

Confinement d'une particule et quantification de l'énergie

Notes de cours — préparation à l'agrégation de physique

Rémi Mevaere — sciences-physiques.net

Niveau	Licence (L3), après un premier cours de mécanique quantique.
Prérequis	Relation de de Broglie et dualité onde–corpuscule ; équation de Schrödinger, états stationnaires et interprétation probabiliste (Born) ; états libres (onde plane, paquet d'ondes) ; inégalité de Heisenberg ; moment cinétique en mécanique quantique (harmoniques sphériques) ; modèle de Bohr ; corde vibrante (modes propres).
Bibliographie	COHEN-TANNOUDJI, DIU, LALOË, <i>Mécanique quantique</i> , t. I, Hermann (chap. I et compl. H _I , chap. V, chap. VII) ; BASDEVANT, DALIBARD, <i>Mécanique quantique</i> , Éd. de l'École polytechnique (chap. 4, 5, 11) ; LE BELLAC, <i>Physique quantique</i> , EDP Sciences (chap. 9 et 10) ; GRIFFITHS, <i>Introduction to Quantum Mechanics</i> , chap. 2 et 4 ; FEYNMAN, <i>Le cours de physique, Mécanique quantique</i> ; MOOG, <i>J. Chem. Educ.</i> 68, 506 (1991) et AUTSCHBACH, <i>J. Chem. Educ.</i> 84, 1840 (2007) (cyanines) ; BRUS, <i>J. Chem. Phys.</i> 80, 4403 (1984) (boîtes quantiques).

⚠ Avertissement

Ce document reprend mes **notes de cours personnelles** rédigées pour la préparation à l'agrégation de physique. Il peut servir de support de travail, mais il doit **impérativement être retravaillé** par chaque candidat : le plan, le niveau, les démonstrations et les expériences sont à adapter à sa propre leçon et au programme en vigueur. Malgré le soin apporté à la relecture, une erreur reste possible.

Plan et minutage

Partie	Durée	Support, expérience
Introduction : la corde vibrante, le confinement d'une onde	3 min	corde de Melde ou simulation
I. Le puits infini : quantification par les conditions aux limites	13 min	figures ; expérience : spectre d'absorption de trois cyanines
II. Confinement imparfait et potentiels réguliers : puits fini, oscillateur harmonique	13 min	méthode de tir (Python en direct) ; boîtes quantiques ; spectre IR de HCl
III. Confinement à trois dimensions : boîte cubique, atome d'hydrogène	8 min	lampe à hydrogène et spectromètre
Conclusion et ouvertures	3 min	corral quantique, photon

Introduction

Accroche. Une corde tendue entre deux points fixes ne vibre pas à n'importe quelle fréquence : pincée, elle émet une note et ses harmoniques. Sur la corde de Melde, l'onde incidente et l'onde réfléchie se superposent en une onde stationnaire

$$y(x, t) = 2A \sin(kx) \cos(\omega t),$$

qui s'annule bien en $x = 0$. Imposer aussi $y(L, t) = 0$ sélectionne les vecteurs d'onde

$$\sin(kL) = 0 \quad \implies \quad k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad \lambda_n = \frac{2L}{n}, \quad v_n = n \frac{c}{2L} \quad (n \in \mathbb{N}^*).$$

Seuls certains *modes propres* existent (figure 1) : **confiner une onde entre deux parois quantifie ses vecteurs d'onde**, par le seul jeu des conditions aux limites.

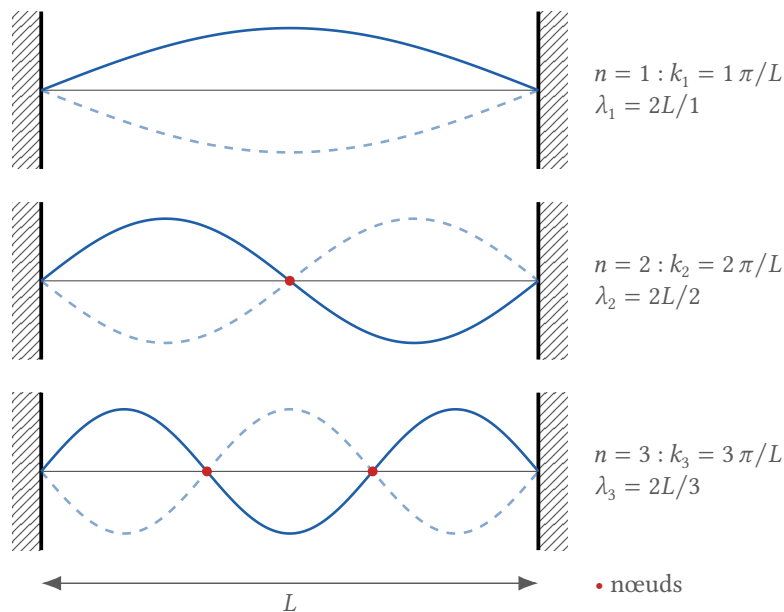


Fig. 1. Trois premiers modes propres d'une corde fixée en $x = 0$ et $x = L$. Les vecteurs d'onde autorisés sont espacés de π/L .

Problématique. Depuis de Broglie (1923–1924) et Schrödinger (1926), on sait qu'une particule matérielle est décrite par une fonction d'onde ψ dont le module carré donne la densité de probabilité de présence (Born, 1926). Que se passe-t-il lorsqu'on *confiner* une telle particule, c'est-à-dire lorsqu'on la contraint à rester dans une région finie de l'espace, par des parois ou par un potentiel attractif? Par analogie avec la corde, on s'attend à une quantification de k , donc de l'énergie $E = \hbar^2 k^2 / 2m$. Nous allons le montrer sur des potentiels modèles de complexité croissante, en dégagant à chaque fois les caractéristiques physiques du confinement, et en confrontant les prédictions à l'expérience.

On commence par le cas le plus simple et le plus radical : une particule enfermée entre deux parois infranchissables.

I Le puits infini : quantification par les conditions aux limites

1 Position du problème et argument heuristique

On considère une particule de masse m astreinte à se déplacer sur un axe Ox , dans le potentiel (figure 2)

$$V(x) = 0 \text{ pour } 0 < x < L, \quad V(x) \rightarrow +\infty \text{ pour } x < 0 \text{ ou } x > L.$$

C'est le modèle d'une particule enfermée dans une boîte à parois parfaitement réfléchissantes.

Propriété – Le confinement interdit le repos

Si la particule est localisée dans une région de largeur L , l'inégalité de Heisenberg $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$ impose $\Delta p_x \gtrsim \hbar/(2L)$. L'énergie cinétique ne peut donc pas s'annuler :

$$E_c \gtrsim \frac{(\Delta p_x)^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{8mL^2}.$$

Une particule confinée possède une **énergie minimale non nulle**, d'autant plus grande que le confinement est serré ($\propto 1/L^2$) et la particule légère ($\propto 1/m$).

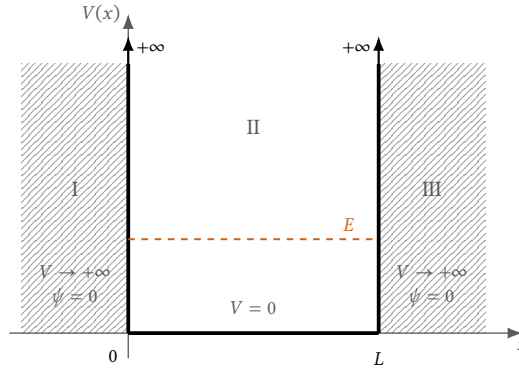


FIG. 2. Puits de potentiel rectangulaire infiniment profond : la particule est confinée dans la zone II.

Remarque. Il ne s'agit que d'un ordre de grandeur : le calcul exact ci-dessous donne $E_1 = \pi^2 \hbar^2 / (2mL^2)$, soit $4\pi^2 \approx 40$ fois plus que la borne heuristique, mais avec la même dépendance en $1/(mL^2)$, qui est l'essentiel.

2 Résolution de l'équation de Schrödinger

Le potentiel étant indépendant du temps, on cherche les états stationnaires $\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}$, où ψ vérifie l'équation de Schrödinger indépendante du temps

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

Démonstration – Niveaux d'énergie et fonctions propres

Zones I et III. Le potentiel y est infini : la particule ne peut s'y trouver et $\psi(x) = 0$. On le justifie proprement comme limite du puits fini (partie II) : dans une zone où $V_0 > E$, la fonction d'onde décroît en $e^{-\kappa|x|}$ avec $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar \rightarrow \infty$ lorsque $V_0 \rightarrow \infty$.

Zone II. Avec $k^2 = 2mE/\hbar^2$ (on a nécessairement $E > 0$, sinon la seule solution bornée est nulle) :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0 \quad \Rightarrow \quad \psi(x) = \underline{A} e^{ikx} + \underline{B} e^{-ikx}.$$

Conditions aux limites. La fonction d'onde est continue (sa dérivée ne l'est pas ici : c'est l'exception du saut infini de potentiel) :

$$\psi(0) = 0 \Rightarrow \underline{B} = -\underline{A} \Rightarrow \psi(x) = 2i\underline{A} \sin(kx); \quad \psi(L) = 0 \Rightarrow \sin(kL) = 0 \Rightarrow k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad n \in \mathbb{N}^*.$$

La valeur $n = 0$ donne $\psi \equiv 0$ (pas d'état) et $n < 0$ redonne les mêmes états au signe près. Les énergies sont donc

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} = n^2 E_1.$$

Normalisation. $\int_0^L |\psi_n|^2 dx = 4|\underline{A}|^2 \frac{L}{2} = 1$, d'où, à une phase près,

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

À retenir – Puits infini

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, \quad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Le confinement entre deux parois impose un **spectre discret** d'énergies, exactement comme il impose les modes propres d'une corde ($k_n = n\pi/L$ dans les deux cas).

3 Propriétés physiques des états confinés

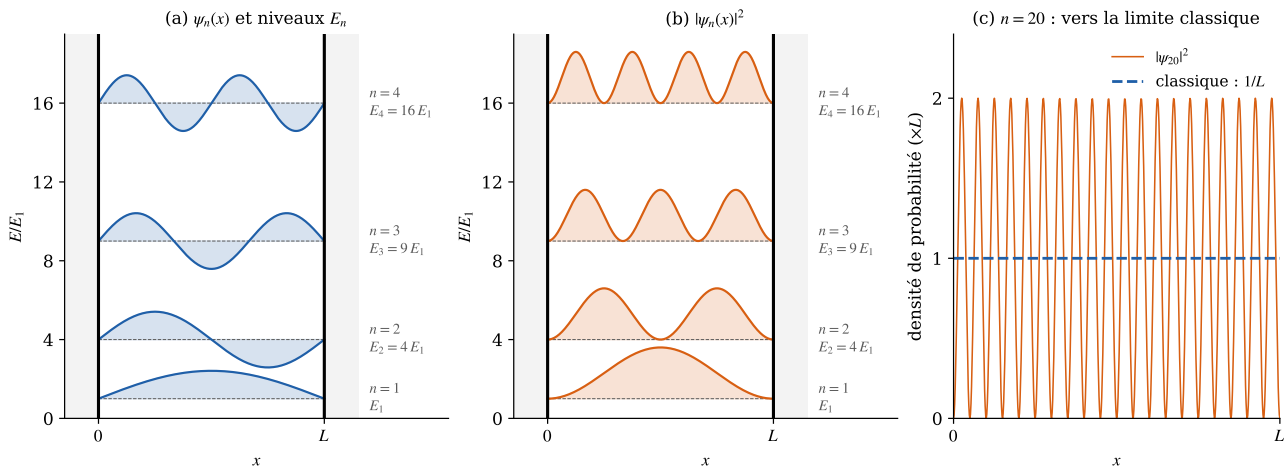


Fig. 3. (a) Fonctions d'onde et (b) densités de probabilité des quatre premiers états, décalées à la hauteur de leur énergie $E_n = n^2 E_1$. (c) Pour $n = 20$, la densité quantique oscille autour de la densité classique uniforme $1/L$.

1. **Spectre discret et non équidistant.** $E_n \propto n^2$: l'écart entre niveaux successifs, $E_{n+1} - E_n = (2n + 1)E_1$, croît avec n . Les transitions entre niveaux s'accompagnent d'émission ou d'absorption de photons d'énergie $h\nu = E_{n'} - E_n$.
2. **Énergie de point zéro.** L'état fondamental a l'énergie $E_1 = \pi^2 \hbar^2 / (2mL^2) > 0$: conformément à l'argument heuristique, le repos est impossible. Cette énergie de confinement diverge si $L \rightarrow 0$: on ne peut pas localiser parfaitement une particule à énergie finie.
3. **Nœuds et parité.** ψ_n possède $n - 1$ nœuds à l'intérieur du puits, et est symétrique ou antisymétrique par rapport au milieu $x = L/2$ selon la parité de n (le potentiel est symétrique). Il existe donc des points où la particule n'est jamais détectée, alors qu'elle est présente de part et d'autre : c'est une signature ondulatoire sans équivalent classique. Les ψ_n sont orthogonales entre elles et forment une base.
4. **Interprétation ondulatoire.** En écrivant $\sin(k_n x) = (e^{ik_n x} - e^{-ik_n x})/2i$,

$$\Psi_n(x, t) = \frac{-i}{\sqrt{2L}} \left\{ e^{-i(E_n t - p_n x)/\hbar} - e^{-i(E_n t + p_n x)/\hbar} \right\}, \quad p_n = \hbar k_n = \frac{n\hbar}{2L},$$

superposition de deux ondes de de Broglie de quantités de mouvement $\pm p_n$: l'état stationnaire est une onde stationnaire de matière, analogue à celle de la corde ($\lambda_n = h/p_n = 2L/n$). La particule n'a pas de quantité de mouvement définie ($\langle p \rangle = 0$, $\Delta p = p_n$) et il est faux de l'imaginer « rebondissant » sur les parois.

5. **Limite classique (principe de correspondance).** Pour $n \gg 1$, $|\psi_n|^2$ oscille si vite qu'un détecteur de résolution finie mesure sa moyenne $1/L$: la densité de probabilité classique d'une particule qui va et vient à vitesse constante (figure 3c). De plus $\Delta E_n / E_n = (2n + 1)/n^2 \rightarrow 0$: le spectre paraît continu.
6. **Mouvement.** Un état stationnaire ne « bouge » pas ($|\Psi_n|^2$ indépendant du temps). Une superposition $\Psi = (\Psi_1 + \Psi_2)/\sqrt{2}$ a une densité qui oscille à la fréquence de Bohr $\nu_{21} = (E_2 - E_1)/h$: $\langle x \rangle(t)$ va et vient dans le puits, à la fréquence même du rayonnement émis ou absorbé.

Attention

La quantification ne vient pas de l'équation de Schrödinger en elle-même (une particule libre a un spectre continu), mais des **conditions aux limites** imposées par le confinement. C'est le message central de la leçon.

4 Ordres de grandeur et première application

Ordres de grandeur

Avec $E_1 = h^2/(8mL^2)$, $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $m_p = 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$:

Système	L	E_1	Commentaire
nucléon dans un noyau	10 fm	2 MeV	échelle des niveaux nucléaires (photons γ)
électron dans un atome	0,1 nm	38 eV	échelle atomique ; $h\nu_{21} = 3E_1 \Rightarrow \lambda \approx 11 \text{ nm}$ (UV extrême)
électron dans une molécule conjuguée	1 nm	0,38 eV	transitions dans le visible (cyanines, ci-dessous)
électron dans une nanostructure	10 nm	3,8 meV	$< k_B T = 26 \text{ meV}$ à 300 K : quantification visible à basse température
électron dans un grain de $1 \mu\text{m}$	$1 \mu\text{m}$	$0,4 \mu\text{eV}$	quasi-continuum
grain de poussière de 0,1 mg	0,1 mm	$3 \times 10^{-34} \text{ eV}$	quantification imperceptible : limite classique

La quantification n'est observable que si E_1 est grande devant l'énergie thermique $k_B T$ et devant la résolution des mesures : elle concerne les objets légers et fortement confinés.

Remarque (solides). Pour un électron dans un cristal macroscopique, les niveaux forment un quasi-continuum ; c'est le potentiel *périodique* des ions qui, en interdisant certaines énergies, structure ce continuum en bandes permises séparées par des bandes interdites (figure 4) : conducteurs, isolants et semi-conducteurs. Le confinement seul ne suffit pas à expliquer les propriétés électroniques des solides.

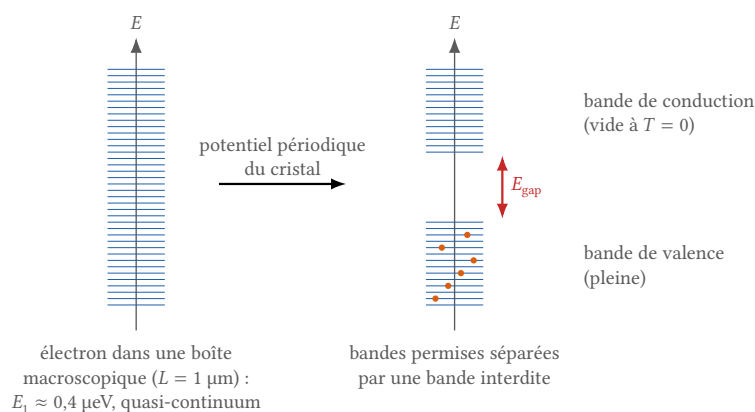
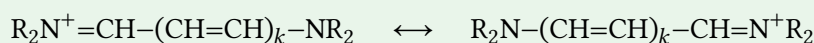


FIG. 4. Du quasi-continuum de la boîte macroscopique aux bandes d'un semi-conducteur.

Expérience — Spectre d'absorption des cyanines

Principe (modèle de Kuhn, 1949). Dans une cyanine, la chaîne polyméthine



comporte $p = 2k + 1$ carbones entre les deux azotes et $N = p + 3$ électrons π délocalisés (les deux azotes en apportent trois). On modélise ces électrons comme indépendants dans un puits infini de longueur L

(figure 5a). Par le principe de Pauli, les $N/2$ premiers niveaux sont occupés ; la transition de plus basse énergie (HOMO $\rightarrow$ LUMO, $n = N/2 \rightarrow N/2 + 1$) a pour énergie

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e L^2} \left[\left(\frac{N}{2} + 1 \right)^2 - \left(\frac{N}{2} \right)^2 \right] = \frac{h^2(N+1)}{8m_e L^2} \implies \lambda_{\max} = \frac{8m_e c L^2}{h(N+1)}.$$

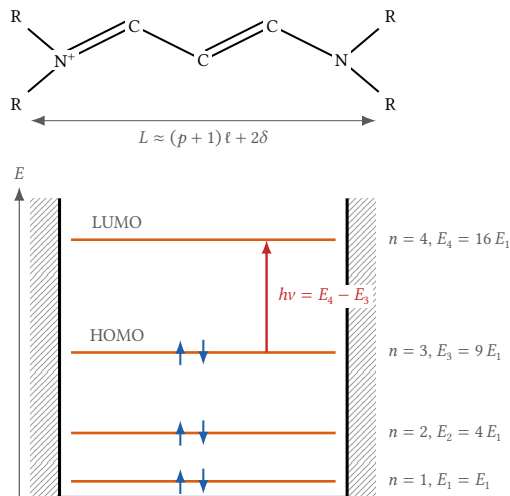
Matériel. Spectrophotomètre UV-visible (figure 6), cuves de 1 cm, solutions diluées ($\sim 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le méthanol) de 1,1'-diéthyl-2,2'-cyanine ($p = 3$), -carbocyanine ($p = 5$) et -dicarbocyanine ($p = 7$).

Protocole. Blanc avec le solvant ; balayage 400 nm à 800 nm ; relever $\lambda_{\max}$ (incertitude $\sim 2 \text{ nm}$, largeur de bande et pas du monochromateur). **Résultats (valeurs de la littérature, Moog 1991).**

Colorant	p	N	$\lambda_{\max} \text{ (nm)}$	$L_{\text{exp}} \text{ (nm)}$	$(p+1)\ell \text{ (nm)}$
cyanine	3	6	523	1,05	0,56
carbocyanine	5	8	604	1,28	0,83
dicarbocyanine	7	10	706	1,53	1,11

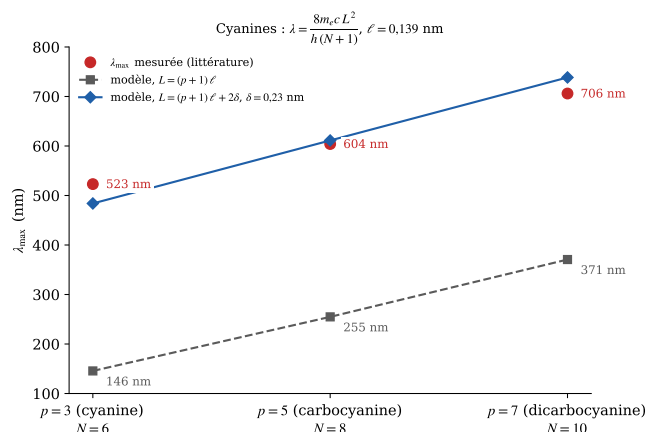
Exploitation. De $\lambda_{\max}$ on déduit la longueur effective de la boîte $L_{\text{exp}} = \sqrt{\lambda_{\max} h(N+1)/(8m_e c)}$. Elle dépasse la distance N-N géométrique $(p+1)\ell$ ($\ell = 0,139 \text{ nm}$) d'environ 0,46 nm, et croît de 0,23 à 0,25 nm par motif CH=CH ajouté (deux liaisons, soit $2\ell = 0,28 \text{ nm}$ attendus). Le modèle à un seul paramètre $L = (p+1)\ell + 2\delta$, avec $\delta \approx 0,23 \text{ nm}$ (les électrons débordent sur les cycles aromatiques), reproduit les trois longueurs d'onde à mieux que 8 % (figure 5b). Un modèle sans aucune interaction électronique prédit correctement l'ordre de grandeur et l'évolution de la couleur avec la longueur de la chaîne.

chaîne polyméthine : $p = 3$ carbones, $N = p + 3 = 6$ électrons π
(formes mésomères : la charge + est délocalisée entre les deux azotes)



principe de Pauli : 2 électrons par niveau ; $N/2 = 3$ niveaux occupés

(a) La chaîne conjuguée modélisée par un puits infini.



(b) Longueurs d'onde mesurées et prédites.

FIG. 5. Modèle de l'électron libre pour les cyanines.

Point agrégation — Pourquoi le modèle marche-t-il pour les cyanines ?

Dans les cyanines, les liaisons de la chaîne sont toutes équivalentes (formes mésomères de même poids) : le potentiel vu par les électrons π est presque plat, comme dans la boîte. Pour les polyènes (alternance de simples et doubles liaisons), le potentiel est modulé et le modèle du puits plat échoue : l'écart HOMO-LUMO ne tend pas vers zéro quand la chaîne s'allonge (Autschbach, 2007).

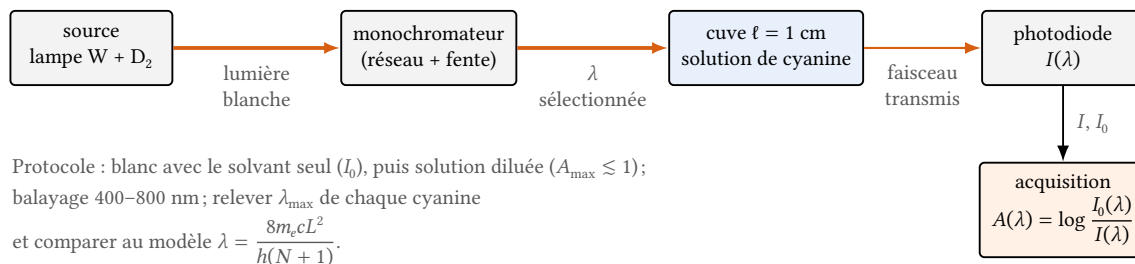


FIG. 6. Principe du spectrophotomètre à monochromateur pour la mesure de $\lambda_{\max}$.

Les parois infinies sont une idéalisation. Que reste-t-il de la quantification quand le confinement est imparfait, ou lorsqu'il est assuré non par des murs mais par un potentiel régulier ?

II Confinement imparfait et potentiels réguliers

1 Le puits de potentiel fini

On considère maintenant le puits de largeur a et de profondeur V_0 finie, centré en $x = 0$: $V(x) = 0$ pour $|x| < a/2$, $V(x) = V_0$ ailleurs. On cherche les **états liés**, d'énergie $0 < E < V_0$.

Démonstration — Équation de quantification

Posons $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ et $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. Le potentiel étant pair, on peut chercher des états propres pairs ou impairs :

$$\text{pair : } \psi(x) = \begin{cases} A \cos(kx) & |x| < a/2 \\ C e^{-\kappa|x|} & |x| > a/2 \end{cases}, \quad \text{impair : } \psi(x) = \begin{cases} A \sin(kx) & |x| < a/2 \\ \pm C e^{-\kappa|x|} & x \gtrless \pm a/2 \end{cases}.$$

Les solutions croissantes $e^{+\kappa|x|}$ sont rejetées (normalisabilité). Le saut de potentiel étant fini, ψ et ψ' sont continues en $x = a/2$; le rapport ψ'/ψ donne

$$\text{pair : } k \tan\left(\frac{ka}{2}\right) = \kappa, \quad \text{impair : } -k \cot\left(\frac{ka}{2}\right) = \kappa.$$

Avec les variables sans dimension $\xi = ka/2$, $\eta = \kappa a/2$, et le paramètre du puits $R = \frac{a}{2\hbar} \sqrt{2mV_0}$:

$$\xi \tan \xi = \eta \text{ (pair)}, \quad -\xi \cot \xi = \eta \text{ (impair)}, \quad \xi^2 + \eta^2 = R^2.$$

Ces équations transcendantes se résolvent graphiquement (figure 7) : les états liés sont les intersections du cercle de rayon R avec les branches de $\xi \tan \xi$ et $-\xi \cot \xi$.

Propriété — Ce que change une profondeur finie

- **La quantification subsiste** : le spectre des états liés reste discret. La quantification est liée au confinement (état lié), pas à la nature infinie des parois.
- **Nombre fini d'états liés** : une nouvelle branche apparaît chaque fois que R dépasse un multiple de $\pi/2$, d'où $N_{\text{liés}} = \left\lfloor \frac{2R}{\pi} \right\rfloor + 1 = \left\lfloor \frac{a\sqrt{2mV_0}}{\pi\hbar} \right\rfloor + 1$. Un puits unidimensionnel, aussi peu profond soit-il, possède **toujours au moins un état lié** (l'état pair $n = 1$). Au-dessus de V_0 , le spectre est continu (états de diffusion).
- **Pénétration dans les barrières** : ψ décroît en $e^{-\kappa|x|}$ sur une longueur $1/\kappa = \hbar/\sqrt{2m(V_0 - E)}$ (pour un électron et $V_0 - E = 1$ eV : $1/\kappa \approx 0,2$ nm). La particule a une probabilité non nulle d'être détectée dans la région classiquement interdite ; c'est le point de départ de l'effet tunnel.

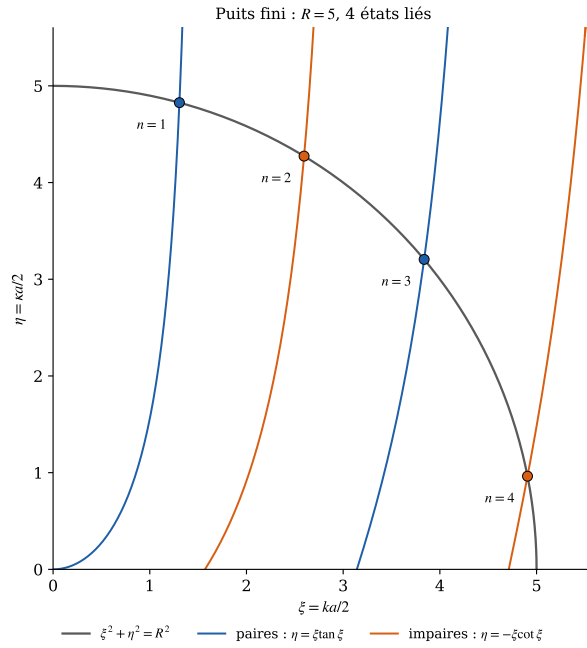


FIG. 7. Puits fini : résolution graphique de l'équation de quantification pour $R = 5$; chaque intersection est un état lié.

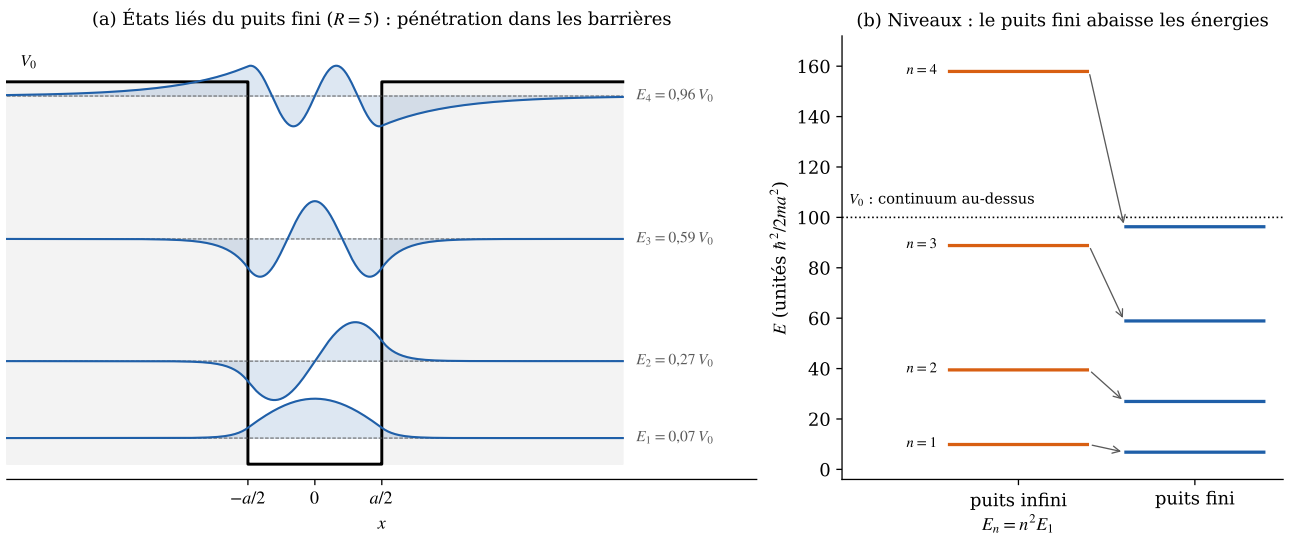


FIG. 8. Puits fini : (a) états liés et pénétration dans les barrières ; (b) comparaison avec les niveaux du puits infini de même largeur.

- **Niveaux abaissés** : la fonction d'onde « déborde », tout se passe comme si le puits était plus large, donc $E_n < n^2 \pi^2 \hbar^2 / (2ma^2)$ (figure 8b). Lorsque $V_0 \rightarrow \infty$, $R \rightarrow \infty$, les intersections tendent vers $\xi_n = n\pi/2$ et l'on retrouve le puits infini.

Expérience — Méthode de tir : la quantification vue numériquement

On intègre numériquement $\psi'' = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]\psi$ depuis la zone interdite de gauche ($\psi \approx 0$) pour une énergie d'essai E (schéma de Numerov, script en annexe B). Pour E quelconque, ψ diverge exponentiellement à droite ; seules des énergies discrètes E_n donnent une solution qui retombe vers zéro (figure 9). On encadre E_n par dichotomie sur le signe de ψ à grand x : c'est une « mesure » numérique du spectre, qui marche pour n'importe quel potentiel confinant, et que l'on montre en direct pendant la leçon.

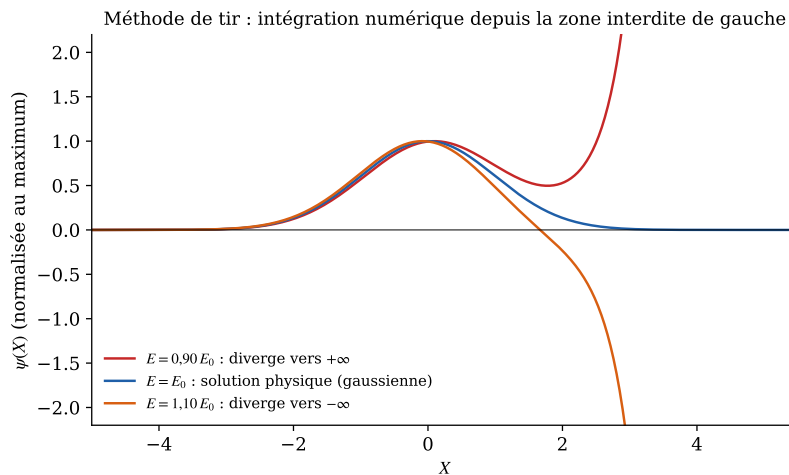


FIG. 9. Méthode de tir sur l'oscillateur harmonique : seule l'énergie propre E_0 donne une fonction de carré sommable.

2 Application : puits quantiques et boîtes quantiques

Dans une hétérostructure semi-conductrice (couche de GaAs de quelques nanomètres entre deux couches de AlGaAs), les électrons de conduction voient un puits fini de profondeur $\sim 0,3$ eV : la quantification de leur énergie selon l'épaisseur est à la base des diodes laser à puits quantiques. En confinant dans les trois directions, on obtient des **boîtes quantiques** (nanocristaux de CdSe de 2 nm à 8 nm). Le modèle de Brus (1984) traite l'électron et le trou comme des particules de masses effectives m_e^* , m_h^* dans une sphère de rayon R (niveau fondamental $\pi^2 \hbar^2 / 2m^* R^2$, comme un puits infini), corrigées de leur attraction coulombienne :

$$E(R) \simeq E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8 e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r R}.$$

Plus la boîte est petite, plus l'énergie émise est grande (figure 10) : **la couleur de fluorescence se règle par la taille**, du rouge (diamètre ≈ 6 nm, émission vers 630 nm) au bleu (≈ 2 nm, vers 470 nm). Ces nanocristaux servent de marqueurs biologiques et dans les écrans « QLED » ; leur synthèse a été récompensée par le prix Nobel de chimie 2023 (Bawendi, Brus, Ekimov).

Les puits carrés confinent par des parois. Mais le confinement le plus courant est celui d'une particule au voisinage d'une position d'équilibre stable : l'oscillateur harmonique.

3 L'oscillateur harmonique

a) Pourquoi ce modèle est universel

Au voisinage d'un minimum q_e d'un potentiel quelconque $V(q)$ (liaison chimique, atome dans un cristal, ion piégé),

$$V(q) = V(q_e) + \underbrace{V'(q_e)}_{=0}(q-q_e) + \frac{1}{2}V''(q_e)(q-q_e)^2 + \mathcal{O}((q-q_e)^3) \simeq V(q_e) + \frac{1}{2}Kx^2, \quad x = q - q_e, \quad K = V''(q_e) > 0.$$

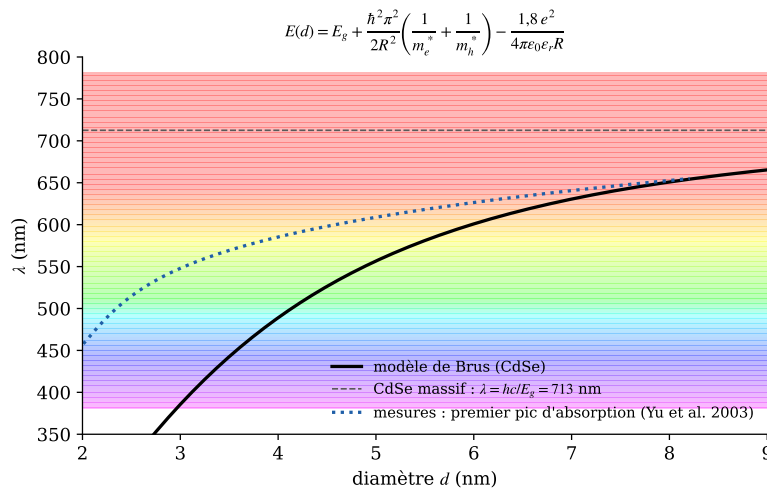


FIG. 10. Modèle de Brus pour des nanocristaux de CdSe ($E_g = 1,74$ eV, $m_e^* = 0,13 m_e$, $m_h^* = 0,45 m_e$, $\epsilon_r = 9,5$). La courbe en pointillés est la calibration empirique de Yu *et al.* (*Chem. Mater.* 15, 2854 (2003) : premier pic d'absorption en fonction du diamètre). Le modèle reproduit la tendance mais surestime nettement le confinement dès que $d \lesssim 5$ nm (pour $d = 4$ nm : 490 nm prédits contre 580 nm mesurés) : non-parabolicité des bandes, barrière finie et limite de l'approximation de la masse effective à quelques mailles cristallines.

Tout mouvement de faible amplitude autour d'un équilibre stable est harmonique, de pulsation classique $\omega = \sqrt{K/m}$. Le potentiel $\frac{1}{2}Kx^2$ est confinant (il tend vers l'infini) : on attend un spectre entièrement discret.

b) Résolution par les opérateurs d'échelle

L'équation aux valeurs propres s'écrit $\hat{H}\psi = E\psi$ avec $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$. Introduisons l'échelle de longueur naturelle $\Lambda = \sqrt{\hbar/(m\omega)}$ et la variable réduite $X = x/\Lambda$:

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \left(-\frac{d^2}{dX^2} + X^2 \right).$$

Définition — Opérateurs d'annihilation et de création

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(X + \frac{d}{dX} \right), \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(X - \frac{d}{dX} \right), \quad [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{1}, \quad \hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right).$$

(Le commutateur vient de $[\frac{d}{dX}, X] = 1$; $\hat{a}^\dagger$ est bien l'adjoint de $\hat{a}$ car $\frac{d}{dX}$ est anti-hermitien.)

Démonstration — Spectre de l'oscillateur

Échelle. Soit ψ un état propre de $\hat{H}$ d'énergie E . Comme $[\hat{H}, \hat{a}^\dagger] = \hbar\omega \hat{a}^\dagger$ et $[\hat{H}, \hat{a}] = -\hbar\omega \hat{a}$,

$$\hat{H}(\hat{a}^\dagger \psi) = (E + \hbar\omega)(\hat{a}^\dagger \psi), \quad \hat{H}(\hat{a} \psi) = (E - \hbar\omega)(\hat{a} \psi) :$$

$\hat{a}^\dagger$ crée un quantum $\hbar\omega$, $\hat{a}$ en détruit un.

Borne inférieure. Pour tout état normé, $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \hbar\omega \left(\|\hat{a}\psi\|^2 + \frac{1}{2} \right) \geq \frac{1}{2}\hbar\omega$. En descendant l'échelle depuis E , on obtiendrait des énergies $E - n\hbar\omega$ arbitrairement négatives, sauf si la suite s'arrête : il existe un état ψ_0 tel que $\hat{a}\psi_0 = 0$, d'énergie $E_0 = \hbar\omega/2$.

Fondamental. $\hat{a}\psi_0 = 0 \Leftrightarrow \psi_0' = -X\psi_0 \Leftrightarrow \psi_0(X) = \pi^{-1/4} e^{-X^2/2}$ (gaussienne normée, $\int \psi_0^2 dX = 1$).

États excités. $\psi_n \propto (\hat{a}^\dagger)^n \psi_0$, d'énergie $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$; par exemple $\psi_1(X) = \sqrt{2} X \psi_0(X)$. En général

$\psi_n(X) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} H_n(X) e^{-X^2/2}$ où H_n est le polynôme d'Hermite de degré n (n nœuds, parité $(-1)^n$). On

montre que tous les états propres sont atteints ainsi (le spectre est non dégénéré à une dimension).

À retenir — Oscillateur harmonique quantique

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad \psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right).$$

Le spectre est discret, **équidistant** (écart $\hbar\omega$ fixé par la pulsation classique), avec une **énergie de point zéro** $\hbar\omega/2$.

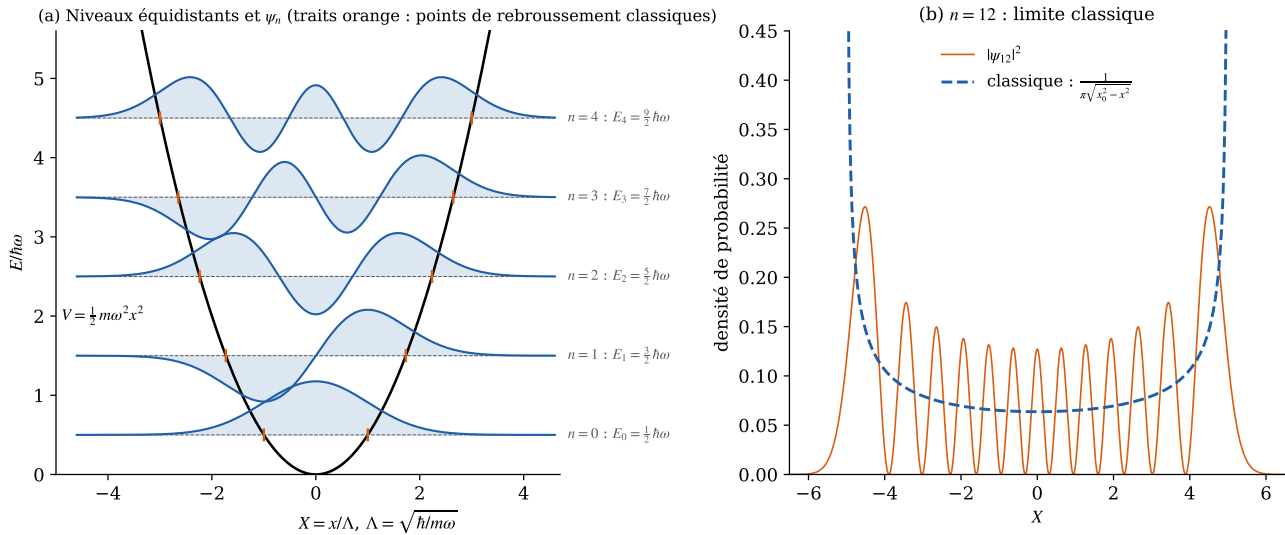


FIG. 11. (a) Cinq premiers états de l'oscillateur; la fonction d'onde déborde au-delà des points de rebroussement classiques $x_n = \pm\sqrt{2E_n/m\omega^2}$. (b) Pour $n = 12$, la densité quantique oscille autour de la densité classique, maximale aux points de rebroussement où la particule classique ralentit.

Remarque (vocabulaire). L'opérateur $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ compte le nombre de quanta. Cette algèbre, due à Dirac, est le point de départ de la *seconde quantification* lorsqu'on l'applique aux modes d'un champ (phonons, photons, voir la conclusion); appliquée à une seule particule, elle n'est qu'une méthode élégante de résolution.

c) Applications : vibrations moléculaires, phonons, énergie de point zéro

Exemple — Vibration de la molécule HCl

Les deux noyaux vibrent autour de la distance d'équilibre avec la masse réduite $\mu = m_{\text{H}}m_{\text{Cl}}/(m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}}) = 1,63 \times 10^{-27} \text{ kg}$ et une constante de raideur $K \approx 516 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$:

$$\omega = \sqrt{K/\mu} = 5,6 \times 10^{14} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}, \quad \hbar\omega = 0,37 \text{ eV}, \quad \sigma = \frac{\omega}{2\pi c} \approx 2990 \text{ cm}^{-1} \quad (\lambda \approx 3,3 \mu\text{m}, \text{infrarouge}).$$

- **Spectre infrarouge** : les niveaux équidistants et la règle de sélection $\Delta n = \pm 1$ (dipôle $\propto x$) prédisent une seule bande d'absorption; on l'observe vers 2886 cm^{-1} , le léger écart et les faibles harmoniques ($2\sigma, 3\sigma$) mesurant l'anharmonicité du potentiel réel.
- **Gel des vibrations** : $\hbar\omega \approx 14 k_{\text{B}}T$ à 300 K, les molécules sont dans $n = 0$ et la vibration ne contribue pas à la capacité thermique ($C_V = \frac{5}{2}R$ et non $\frac{7}{2}R$) : échec de l'équipartition classique, expliqué par la quantification.
- **Énergie de point zéro** : l'énergie de dissociation mesurée $D_0 = D_e - \hbar\omega/2$ diffère de la profondeur du puits; HCl et DCl ont le même potentiel mais des ω différents ($\propto \mu^{-1/2}$), d'où des D_0 différents : effet isotopique mesurable. De même, l'hélium ne se solidifie pas à pression ordinaire, son énergie de point zéro l'emportant sur la cohésion.

Remarque (phonons). Dans un cristal de N atomes couplés, le passage aux coordonnées normales découple les vibrations collectives en $3N$ oscillateurs indépendants de pulsations $\omega_q : \hat{H} = \sum_q \hbar \omega_q (\hat{n}_q + \frac{1}{2})$. Les quanta $\hbar \omega_q$ sont les *phonons* ; leur quantification explique la décroissance de la capacité thermique des solides à basse température (modèles d'Einstein et de Debye).

À une dimension, la quantification se lit directement sur les conditions aux limites. Que devient-elle à trois dimensions, et pour le confinement le plus important de la physique, celui de l'électron par le noyau ?

III Confinement à trois dimensions

1 La boîte cubique : dégénérescence

Pour une particule dans une boîte cubique de côté L à parois infinies, l'équation de Schrödinger se sépare en trois équations unidimensionnelles et l'on obtient

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin \frac{n_x \pi x}{L} \sin \frac{n_y \pi y}{L} \sin \frac{n_z \pi z}{L}, \quad E = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}.$$

Trois nombres quantiques sont nécessaires (un par degré de liberté). Fait nouveau : plusieurs états distincts peuvent avoir la même énergie, par exemple $(2, 1, 1)$, $(1, 2, 1)$ et $(1, 1, 2)$ (figure 12). Cette **dégénérescence** traduit la symétrie du potentiel (permutation des axes) ; elle est levée si la boîte est un parallélépipède quelconque.

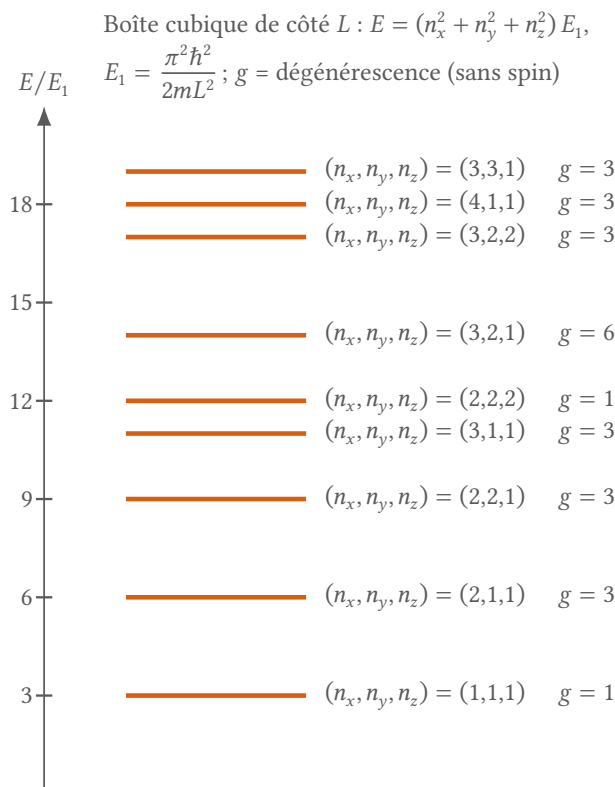


FIG. 12. Premiers niveaux de la boîte cubique et leur dégénérescence.

Remarque. Cette boîte est le modèle du gaz parfait en physique statistique : le comptage des états (n_x, n_y, n_z) dans une sphère donne la densité d'états $g(E) \propto \sqrt{E}$, à la base de la statistique de Fermi-Dirac des électrons dans les métaux.

2 L'atome d'hydrogène : confinement par le potentiel coulombien

Repère historique

Bohr (1913) postule des orbites circulaires stationnaires de moment cinétique $L = n\hbar$ et des transitions $h\nu = E_i - E_f$; il obtient $E_n = -E_I/n^2$ et $a_0 = 52,9$ pm, en accord avec les séries spectrales. Schrödinger (1926) retrouve ce spectre *sans hypothèse ad hoc* : la quantification y est une conséquence du confinement de l'onde électronique par le potentiel coulombien.

a) Réduction du problème

Le problème à deux corps (proton, électron) se ramène, dans le référentiel du centre de masse, à celui d'une particule fictive de masse réduite $\mu = m_e m_p / (m_e + m_p) \simeq m_e (1 - 1/1836)$ dans le potentiel central

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} :$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r).$$

Comme $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ n'agissent que sur les angles, $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z)$ commutent : on cherche des états propres communs $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ avec $\hat{L}^2 Y_\ell^m = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_\ell^m$ et $\hat{L}_z Y_\ell^m = m\hbar Y_\ell^m$. En posant $u(r) = rR(r)$:

À retenir – Équation radiale

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \underbrace{\left[\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right]}_{V_{\text{eff}}(r)} u = E u, \quad u(0) = 0, \quad u(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0.$$

C'est une équation de Schrödinger **à une dimension** sur la demi-droite $r > 0$, dans le potentiel effectif V_{eff} (figure 13); la condition $u(0) = 0$ joue le rôle d'une paroi infinie en $r = 0$.

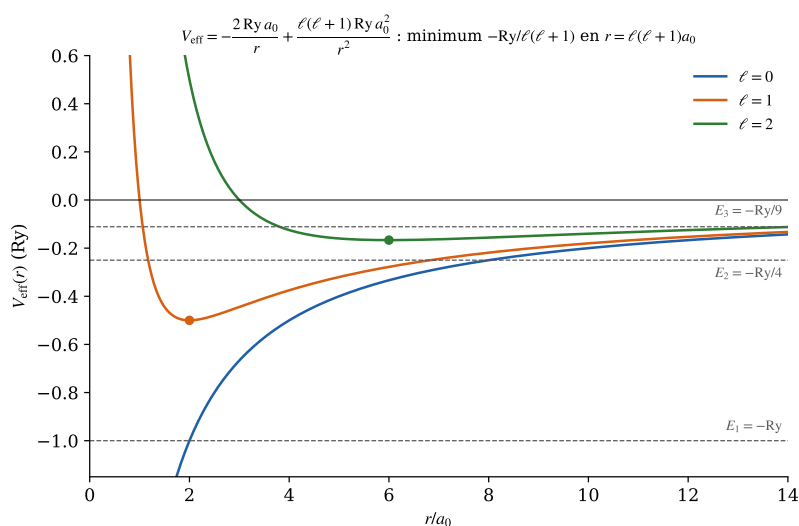


Fig. 13. Potentiel effectif de l'atome d'hydrogène pour $\ell = 0, 1, 2$ (unités Ry = 13,6 eV et a_0) et niveaux E_n . Un niveau E_n n'existe pour ℓ donné que s'il est au-dessus du minimum $-Ry/\ell(\ell+1)$: on lit $\ell < n$.

b) Spectre et dégénérescence

Pour $E < 0$, la particule est classiquement confinée entre deux rayons de rebroussement (état lié) : par les mêmes arguments qu'à une dimension (comportement e^{-kr} à l'infini, $u(0) = 0$, méthode de tir), seules des énergies discrètes admettent une solution acceptable. La résolution exacte (série de Laguerre, dont la terminaison impose la quantification) donne :

À retenir — Niveaux de l'atome d'hydrogène

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2}, \quad E_I = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2} \simeq 13,6 \text{ eV}, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \simeq 52,9 \text{ pm},$$

avec $n = n_r + \ell + 1$ où $n_r \in \mathbb{N}$ est le nombre de nœuds radiaux ; donc $\ell = 0, 1, \dots, n-1$ et $m = -\ell, \dots, \ell$. Pour $E > 0$, le spectre est continu (électron non lié).

- **Dégénérescence.** E_n ne dépend ni de ℓ ni de m : $g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = n^2$ (et $2n^2$ avec le spin). L'indépendance en m vient de l'isotropie (vraie pour tout potentiel central) ; l'indépendance en ℓ est *accidentelle*, propre au potentiel en $1/r$ (symétrie dynamique liée au vecteur de Runge-Lenz) ; elle est levée dans les atomes à plusieurs électrons ($E_{2s} < E_{2p}$).
- **Où est l'électron ?** La probabilité de le détecter entre r et $r + dr$ est $dP = \rho_r(r) dr$ avec $\rho_r = r^2 |R_{n\ell}(r)|^2 = |u(r)|^2$ (figure 14). Pour 1s, ρ_r est maximale en $r = a_0$ (le rayon de Bohr n'est que le rayon *le plus probable* ; $\langle r \rangle_{1s} = 3a_0/2$) ; pour $\ell = n-1$, le maximum est en $n^2 a_0$: les orbites de Bohr ne survivent que comme maxima de probabilité. L'orbitale $n\ell$ possède $n - \ell - 1$ nœuds radiaux.

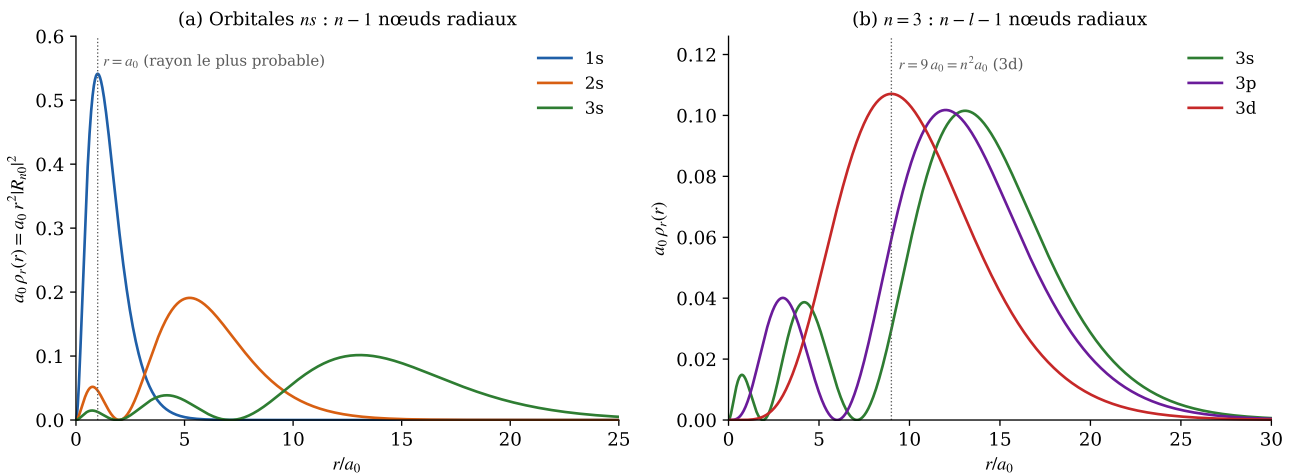


FIG. 14. Densités radiales de probabilité $a_0 \rho_r(r)$ des orbitales 1s, 2s, 3s (a) et 3s, 3p, 3d (b).

Remarque (argument semi-classique pour $\ell < n$). Classiquement, un état lié d'énergie $E < 0$ impose $E \geq \min V_{\text{eff}} = -\mu e^4 / (2(4\pi\epsilon_0)^2 L^2)$, soit $L^2 \leq \mu e^4 / (2(4\pi\epsilon_0)^2 |E|)$. En y reportant $E = E_n$ et $L^2 = \ell(\ell+1)\hbar^2$, on obtient $\ell(\ell+1) \leq n^2$, d'où $\ell \leq n-1$ (figure 13). C'est une lecture physique commode, mais pas une démonstration : la contrainte rigoureuse vient de la terminaison du polynôme de Laguerre.

Expérience — Spectre de la lampe à hydrogène

Lampe à hydrogène (ou tube de Plücker), fente, lentille, réseau de 600 traits/mm ou spectromètre à fibre. On observe les raies de Balmer ($n \rightarrow 2$) : H α 656,3 nm, H β 486,1 nm, H γ 434,0 nm, H δ 410,2 nm. Tracer $1/\lambda$ en fonction de $1/n^2$: pente $-R_H$ et ordonnée $R_H/4$ avec $R_H = E_I/(hc) = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, soit $E_I = 13,6 \text{ eV}$ à 1 % près. Le spectre de raies est la manifestation directe de la quantification par confinement coulombien (figure 15).

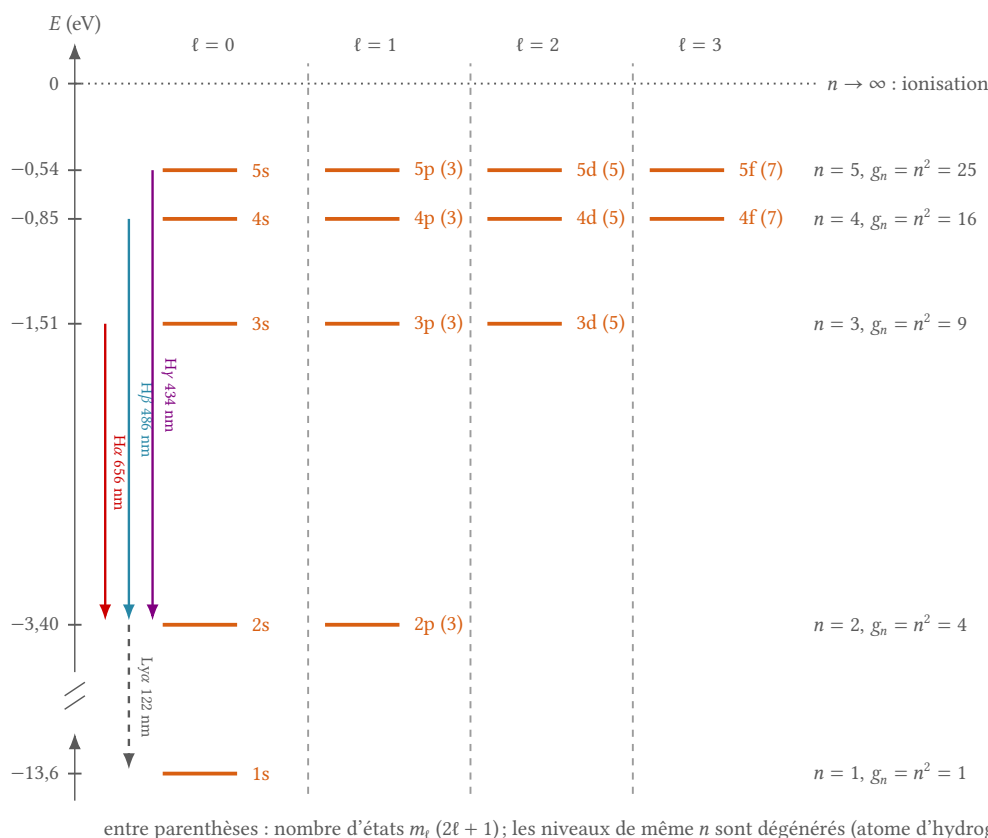


Fig. 15. Niveaux de l'atome d'hydrogène classés par ℓ (dégénérescence n^2 sans spin) et raies de Balmer observables avec la lampe à hydrogène.

Conclusion

Système	Confinement	Spectre	Signature
corde fixée	parois (classique)	$k_n = n\pi/L$	harmoniques
puits infini	parois	$E_n = n^2 E_1$	cyanines, nanostructures
puits fini	parois perméables	discret, nombre fini, puis continu	puits et boîtes quantiques
oscillateur	équilibre stable	$(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ équidistant	spectre IR, C_V , point zéro
hydrogène	attraction coulombienne	$-E_1/n^2$, dégénéré n^2	raies de Balmer

Bilan. Confiner une onde, classique ou quantique, c'est lui imposer des conditions aux limites qui ne sont compatibles qu'avec un ensemble discret de solutions. En mécanique quantique, l'onde est l'amplitude de probabilité de la particule et la quantification porte sur son énergie : spectre discret, énergie de point zéro, nœuds, pénétration dans les zones interdites. La forme du spectre dépend du potentiel (en n^2 , équidistant, en $-1/n^2$), mais son existence ne dépend que du confinement. Lorsque le confinement se relâche ou que l'énergie augmente, les niveaux se resserrent et l'on retrouve le continuum classique.

Ouvertures.

- **Confinement artificiel** : en déposant 48 atomes de fer en cercle sur une surface de cuivre, Crommie, Lutz et Eigler (1993) ont réalisé un « corral quantique » où le microscope à effet tunnel *visualise* directement les ondes stationnaires des électrons de surface, états propres d'une boîte circulaire.
- **Confinement et champ** : le champ électromagnétique dans une cavité se décompose en modes propres (confinement du champ) dont chacun est un oscillateur harmonique ; ses quanta $\hbar\omega$ sont les **photons**.

La même algèbre $\hat{a}, \hat{a}^\dagger$ décrit ainsi vibrations moléculaires, phonons et lumière (leçon sur les aspects corpusculaires du rayonnement).

- *Effet tunnel* : la pénétration dans les barrières, rencontrée avec le puits fini, permet à une particule confinée de s'échapper (radioactivité α) ou de passer d'un puits à l'autre (molécule d'ammoniac, maser).

A Questions classiques du jury

Point agrégation – Continuité de ψ et de ψ'

Pourquoi ψ est-elle continue, et pourquoi ψ' ne l'est-elle pas dans le puits infini ? En intégrant l'équation de Schrödinger sur $[x_0 - \epsilon, x_0 + \epsilon]$, $\psi'(x_0^+) - \psi'(x_0^-) = \frac{2m}{\hbar^2} \int V \psi dx \rightarrow 0$ si V est borné : ψ' est continue pour un saut fini de V . Si V est infini d'un côté, l'intégrale ne tend plus vers zéro et ψ' peut sauter ; ψ elle-même reste continue (sinon ψ'' contiendrait une dérivée de Dirac que rien ne compense).

Point agrégation – Le cas $n = 0$

Pourquoi $n = 0$ est-il exclu dans le puits infini, mais permis pour l'oscillateur ? Ce sont deux conventions de numérotation : dans le puits, n compte les demi-longueurs d'onde ($n = 0$ donne $\psi \equiv 0$) ; pour l'oscillateur, n compte les quanta d'excitation ($n = 0$ est le fondamental, non nul, ψ_0 gaussienne). Dans les deux cas, le fondamental a 0 nœud et une énergie strictement positive.

Point agrégation – Existence d'un état lié

Un puits fini peut-il n'avoir aucun état lié ? Pas à une dimension (ni à deux) : le cercle de rayon $R > 0$ coupe toujours la première branche $\xi \tan \xi$. À trois dimensions, l'équation radiale pour $\ell = 0$ avec $u(0) = 0$ est celle des états *impairs* du puits 1D : pour un puits sphérique de rayon r_0 (puits 1D équivalent de largeur $a = 2r_0$), il faut $R = r_0 \sqrt{2\mu V_0/\hbar^2} > \pi/2$, soit $V_0 r_0^2 > \pi^2 \hbar^2/(8\mu)$. C'est le cas, de justesse, du deutéron ($r_0 \approx 2$ fm, $V_0 \approx 35$ MeV, masse réduite $\mu \approx m_p/2$: $V_0 r_0^2 \approx 140$ MeV·fm² contre $\pi^2 \hbar^2/(8\mu) \approx 100$ MeV·fm²), qui n'a qu'un seul état lié, très peu lié (2,2 MeV).

Point agrégation – Mesurer l'énergie de point zéro

L'énergie de point zéro est-elle mesurable, puisqu'on ne mesure que des différences d'énergie ? Oui, dès que l'on compare des systèmes de ω différents : effet isotopique sur les énergies de dissociation (HCl/DCl), non-solidification de l'hélium, et, pour le champ électromagnétique, effet Casimir et déplacement de Lamb.

Point agrégation – Comprimer le puits

Que se passe-t-il si l'on rapproche brusquement ou lentement les parois d'un puits infini ? Lentement (adiabatiquement) : la particule reste dans l'état n , dont l'énergie croît comme $1/L^2$; la force exercée sur la paroi $-dE_n/dL = 2E_n/L$ est l'analogue de la pression d'un gaz quantique (pression de dégénérescence). Brusquement : la fonction d'onde n'a pas le temps de changer et se projette sur les nouveaux états propres (probabilités $|\langle \psi'_n | \psi_n \rangle|^2$).

Point agrégation – Niveaux équidistants ou non

Pourquoi les niveaux de l'oscillateur sont-ils équidistants et pas ceux du puits ? L'écart entre niveaux est lié à la période classique : $E_{n+1} - E_n \approx h/T(E)$ (quantification de Bohr–Sommerfeld). Pour l'oscillateur, $T = 2\pi/\omega$ ne dépend pas de E (isochronisme) ; dans le puits, $T = 2L/v \propto E^{-1/2}$ décroît avec l'énergie, donc l'écart croît.

Point agrégation – Dégénérescence en ℓ

La dégénérescence en ℓ de l'hydrogène est-elle exacte ? Pour le hamiltonien non relativiste coulombien, oui (symétrie $SO(4)$). Elle est levée par la structure fine (corrections relativistes, couplage spin-orbite, en α^2), le déplacement de Lamb ($2s_{1/2}$ au-dessus de $2p_{1/2}$, effet d'électrodynamique quantique) et, dans les atomes polyélectroniques, par l'écrantage (niveaux $ns < np < nd$).

Point agrégation – Électrons indépendants

Comment justifier un modèle à un électron pour une molécule à N électrons (cyanines)? C'est un modèle d'électrons indépendants : on néglige la répulsion électronique, remplacée par un potentiel moyen plat, et l'on remplit les niveaux par le principe de Pauli. Il n'est quantitatif que parce que la grandeur mesurée (écart HOMO–LUMO) dépend essentiellement de L et de N ; l'ajustement de δ absorbe les effets de bord et d'interaction.

B Script de la méthode de tir

Intégration de $\psi'' = (V - E)\psi$ (unités $\hbar^2/2m = 1$) par le schéma de Numerov, pour l'oscillateur $V = X^2$ dont le fondamental est $E_0 = 1$; le script complet des figures est dans figures/tir-numerique.py.

```
1 import numpy as np
2
3 def numerov(E, V, x):
4     """Intègre psi'' = (V - E) psi depuis la gauche (psi ~ 0 en zone interdite)."""
5     h = x[1] - x[0]
6     f = 1 - h**2 * (V - E) / 12
7     psi = np.zeros_like(x)
8     psi[0], psi[1] = 0.0, 1e-6
9     for i in range(1, len(x) - 1):
10         psi[i + 1] = ((12 - 10 * f[i]) * psi[i] - f[i - 1] * psi[i - 1]) / f[i + 1]
11     return psi
12
13 x = np.linspace(-6, 6, 2401)
14 V = x**2 # oscillateur harmonique : E_n = 2n + 1
15 for E in (0.90, 1.00, 1.10): # autour du fondamental E_0 = 1
16     psi = numerov(E, V, x)
17     print(E, "psi(+6) =", psi[-1]) # diverge sauf pour E = E_0
18
19 # dichotomie sur le signe de psi(+6) pour encadrer E_0
20 Ea, Eb = 0.9, 1.1
21 for _ in range(40):
22     Em = 0.5 * (Ea + Eb)
23     if numerov(Ea, V, x)[-1] * numerov(Em, V, x)[-1] > 0:
24         Ea = Em
25     else:
26         Eb = Em
27 print("E_0 =", 0.5 * (Ea + Eb))
```

C Erreurs et imprécisions corrigées par rapport aux notes manuscrites

- Grain de poussière** (0,1 mg, 0,1 mm) : les notes donnent $E_1 = 3 \times 10^{-37}$ eV; le calcul donne $\hbar^2/(8mL^2) = 5,5 \times 10^{-53}$ J = $3,4 \times 10^{-34}$ eV (erreur d'un facteur 10^3). La conclusion (quantification imperceptible) est inchangée.
- Nucléon dans un noyau** : les notes prennent $L = 1$ fm (d'où $E_1 \approx 200$ MeV), mais le diamètre d'un noyau est de l'ordre de $2 \times 1,2 A^{1/3}$ fm ≈ 5 fm à 12 fm; avec $L = 10$ fm, $E_1 \approx 2$ MeV, ce qui est l'ordre de grandeur réel des écarts entre niveaux nucléaires.
- Modèle de Bohr** : daté de 1908 dans les notes; il est de 1913.
- Décomposition en ondes de de Broglie** : le facteur $1/i = -i$ manquait devant l'accolade ($\sin \theta = (e^{i\theta} - e^{-i\theta})/(2i)$); phase globale sans conséquence physique, mais l'égalité écrite était fausse.
- Oscillateur harmonique** : le titre « seconde quantification » est impropre pour un oscillateur unique (voir la remarque de vocabulaire); les notes omettaient aussi la borne inférieure $\langle \hat{H} \rangle \geq \hbar\omega/2$ qui justifie l'arrêt de l'échelle descendante, et le facteur X dans $\psi_1 \propto X e^{-X^2/2}$ (présent sur la diapositive).
- Diapositives 21–22** : « $L^2 \leq \dots = n\hbar^2$ » et « $\ell(\ell+1)\hbar^2 \leq n\hbar^2$ » : lire $n^2\hbar^2$ (correct dans les notes). Cet

argument semi-classique est présenté ici comme une illustration et non comme une démonstration de $\ell < n$.

7. **Problème à deux corps** : la réduction au centre de masse donne un problème à *un* corps dans un potentiel central (et non « unidimensionnel »); c'est la séparation des variables qui conduit ensuite à une équation radiale unidimensionnelle.
8. **Argument de Heisenberg** : $E_{c,\min} = \hbar^2/(8m\Delta x^2)$ est une borne d'ordre de grandeur; l'énergie exacte du puits est $4\pi^2$ fois plus grande.
9. **Script `hydrogene.py`** : la fonction radiale 3s était fausse (exponentielle $e^{-r/2a_0}$ au lieu de $e^{-r/3a_0}$ et polynôme $6-6r/a_0+r^2/a_0^2$ au lieu de $27-18r/a_0+2r^2/a_0^2$, préfacteur incorrect). Le script `figures/hydrogene-densites.py` vérifie numériquement la normalisation de chaque orbitale.
10. **Script `oscillateur.py`** : potentiel tracé x^2 au lieu de $x^2/2$ (unités incohérentes avec les niveaux), décalages des niveaux arbitraires (0,5; 4,2; 8) et facteurs d'échelle différents d'une courbe à l'autre; remplacé par `figures/oscillateur-etats.py` (fonctions d'Hermite normalisées, niveaux $n + \frac{1}{2}$).
11. **Prérequis** : l'effet tunnel, cité dans les notes et sur la version tablette, n'est pas nécessaire; la pénétration dans les barrières est introduite ici avec le puits fini.