\,\varphi_D + \mathrm{i}\sin\frac{At}{\hbar}\,\varphi_G\right]$.

Q-2) $\mathcal{P}_D = \cos^2\frac{At}{\hbar} = \frac{1}{2}\left[1+\cos\frac{2At}{\hbar}\right]$: l'azote oscille entre les deux positions, avec la période $T = \frac{h}{2A}$ (écart entre les deux niveaux : $2A$).

Q-3) $2A = h\nu = 9{,}9\times10^{-5}\,\mathrm{eV}$; passage de droite à gauche en $T/2 = \frac{1}{2\nu} = 21\,\mathrm{ps}$. $k_B T = 26\,\mathrm{meV} \gg 2A$: à température ambiante, les deux niveaux sont presque également peuplés ; il faut trier les molécules (par un champ électrique inhomogène) pour obtenir une inversion de population.

Q-4) La cavité doit résonner à $23{,}87\,\mathrm{GHz}$; $\lambda = c/\nu = 1{,}26\,\mathrm{cm}$: micro-ondes.

EXERCICE 10 Électron dans une boîte : dipôle oscillant et durée de vie

★★★★☆

Un électron est confiné dans un puits infini de largeur $L = 1{,}0\,\mathrm{nm}$, dans l'état $\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1+\varphi_2)$. On rappelle $\langle x\rangle(t) = \frac{L}{2} - \frac{16L}{9\pi^2}\cos(\omega_{21}t)$. Un dipôle $p(t) = p_0\cos(\omega t)$ rayonne la puissance moyenne $\mathcal{P} = \dfrac{p_0^2\,\omega^4}{12\pi\varepsilon_0 c^3}$.

Q-1) Calculer E_1, ω_{21} et l'amplitude p_0 du moment dipolaire $p(t) = -e\,(\langle x\rangle - L/2)$.

Q-2) Calculer la puissance rayonnée.

Q-3) L'énergie moyenne de l'électron dépasse celle du fondamental de $\langle E\rangle - E_1 = \frac{E_2-E_1}{2}$. Estimer la durée τ nécessaire pour la rayonner. Combien d'oscillations l'électron effectue-t-il pendant ce temps ? Commenter l'hypothèse d'une évolution libre, sans rayonnement, faite dans le cours.

Q-4) Quelle est la longueur d'onde émise ? Comment la modifier ?

Correction

Q-1) $E_1 = 0{,}376\,\text{eV}$, $\omega_{21} = 3E_1/\hbar = 1{,}71 \times 10^{15}\,\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$; $p_0 = e\frac{16L}{9\pi^2} = 2{,}9 \times 10^{-29}\,\text{C}\cdot\text{m}$ (un électron déplacé de $0{,}18\,\text{nm}$).

Q-2) $\mathcal{P} = \dfrac{(2{,}9\times10^{-29})^2 \times (1{,}71\times10^{15})^4}{12\pi \times 8{,}85\times10^{-12} \times (3{,}0\times10^{8})^3} = 8{,}0\times10^{-13}\,\text{W}.$

Q-3) $\frac{3}{2}E_1 = 0{,}56\,\text{eV} = 9{,}0\times10^{-20}\,\text{J}$; $\tau \sim \frac{9{,}0\times10^{-20}}{8{,}0\times10^{-13}} = 1{,}1\times10^{-7}\,\text{s}$, soit $\tau\,\omega_{21}/(2\pi) \simeq 3\times10^{7}$ oscillations : le rayonnement est une perturbation très lente, et traiter l'évolution sur quelques périodes sans en tenir compte est pleinement justifié. L'ordre de grandeur, $0{,}1\,\mu\text{s}$, est celui des durées de vie des niveaux excités atomiques (quelques nanosecondes à quelques microsecondes).

Q-4) $\lambda = 2\pi c/\omega_{21} = hc/(3E_1) = 1{,}1\,\mu\text{m}$ (proche infrarouge). Comme $E_1 \propto 1/L^2$, $\lambda \propto L^2$: on règle la couleur par la taille de la boîte.