Cours 10

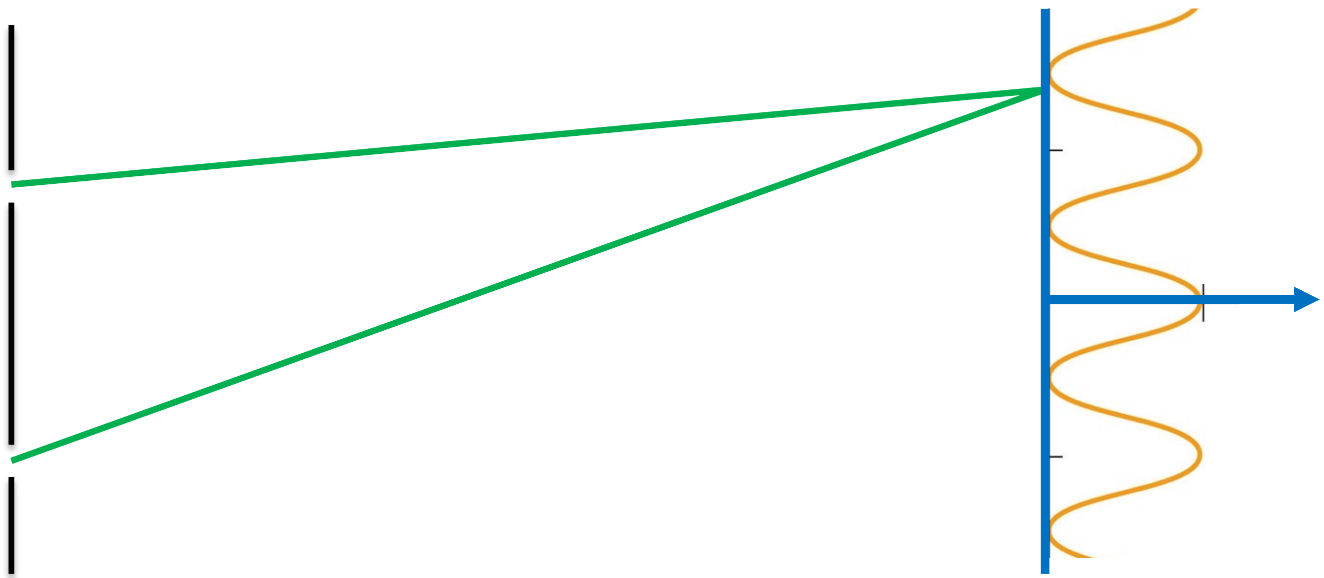
Nature ondulatoire de la matière

- Fonction d'onde
- Équation de Schrödinger
- Équation de Schrödinger indépendante du temps

Fonction d'onde

En optique | intensité I

En mécanique quantique | densité de probabilité p



satisfait une équation d'onde :

$$\vec{E}(\vec{x}, t) \longrightarrow I_{\text{instantannée}}(\vec{x}, t) \propto |\vec{E}(\vec{x}, t)|^2$$

$$\psi(\vec{x}, t) \longrightarrow p(\vec{x}, t) \propto |\psi(\vec{x}, t)|^2$$

ψ → Fonction d'onde

Interprétation de la fonction d'onde en MQ

Fonction d'onde : $\psi(\vec{x}, t)$

Densité de probabilité : $p(\vec{x}, t) = |\psi(\vec{x}, t)|^2$

Interprétation : $dP(\vec{x}, t) = p(\vec{x}, t)\, d\tau = |\psi(\vec{x}, t)|^2\, d\tau$

élément infinitésimal de probabilité de trouver la particule dans un volume $d\tau$

Normalisation : $$\iiint |\psi(\vec{x}, t)|^2\, d\tau = 1$$

La function d'onde est carré sommable.

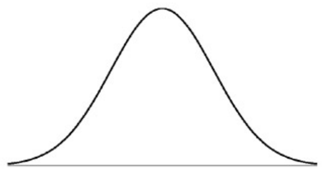
Signification : La probabilité de trouver la particule est égale à 1 si l'on considère tout l'espace

Description d’une particule en MQ

Particule en mécanique classique

- Son état est entièrement déterminé par sa position $\vec{x}\,(\,t\,)$ et sa vitesse $\vec{v}\,(\,t\,)$.
- Son évolution avec le temps, c’est-à-dire sa dynamique, est determinée par la Loi de Newton: $\vec{F} = m\,\vec{a}$

Particule en mécanique quantique



- Son état est entièrement determiné par la function d’onde $\psi(\,\vec{x}\,,\,t\,)$ Toutes les propriétés de la particule peuvent être obtenues à partir de la function d’onde.
- Pour déterminer l’évolution de $\psi(\,\vec{x}\,,\,t\,)$, il nous faut une nouvelle loi de physique. Il s’agit de l’équation de Schrödinger !

Cours 10

Nature ondulatoire de la matière

- Fonction d’onde
- Équation de Schrödinger
- Équation de Schrödinger indépendante du temps

Équation de Schrödinger (1926)

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

Vacances de Noël, 1925, Villa Frisia, Arosa

E. Schrödinger
1887 - 1961

1933

Équation de Schrödinger (1926)

- Cette équation n’est pas intuitive parce qu’elle concerne des phénomènes que nous ne rencontrons pas dans la vie de tous les jours. Elle joue un rôle déterminant dans la description du régime atomique.

- Il n’y a pas de procédure rigoureuse pour déduire cette équation. Sa validité est basée sur la comparaison entres ses prédictions et l’expérience.

- On ne sait pas comment Erwin Schrödinger a procédé pour arriver à ce résultat. Il y a néanmoins un certains nombre de conditions qu’il faut tenir en compte.

- Dans ce cours, nous allons suivre un parcours de réfléxion qui nous permet d’apprivoiser l’équation de Schrödinger et de rendre son établissement plus plausible.

Conditions à satisfaire

- L'équation doit être linéaire dans la function d'onde $\psi(\vec{x}, t)$.

  Les phénomènes de diffraction et d'interférence suivent le principe de superposition : si ψ_1 et ψ_2 sont solutions $\rightarrow$ $\psi_1 + \psi_2$ est aussi solution.

- Les coefficients apparaissant dans l'équation ne doivent dépendre que de *m*, *h*, *q* mais pas des paramètres du mouvement tells que *E* ou *p*.

  Si on pense à la célérité dans une équation d'onde, on ne voudrait pas qu'elle dépende de la fréquence ou du vecteur d'onde pour éviter des phénomènes de dispersion, qui n'ont pas lieu d'être dans une description fondamentale.

- L'équation doit être en accord avec la mécanique classique dans les régimes où elle s'applique.

  Nous imposerons ainsi les relations de de Broglie.

  Principe de correspondence.

1922

N. Bohr
1885 - 1962

Particule libre nonrelativiste (1D)

$$E^{\text{rel}} = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2} = \underbrace{mc^2}_{\text{constante}} + \frac{p^2}{2m} + \ldots$$

Donc, pour une particule libre nonrelativiste : $$E = \frac{p^2}{2m}$$

Ansatz pour la function d'onde d'une particule avec quantité de mouvement $\vec{p}$:

$$\underbrace{\psi(\vec{x}, t) = A \exp(i\vec{k}\cdot\vec{x} - i\omega t)}_{\text{onde sinusoidale progressive}} \qquad \text{où} \qquad \vec{k} = \vec{p} / \hbar$$

Hypothèse 1 : Équation d'onde

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\psi(x,t) = \gamma \frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x,t)$$

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

$$-\omega^2 \psi(x,t) = \gamma\,(-k^2)\,\psi(x,t)$$

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

$$\gamma = \frac{\omega^2}{k^2} = \frac{(\hbar\omega)^2}{(\hbar k)^2} = \frac{E^2}{p^2} = \frac{p^4}{4m^2p^2} = \frac{p^2}{4m^2}$$

- γ dépend de p qui est un paramètre du mouvement.
- L'équation est du 2ème ordre: il faut connaître la function d'onde $\psi(t = 0)$ et sa dérivée par rapport au temps $\partial\psi/\partial t\ (t = 0)$ pour déterminer l'évolution.

Hypothèse 2 : Équation du 1er ordre

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\psi(x,t) = \gamma'\frac{\partial^2}{\partial x^2}\,\psi(x,t)$$

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

$$-\,i\omega\,\psi(x,t) = \gamma'(-k^2)\,\psi(x,t)$$

$$\gamma' = \frac{i\omega}{k^2} = \frac{i\hbar(\hbar\omega)}{(\hbar k)^2} = \frac{i\hbar E}{p^2} = \frac{i\hbar}{2m}$$

γ' ne dépend pas des paramètres du mouvement.

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

Si $\psi(t=0)$ est connue

$\rightarrow$ $\psi(t)$ est complètement determinée.

Extension au cas d'un potentiel constant

Cas de potentiel constant : $V(\vec{x}) = V_0$

L'énergie change par une constante : $E = \dfrac{p^2}{2m} + V_0$

Un potentiel constant ne change pas la physique :

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

Comment tenir compte de V_0 dans l'équation de Schrödinger ?

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \quad \ldots ? \ldots.$$

$$(\hbar\omega)\, \psi = \frac{(\hbar k)^2}{2m}\, \psi + \quad \ldots ? \ldots.$$

Extension au cas d'un potentiel constant (cont)

$$(\hbar\omega)\,\psi = \frac{(\hbar k)^2}{2m}\,\psi + \;\ldots ?\ldots$$

Relations de de Broglie

$$E\,\psi = \frac{p^2}{2m}\,\psi + V_0\,\psi$$

$$E = \frac{p^2}{2m} + V_0$$

Équation de Schrödinger dans un potentiel constant V_0 :

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + V_0\,\psi}$$

Généralisation…

Cas de potentiel constant : $V(x) = V_0$ (1D)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V_0\,\psi$$

Cas de potentiel : $V(x)$ (1D)

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

Cas de potentiel : $V(\vec{x}, t)$ (3D)

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

Équation de Schrödinger

L'opérateur Hamiltonien

Université de Vienne

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

Hamiltonien $\hat{\mathrm{H}}$: $$\hat{\mathrm{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$$

Équation de Schrödinger : $$i\hbar\,\partial_t\,\psi = \hat{\mathrm{H}}\,\psi$$

Opérateurs en mécanique quantique

En mécanique quantique, les quantités physiques sont exprimées par des opérateurs agissant sur la function d'onde.

Opérateur énergie (Hamiltonien) $\hat{\mathrm{H}}$: $$\hat{\mathrm{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$$

Opérateur énergie cinétique E_{cin} : $$E_{cin} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

Opérateur énergie potentielle E_{pot} : $$E_{pot} = V$$

Opérateur quantité de mouvement p_x : $$p_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$

Opérateur quantité de mouvement $\vec{p}$: $$\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$$

Cours 10

Nature ondulatoire de la matière

- Fonction d’onde
- Équation de Schrödinger
- Équation de Schrödinger indépendante du temps

Potentiel indépendant du temps

Lorsque le potentiel ne dépend pas explicitement du temps, nous sommes confrontés à un cas plus simple à résoudre :

$$V(\vec{x}, \cancel{t})$$

Dans ce cas, le problème devient séparable dans le temps et les coordonnées spatiales et il est possible de trouver une solution de la forme suivante dans laquelle la dépendence du temps et de l'espace sont factorisées :

$$\psi(\vec{x}, t) = \phi(\vec{x}) \cdot \chi(t)$$

Calculs…

Point de départ, l'équation de Schrödinger:

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

On y remplace $\psi(\vec{x}, t) = \phi(\vec{x}) \cdot \chi(t)$

$$i\hbar\, \phi(\vec{x}) \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(\vec{x}) + V(\vec{x})\,\phi(\vec{x}) \right] \chi(t)$$

On divise par $\phi(\vec{x}) \cdot \chi(t)$

$$\frac{i\hbar}{\chi(t)} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = \frac{1}{\phi(\vec{x})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(\vec{x}) + V(\vec{x})\,\phi(\vec{x}) \right]$$

partie de l'équation qui varie avec le temps *t*

partie de l'équation qui varie avec la position $\vec{x}$

Chaque partie doit être égale à une même constante, qu'on appelle *E*.

Le problème se sépare en deux équations

équation qui donne la
dépendence du temps *t*

$$\frac{i\hbar}{\chi(t)}\frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = E$$

$$\chi(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

équation qui donne la
dépendence de la position $\vec{x}$

$$\frac{1}{\phi(\vec{x})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\vec{x}) + V(\vec{x})\,\phi(\vec{x})\right] = E$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\vec{x}) + V(\vec{x})\,\phi(\vec{x}) = E\,\phi(\vec{x})$$

équation homogène :
éq. de Schrödinger indép. du temps

$$\boxed{\psi(\vec{x},t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\,\phi(\vec{x})}$$

est alors solution de l'équation de Schrödinger

Problème aux valeurs propres

Équation de Schrödinger indépendente du temps :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\vec{x}) + V(\vec{x})\,\phi(\vec{x}) = E\,\phi(\vec{x})$$

En utilisant l'expression pour l'Hamiltonien $\hat{\mathrm{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$

$$\hat{\mathrm{H}}\,\phi(\vec{x}) = E\,\phi(\vec{x})$$

Le problème est ainsi formulé en termes d'un problème aux valeurs propres.
Il s'agit de trouver les fonctions d'onde $\phi(\vec{x})$ qui sont fonctions propres correspondant à une valeur propre *E.*

États propres

$\hat{H}\ \phi_n = E_n\ \phi_n$

en supposant que le nombre de solutions soit dénombrable par *n*

Évolution temporelle d'un état propre

ϕ_n est un état propre $\rightarrow$

$$\psi_n(\vec{x}, t) = \underbrace{e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}}_{\text{phase}}\ \phi_n(\vec{x})$$

Densité de probabilité d'un état propre

$$\rho_n(\vec{x}, t) = |\psi_n(\vec{x}, t)|^2 = |\phi_n(\vec{x})|^2$$

état stationnaire

Normalisation d'un état propre

$$\iiint d\tau\ |\psi_n(\vec{x}, t)|^2 = \iiint d\tau\ |\phi_n(\vec{x})|^2 = 1$$

ϕ_n carré sommable

Exemple d'état propre

Pour une particule libre :

$$\phi(\vec{x}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \qquad\qquad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

Cette function d'onde est une function propre de l'Hamiltonien :

$$\hat{H}\,\phi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\,\phi(x) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\,\phi(x)$$

Valeur propre de l'Hamiltonien (énergie) :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Solution générale

$$\psi(\vec{x}, t) = \sum_n A_n \, e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \, \phi_n(\vec{x})$$

Fonction d'onde du système à $t = 0$

$$\psi(\vec{x}, t = 0) = \sum_n A_n \, \phi_n(\vec{x})$$

Continuité des solutions

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\vec{x}) + V(\vec{x})\,\phi(\vec{x}) = E\,\phi(\vec{x})$$

En principe, les solutions ont toutes les dérivées continues.

En pratique, on recherche des solutions avec :

- la function ϕ continue et
- sa dérivée première $\partial\phi/\partial x$ continue

De cette manière la dérivée deuxième admet au plus une discontinuité finie.

Ainsi, on considère “reguliers” les potentiels qui admettent cette même condition :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\vec{x}) = (E - V)\,\phi(\vec{x})$$

Cours 10

Nature ondulatoire de la matière

- Fonction d'onde
- Équation de Schrödinger
- Équation de Schrödinger indépendante du temps