MECANIQUE QUANTIQUE

Chapitre 2:
Equation de Schrödinger

Pr. M. ABD-LEFDIL
Université Mohammed V- Agdal
Faculté des Sciences
Département de Physique
Année universitaire 2007-2008
Filières SM-SMI 3

Rappels

•a) Hypothèse de Louis de Broglie :

$(m, \vec{v}) \rightarrow \lambda$

$$E = h\nu = \frac{hC}{\lambda} = \frac{h\omega}{2\pi} = \hbar\omega$$

$$\vec{p} = \frac{h}{\lambda}\vec{u} = \frac{h}{2\pi}\frac{2\pi}{\lambda}\vec{u} = \hbar k\,\vec{u} = \hbar\vec{k}$$

ω **est la pulsation**
$\vec{k}$ **est le vecteur d'onde**

b) Rappels sur les équations de Maxwell, l'équation d'onde, l'onde plane monochromatique. (Voir cours d'électromagnétisme)

Fonction d'onde

- Au mouvement de toute particule, on associera une fonction $\psi(\vec{r},t)$ appelée fonction d'onde.
- $\psi(\vec{r},t)$ nous donnera toutes les informations sur l'état quantique de la particule à l'instant t. c'est en quelque sorte l'ADN de la particule.

$$(\Re^3, \Re) \rightarrow C$$
$$(\vec{r}, t) \rightarrow \psi(\vec{r}, t)$$

Onde plane monochromatique

- **A une particule libre (c.a.d une particule dont le mouvement n'est pas influencée par une force extérieure). Elle aura une seule forme d'énergie à savoir l'énergie cinétique. On lui associe une onde plane monochromatique:**

$$\psi(\vec{r},t) = A \exp i(\vec{k}.\vec{r} - \omega t)$$
$$\psi(\vec{r},t) = A\left(\cos(\vec{k}.\vec{r} - \omega t) - i\sin(\vec{k}.\vec{r} - \omega t)\right)$$

A : amplitude de l'onde plane

$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{u}$: vecteur d'onde

$\vec{u}$: caractéris e la direction de propagatio n de l'onde

Equation de Schrödinger (Prix Nobel 1933)

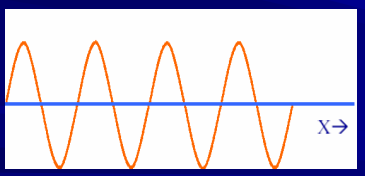
On a vu que pour une particule libre, la fonction d'onde est une onde plane monochromatique.

A une dimension, on a:

$$\psi(x,t) = A \exp\, i(kx - \omega t)$$

$$\text{Or : } k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h} = \frac{p}{\hbar}$$

$$\text{et } E = \hbar\omega \Leftrightarrow \omega = \frac{E}{\hbar}$$



La fonction d'onde devient:

$$\psi(x,t) = A\exp i(px - Et)/\hbar$$

- Dérivons la fonction ψ par rapport à x et à t, on obtient:

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{-1}{i\hbar} p\, \psi$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} E\, \psi$$

Comme $E = \frac{p^2}{2m}$

Alors:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2}$$

C'est l'équation de Schrödinger pour une particule libre à une dimension.

A 3 dimensions, l'équation de Schrödinger d'une particule libre est donnée par:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r},t)$$

Les cas intéressants en mécanique quantique sont ceux où la particule est soumise à une force (ayant une énergie potetielle V):

$$E = \frac{p^2}{2m} + V$$

A 3 dimensions, l'équation de Schrödinger que nous Postulons, est alors donnée par:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r},t) \right)\psi(\vec{r},t)$$

En 1927, l'équation fondamentale de la mécanique quantique non relativiste (équation de propagation de l'onde représentant le système quantique) fût énoncée par Schrödinger.

Cette équation de Schrödinger va nous permettre de déterminer la fonction d'onde ψ du système étudié, son évolution et son spectre d'énergie.
Notons qu'elle est très différente de l'équation d'onde ci-dessous de l'électromagnétisme:

$$\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \Delta\psi$$

Remarques

L'équation de Schrödinger obéit aux conditions suivantes:

- i) La solution de cette équation doit obéir à la loi de superposition, caractéristique des ondes en général.
  Si ψ_1 et ψ_2 sont solutions de l'équation d'onde, leur combinaison linéaire $a\psi_1 + b\psi_2$ est aussi une solution où a et b sont des constantes.
  Par conséquent, L'équation d'onde doit être linéaire et homogène.
- ii) Si l'équation est du premier ordre en $\frac{\partial}{\partial t}$, la connaissance de ψ à t = 0 suffit pour connaître ψ à un instant t ultérieur.
- iii) Les prévisions de cette équation d'onde doivent se raccorder avec celles de la mécanique classique.
  C'est ce qu'on appelle le principe de correspondance.
  Ceci suggère une certaine analogie entre cette équation et celle de la mécanique classique.

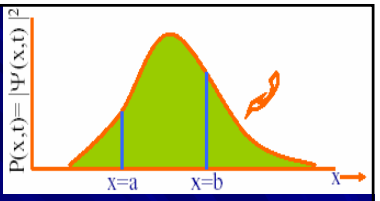
Densité de probabilité

Les propriétés essentielles des ondes de Louis de Broglie (on dit aussi les ondes de matière) s'obtiennent par analogie avec l'optique (ondes électromagnétiques).

Comme pour les photons nous admettrons que la valeur, en chaque point de l'espace, de l'intensité de l'onde (ou de la fonction d'onde) associée à la particule donne la probabilité de trouver la particule en ce point et à cet instant t.

Il s'agit d'une interprétation statistique de la fonction d'onde ψ (r,t). Par conséquent, on doit substituer à la notion de trajectoire (d'une particule en mécanique classique) la notion de probabilité de présence de la particule. Ainsi :

Probabilité pour que la particule soit dans l'intervalle [a,b] est donnée par l'aire de la courbe située entre a et b.

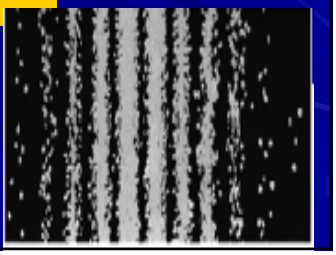


$$\int_a^b dP(x) = \int_a^b |\psi(x,t)|^2 dx$$

Il est impossible de connaître avec précision la position de la particule à un instant t. On ne peut que connaître la probabilité dP(x) pour qu'elle soit entre x et x+dx, soit:

$$dP(x) = |\psi(x,t)|^2 dx = \psi(x,t)\psi^*(x,t)\,dx$$

La distribution de l'intensité de la lumière dans un spectre de diffraction est une mesure de la probabilité pour qu'un photon frappe en un point donné.



La particule doit être quelque part sur l'axe X'OX , par conséquent:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2 dx = 1$$

ψ est donc normalisée à l'unité

On dit que Ψ est de carrée sommable (car l'intégrale est finie)

Définition de la densité de probabilité (cas unidimensionnel):

$$\frac{dP(x,t)}{dx} = |\psi(x,t)|^2 = \rho(x,t)$$

Cas d'une particule dans l'espace

On a:

$$\int dP(\vec{r},t) = \iiint_{\text{espace}} \left|\psi(\vec{r},t)\right|^2 d^3r = 1$$

Avec

$$d^3r = dxdydz = r^2 \sin\theta \, drd\theta d\varphi$$

Élément de volume

$$\frac{dP(\vec{r},t)}{d^3r} = \left|\psi(\vec{r},t)\right|^2 = \rho(\vec{r},t)$$

Densité de probabilité tridimensionnelle

Etude quantique d'une particule libre

On a:

$$\left.\begin{aligned} E &= \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ E &= h\nu = \hbar\omega \end{aligned}\right] \Leftrightarrow \omega = \omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

$\omega(k)$ est appelée relation de dispersion

Vitesse de phase v_φ

Elle est définit par $v_\varphi = \frac{\omega}{k}$. Elle représente la vitesse de propagation des plans d'ondes d'égale phase.
Rappelons qu'un plan d'onde est le plan atteint par l'onde au même instant. On a alors:

$$v_\varphi = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k}{2m}$$

- **Densité de probabilité $|\psi(r,t)|^2 = A^2 = cte$:**
  Ce qui veut dire que la position de la particule est totalement indéterminée car $|\psi|^2$ est la même partout. Par conséquent on peut conclure que l'expression de $\psi(r,t)$ d'une onde plane monochromatique n'est pas adaptée à la description d'une particule localisée dans un espace restreint.
  La probabilité totale de trouver la particule est donnée par:

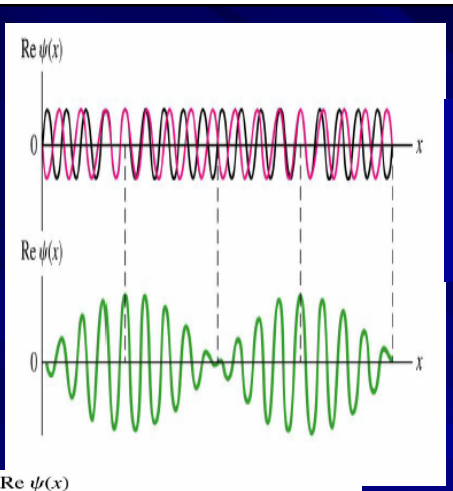
$$\int dP(\vec{r},t) = \iiint_{espace} \left|\psi(\vec{r},t)\right|^2 d^3r = \iiint_{espace} A^2 d^3r \to \infty$$

ψ n'est pas une fonction de carré sommable.

L'onde plane monochromatique est une solution mathématique de l'équation de Schrödinger d'une particule libre, mais elle ne présente pas de Signification physique..

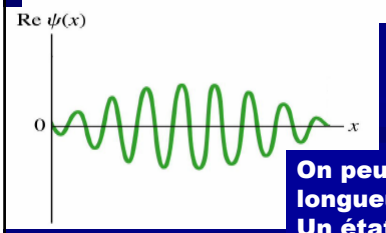
Solution de type Paquet d'ondes

Pour remédier à la situation ci-dessus, on introduira la notion de paquet d'ondes. Elle consiste à combiner plusieurs ondes planes monochromatiques de longueurs d'ondes voisines pour obtenir un paquet d'ondes auquel correspond une onde localisée.



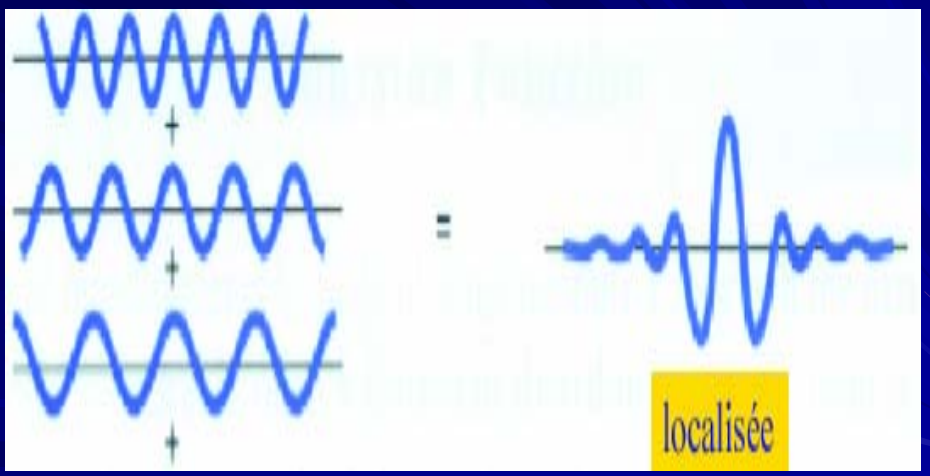
Par addition de deux ondes de longueurs d'ondes très voisines (avec des amplitudes égales), on obtient le phénomène de battements. (revoir le cours sur les oscillateurs harmoniques)

Notons qu'il y a des zones où l'amplitude est nulle



On peut continuer à ajouter d'autres ondes de longueurs d'ondes voisines jusqu'à obtenir Un état localisé

La somme de 3 ondes non localisées conduit à une résultante localisée.



Définition du paquet d'ondes:

La superposition des ondes planes de vecteurs d'ondes voisins conduit à ce qu'on appelle un paquet d'ondes dont la fonction d'onde est donnée par :

$$\psi(\vec{r},t)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\iiint_{\text{espace}} g(\vec{k})\exp(i\vec{k}.\vec{r}-\omega t)\,d^3k$$

g(k): poids statistique du paquet d'ondes, d^3k = dkx dky dkz = élément de volume dans l'espace des k.

Remarque:

On a pour t=0:

$$\psi(\vec{r},0)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\iiint_{\text{espace}} g(\vec{k})\exp i(\vec{k}.\vec{r})\,d^3k$$

$g(\vec{k})$ n'est autre que la transformée de Fourier (à 3 dimensions) de $\psi(\vec{r},0)$.

Probabilité associée à $\psi(r,0)$

On a:

$$P = \iiint_{\text{espace}} \psi(\vec{r},0)\psi^*(\vec{r},0)\, d^3r$$

Connaissant l'expression de $\psi(r,0)$, P devient:

$$P = \iiint_{\text{espace}} \left[\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \iiint_{\text{espace}} g(\vec{k}) \exp i\vec{k}.\vec{r}\, d^3k \right] \left[\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \iiint_{\text{espace}} g^*(\vec{k'}) \exp -i\vec{k'}.\vec{r}\, d^3k' \right] d^3r$$

$$P = \iiint \iiint \left\{ \iiint \left[\frac{1}{(2\pi)^3} \exp i(\vec{k} - \vec{k'}).\vec{r}\, d^3r \right] \right\} g(\vec{k})\, g^*(\vec{k'}) d^3k\, d^3k'$$

$$\text{Or} : \iiint \left[\frac{1}{(2\pi)^3} \exp i(\vec{k} - \vec{k'}).\vec{r}\, d^3r \right] = \delta(\vec{k} - \vec{k'})$$

Il reste: $P = \iiint |g(k)|^2\, d^3k$ **Égalité de Parseval**

Remarque:

Les solutions de l'équation de schrodinguer sont déterminées à un coefficient de proportionnalité près. Les fonctions d'onde sont donc définies à une constant de phase près de la forme $e^{i\alpha}$, où a est un nombre réel.

Les densités de probabilité $\psi\,\psi^*$ ne sont pas affectées non plus.

Vitesse de groupe V_g

Un paquet d'ondes présente un maximum central (qui représente l'interférence constructive des différentes ondes planes dont il est constitué). La vitesse de ce maximum est appelée vitesse de groupe V_g

Elle est définie par :

$$V_g = \left.\frac{d\omega}{dk}\right)_{k=k_0}$$

En d'autres termes, Vg représente la vitesse du barycentre du paquet d'ondes

Exemples :

i- Cas d'une onde lumineuse dans le vide: $V_g=V_f=C$

ii- Cas d'un électron libre non relativiste: $V_g=2V_\phi$

Exemples :

i- Cas d'une onde lumineuse dans le vide: $v_g = v_\varphi$

ii- Cas d'un électron libre non relativiste: $v_g = 2v_\varphi$

En effet:

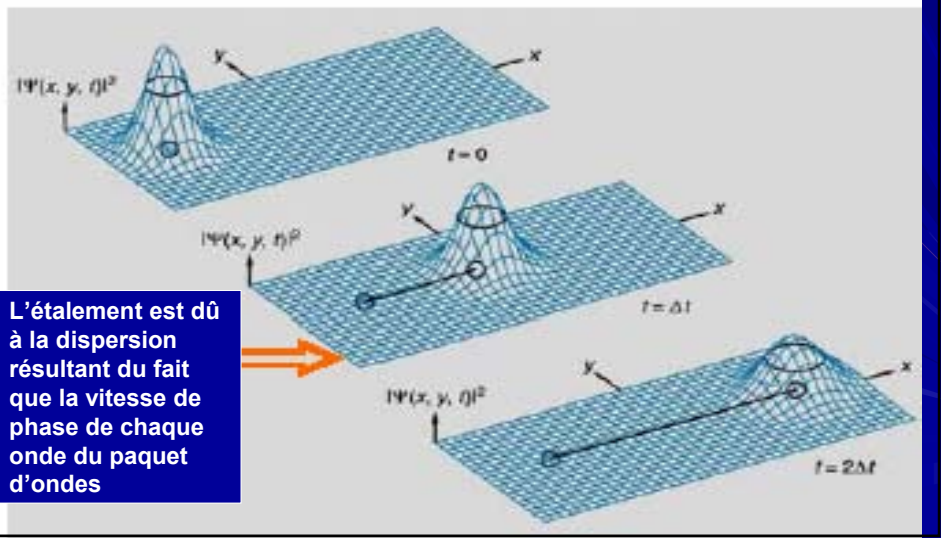
$$\left.\begin{array}{l} v_g = \dfrac{d\omega}{dk} = \dfrac{dE}{dp} \\ E = \dfrac{p^2}{2m} \end{array}\right\} \Leftrightarrow v_g = \frac{p}{m} = 2V_\varphi$$

Comme mécanique classique

iii- En mécanique relativiste on a: $E^2 = p^2C^2 + m^2C^4$

D'où $v_g = \dfrac{pC^2}{E}$

Evolution de la densité de probabilité en fonction du temps



L'étalement est dû à la dispersion résultant du fait que la vitesse de phase de chaque onde du paquet d'ondes

Principe d'incertitude d'Heisenberg

On a vu que:

$$\psi(\vec{r},0) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \iiint_{\text{espace}} g(\vec{k}) \exp i(\vec{k}.\vec{r})\, d^3k$$

A une dimension:

$$\psi(x,0) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(k) \exp(ikx)\, dk \qquad (1)$$

$$g(k) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x,0) \exp -(ikx)\, dx \qquad (2)$$

On montre que les relations (1) et (2) sont aussi valables pour une particule non libre.

Pour décrire une particule de vitesse approximative fixe v_0, on choisira le poids statistique g(k) nul partout sauf pour des valeurs voisines de k_0 avec:

$$k_0 = \frac{mv_0}{\hbar}$$

Ensuite, on établira à partir de cet exemple le principe d'incertitude d'Heisenberg.

$$\begin{cases} g(k) = \dfrac{1}{2\Delta k} & \text{si } k_0 - \Delta k < k < k_0 + \Delta k \\ g(k) = 0 & \text{ailleurs} \end{cases}$$

D'où:

$$\psi(x,0) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k} \frac{1}{2\Delta k} \exp ikx \, dk$$

On obtient alors

$$\psi(x,0) = \frac{e^{ik_0 x}}{(2\pi)^{1/2}} \frac{\sin \Delta k\, x}{\Delta k\, x}$$

et

$$|\psi(x,0)| = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \frac{\sin \Delta k\, x}{\Delta k\, x}$$

A partir de $|\psi(x,0)|$

On voit que:

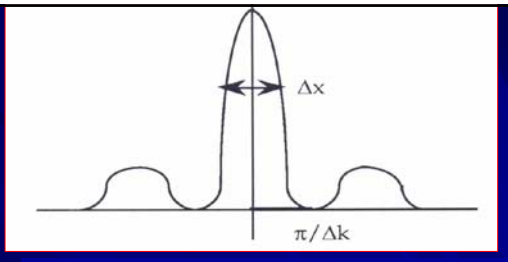
$$\Delta x \approx \frac{\pi}{\Delta k}$$

Comme

$$\Delta p \approx \hbar \Delta k$$

Alors:

$$\Delta x \, \Delta p \geq \hbar$$



Cette relation traduit le principe d'incertitude d'Heisenberg

Notons, qu'il existe d'autres formes du principe d'incertitude d'Heisenberg tel que:

$$\Delta x \, \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Ce qui nous intéresse est l'ordre de grandeur d'une part et la signification physique (donnée ci-dessous) de ce principe.

La relation d'Heisenberg est fondamentale en mécanique quantique. Elle traduit l'impossibilité de connaître avec précision simultanément la position et l'impulsion. Cette impossibilité n'est pas d'origine technique. En effet, quand on mesure la position d'une particule, on la perturbe en lui communiquant une impulsion.

Cette relation n'a pas d'équivalent en mécanique classique car $\hbar$ est très petite devant les grandeurs des objets macroscopiques.

Dans la relation d'Heisenberg, les variables x et p ont des rôles symétriques. Elles sont toutes les deux susceptibles d'être mesurées à un instant t.

Il existe une autre forme du principe d'incertitude d'Heisenberg donné par:

$$\Delta E \, \Delta t > \hbar$$

L'incertitude Δx sur la position de la particule conduit à une incertitude Δt, tel que.

$$\Delta x = v_g \Delta t$$

D'où

$$\Delta x \, \Delta p = v_g \Delta t \, \Delta p = \frac{p}{m} \Delta t \, \Delta p = \Delta\left(\frac{p^2}{2m}\right) \Delta t = \Delta E \, \Delta t$$

Cette expression de l'incertitude relie ΔE (sur la valeur de l'énergie de la particule) à un intervalle de temps Δt (caractéristique de l'évolution du système).

Notion d'opérateurs

Lorsqu'on dérive une fonction $\psi(x,t)$ par rapport au temps, on obtient une autre fonction $\varphi(x,t)$ donnée par :

$$\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \varphi(x,t)$$

Cette équation peut être interprétée comme suit :

L'opérateur $\frac{\partial}{\partial t}$ appliqué à $\psi(x,t)$ donne $\varphi(x,t)$. Il faut que φ appartienne au même espace des fonctions d'ondes ψ.

D'une manière générale,un opérateur A appliqué à ψ donnera φ: A $\psi(x,t)= \varphi(x,t)$

A est dit opérateur linéaire si :
$A(a_1\psi_1 + a_2\psi_2) = a_1(A\psi_1) + a_2(A\psi_2) = a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2$
où $(a_1,a_2) \in \Re^2$

Opération avec les opérateurs

i) Somme de deux opérateurs A,B :

$$(A+B)\psi(\vec{r},t) = Aa\psi(\vec{r},t) + B\psi(\vec{r},t) = \varphi_A(\vec{r},t) + \varphi_B(\vec{r},t)$$

ii) Multiplication d'un opérateur A par un scalaire λ :

$$A\left(\lambda\psi(\vec{r},t)\right) = \lambda\left(A\psi(\vec{r},t)\right) = \lambda\varphi_A(\vec{r},t)$$

iii) Multiplication de deux opérateurs :

et

$$(AB)\psi(\vec{r},t) = A\left(B\psi(\vec{r},t)\right) = A\varphi_B(\vec{r},t) = \varphi'(\vec{r},t)$$

$$(BA)\psi(\vec{r},t) = B\left(A\psi(\vec{r},t)\right) = B\varphi_A(\vec{r},t) = \varphi''(\vec{r},t)$$

Généralement: $\varphi'(\vec{r},t) \neq \varphi''(\vec{r},t)$

Commutateur

On définit un commutateur de deux opérateurs A,B et le note [A,B] par :

$$[A,B] = AB - BA$$

On dit que les deux opérateurs commutent si:

$$(AB)\psi(\vec{r},t) = (BA)\psi(\vec{r},t) \Leftrightarrow [A,B]\psi(\vec{r},t) = 0$$

Exemple d'opérateurs qui ne commutent pas:

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}, X\right] = 1$$

Remarque

On peut avoir aussi comme opérateur une fonction f :

$$f(\vec{r})\psi(\vec{r},t) = \varphi(\vec{r},t)$$

Exemples

- Comme opérateurs linéaires Ex.: $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$ et $\frac{\partial}{\partial t}$

- Comme produit d'opérateurs Ex.: $\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ et $\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial^2}{\partial t \partial x}$

- Opérateur formé par la somme et produit d'opérateurs :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \Delta$$

C'est l'opérateur Laplacien

- Comme fonction d'opérateur f(x). Ex.: f(x) =x

Valeur moyenne d'une grandeur physique

Soit une grandeur physique représentée par une fonction $f(\vec{r})$,soit $\psi(\vec{r},t)$ la fonction d'onde de cette particule. On définit la valeur moyenne d'une grandeur physique de f() par :

$$< f >= \frac{\iiint \psi^*(\vec{r},t)\, f(\vec{r})\, \psi(\vec{r},t)\ d^3r}{\iiint \psi^*(\vec{r},t)\, \psi(\vec{r},t)\ d^3r}$$

Si la fonction ψ est normée à l'unité:

$$< f >= \iiint \psi^*(\vec{r},t)\, f(\vec{r})\, \psi(\vec{r},t)\ d^3r$$

Ex.: La position x:

$$< x >= \iiint \psi^*(x,t)\, x\, \psi(x,t)\ dx$$

Ex.: L'impulsion p_x:

$$< p_x >= \iiint \psi^*(x,t)\, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\, \psi(x,t)\ dx$$

Théorème d'Ehrenfest

On montre que :

$$\frac{d}{dt} < x >= \frac{1}{m} < p_x >$$

$$\frac{d}{dt} < p_x >= - < \frac{\partial V}{\partial x} >= F$$

$\frac{d}{dt} < x >$ représente la vitesse moyenne de la particule classique et F la force moyenne agissant sur m à l'instant t.
Le théorème d'Ehrenseft établit donc la correspondance entre l'équation de Schrödinger et la mécanique classique pour une particule soumise à un potentiel V(x).

Courant de probabilité

On a vu que la densité de probabilité est donnée par:

$$\frac{dP(\vec{r},t)}{d^3r} = \left|\psi(\vec{r},t)\right|^2 = \rho(\vec{r},t)$$

Calculons $\frac{d\rho(\vec{r},t)}{dt}$ On obtient facilement:

$$\frac{d\rho(\vec{r},t)}{dt} = -\frac{\hbar}{i2m}\left(\psi^*\Delta\psi - \psi\Delta\psi^*\right) \Leftrightarrow$$

$$\frac{d\rho(\vec{r},t)}{dt} + \vec{\nabla}\vec{j} = 0$$

Avec

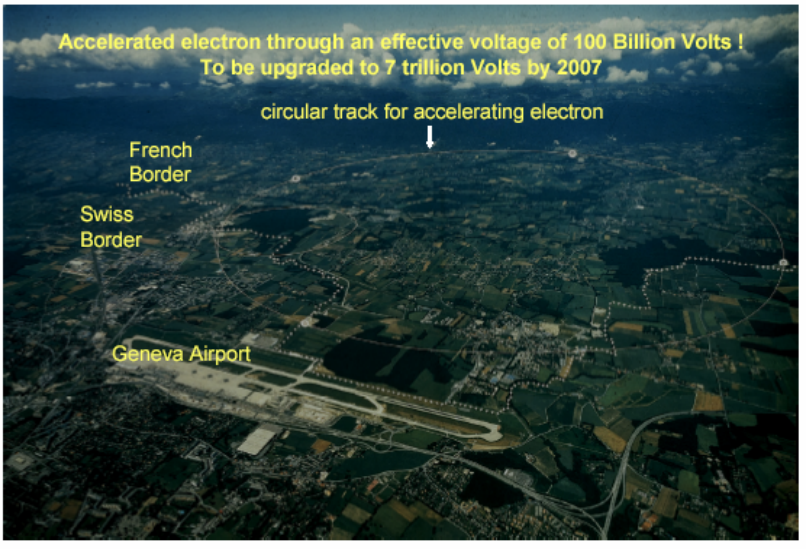
$$\vec{j} = \frac{1}{m}\mathrm{Re}\left(\psi^*\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi\right) = \mathrm{Re}\left(\psi^*\frac{\vec{p}}{m}\psi\right)$$

En plus

$$\frac{d}{dt}\iiint\rho(\vec{r},t)\,d^3r = \iiint_v\frac{d\rho(\vec{r},t)}{dt}\,d^3r = \iiint_v\vec{\nabla}.\vec{j}\,d^3r = \iint_S\vec{j}\,\vec{ds}$$

Le flux de la densité de courant de probabilité à travers la surface S représente la probabilité pour que la particule traverse cette surface par unité de temps.

Circular Particle Accelerator: LEP @ CERN, Geneve



In Tunnel 150m underground, 27km ring of Magnets Keep electron in Circular Orbit

Inside A Circular Particle Accelerator Tunnel : Monorail !