

Chapitre 1

La fonction d'onde et l'équation de Schrödinger

1.1 Introduction

En physique classique, une particule est décrite par sa position $\mathbf{r}(t)$. L'évolution de sa position (la trajectoire de la particule) est donnée par l'équation de Newton

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$$

En physique quantique, en vertu de la dualité onde-corpuscule, la particule est maintenant décrite par une fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}, t)$ dont nous décrirons la signification et l'équation qui donne son évolution (l'équation de Schrödinger).

1.2 Interprétation de la fonction d'onde

Nous associons maintenant à une particule une quantité Ψ que nous appelons fonction d'onde. Ψ est un champ scalaire dépendant du temps :

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}, t)$$

Cette notion de fonction d'onde est à rapprocher des observations expérimentales qui nous ont montré la dualité onde-corpuscule. Une particule a aussi un aspect ondulatoire.

Comme pour les phénomènes ondulatoires, $\Psi(\mathbf{r}, t)$ est en général une fonction complexe.

$$\Psi(\mathbf{r}, t) \in \mathbb{C}$$

Que représente Ψ ? Nous donnons ici l'interprétation de Born. Cette interprétation relie la quantité

$$\|\Psi(\mathbf{r})\|^2 = \Psi(\mathbf{r})\Psi^*(\mathbf{r}), \quad (\Psi^* = \text{conjugué complexe de } \Psi)$$

à la notion de **densité de probabilité** de trouver la particule en \mathbf{r} .

$$\|\Psi(\mathbf{r})\|^2 = \text{Densité de probabilité}$$

La **probabilité de trouver la particule** dans un volume $dV = d^3r$ autour de \mathbf{r} est

$$\|\Psi(\mathbf{r})\|^2 d^3r$$

Avec cette interprétation, Ψ est l'amplitude de probabilité. Ψ peut être positive, négative, ou **complexe**, car seule $\Psi\Psi^* = \|\Psi\|^2$ doit être positive.

Plus généralement, nous associons à la particule une **fonction d'onde** $\Psi(\mathbf{r}, t)$ **complexe**. $\Psi(\mathbf{r}, t)$ est l'**amplitude de probabilité** (en anglais : probability amplitude). La quantité $\|\Psi\|^2$ est la **densité de probabilité** au point \mathbf{r} (en anglais : probability density). La **probabilité** de trouver la particule ou le système dans un volume $d^3r = dV$ autour de \mathbf{r} est égale à $\|\Psi(\mathbf{r})\|^2 d^3r = \Psi(\mathbf{r})\Psi^*(\mathbf{r})d^3r$.

La dimension de la densité de probabilité $\|\Psi\|^2$ est m^{-3} :

$$\left[\|\Psi\|^2 \right] = \text{m}^{-3}$$

La connaissance de $\Psi(\mathbf{r}, t)$ permet alors (dans l'interprétation de Born) de connaître l'évolution dynamique de la probabilité de trouver la particule dans un volume d^3r autour de tout point \mathbf{r} en fonction du temps. On pourrait ainsi suivre au cours du temps le lieu de \mathbf{r} tel que

$$\|\Psi(\mathbf{r}, t)\|^2 d^3r \geq \text{une valeur donnée de la probabilité}$$

Si la probabilité est grande pour d^3r petit, on pourrait avoir une analogie avec la trajectoire au sens classique.

1.3 Equation de Schrödinger

La question qui se pose est maintenant la suivante : si on poursuit le parallèle avec le mouvement d'une particule, il faut alors trouver une équation pour décrire la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Vous pouvez par exemple vous poser la question suivante : soit un atome d'hydrogène formé d'un proton et d'un électron. La fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ permet de calculer la densité de probabilité $\|\Psi\|^2$ de trouver l'électron en un point \mathbf{r} . Mais comment trouver la fonction d'onde Ψ ?

Ce fut le mérite du physicien autrichien E. Schrödinger d'avoir posé l'équation qui donne l'évolution de $\Psi(\mathbf{r}, t)$, connue sous le nom d'**équation de Schrödinger dépendante du temps** :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.1)$$

où :

- $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05457 \cdot 10^{-34}$ Js,
- ∇^2 est le laplacien,
- m la masse de la particule,
- $V(\mathbf{r})$ l'énergie potentielle de la particule au point \mathbf{r} .

Lorsque l'on cherche une solution de Ψ qui ne dépend pas du temps (solution stationnaire), l'**équation de Schrödinger indépendante du temps** s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

où E est l'énergie de la particule.

Discussion

a) D'où vient l'équation de Schrödinger? Cette équation est **postulée** (tout comme, par exemple, l'équation de Newton). **Sa validité est prouvée par les conséquences que l'on peut en tirer.**

b) L'équation de Schrödinger est une équation au premier ordre par rapport au temps. La connaissance de $\Psi(\mathbf{r}, t = 0)$ suffit pour déterminer l'évolution de $\Psi(\mathbf{r}, t)$. En effet, dans l'approche probabiliste de Born, Ψ permet de trouver la probabilité de trouver la particule autour de \mathbf{r} en tout temps. La connaissance seule de $\Psi(\mathbf{r}, t = 0)$ doit donc suffire pour déterminer l'évolution.

c) L'équation de Schrödinger est linéaire. Si Ψ_1 et Ψ_2 en sont des solutions, alors

$$\Psi_3(\mathbf{r}, t) = \alpha\Psi_1(\mathbf{r}, t) + \beta\Psi_2(\mathbf{r}, t)$$

est aussi solution de l'équation de Schrödinger.

d) La fonction d'onde Ψ est dite **normalisée** si

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3r \Psi^* \Psi = 1$$

e) Conditions sur Ψ : la condition de normalisation précédente impose que Ψ soit de **carré sommable**. L'interprétation de Born sur $\|\Psi\|^2$ interdit que Ψ possède plusieurs valeurs pour une seule valeur de \mathbf{r} . De plus, comme l'équation de Schrödinger fait intervenir la dérivée seconde à travers le laplacien ∇^2 , Ψ et ses premières dérivées doivent être continues. Il y a donc de fortes restrictions sur la classe des fonctions Ψ .

Du point de vue mathématique, Ψ est un élément d'un espace de Hilbert. En effet, nous avons :

- la propriété de linéarité : si Ψ_1 et Ψ_2 sont des solutions de l'équation de Schrödinger à carré sommable, alors

$$\Psi = \lambda_1 \Psi_1 + \lambda_2 \Psi_2$$

avec λ_1 et λ_2 appartenant à \mathbb{C} est solution de l'équation de Schrödinger. Ψ est aussi de carré sommable :

$$\begin{aligned} \|\Psi\|^2 &= \int d^3r (\lambda_1 \Psi_1 + \lambda_2 \Psi_2)(\lambda_1 \Psi_1 + \lambda_2 \Psi_2)^* \\ &= \int d^3r [\lambda_1 \lambda_1^* \Psi_1 \Psi_1^* + \lambda_2 \lambda_2^* \Psi_2 \Psi_2^* + \lambda_1 \lambda_2^* \Psi_1 \Psi_2^* + \lambda_2 \lambda_1^* \Psi_2 \Psi_1^*] \end{aligned}$$

Les fonctions Ψ_1 et Ψ_2 étant de carré sommable, les 4 termes de l'intégrale convergent.

- l'existence d'un produit scalaire entre Ψ et φ défini comme

$$\langle \Psi, \varphi \rangle = \int d^3r \Psi^* \varphi$$

Si $\langle \Psi, \varphi \rangle = 0$, Ψ et φ sont dits orthogonaux.

Le carré de la norme de Ψ est

$$\|\Psi\|^2 = \langle \Psi, \Psi \rangle \geq 0$$

Le produit scalaire satisfait la propriété

$$\langle \Psi, \varphi \rangle = \langle \varphi, \Psi \rangle^*$$

Il est linéaire par rapport à φ :

$$\begin{aligned} \langle \Psi, \lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2 \rangle &= \lambda_1 \int \Psi^* \varphi_1 d^3r + \lambda_2 \int \Psi^* \varphi_2 d^3r \\ &= \lambda_1 \langle \Psi, \varphi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \Psi, \varphi_2 \rangle \end{aligned}$$

De même :

$$\begin{aligned} \langle \lambda_1 \Psi_1 + \lambda_2 \Psi_2, \varphi \rangle &= \lambda_1^* \int \Psi_1^* \varphi d^3r + \lambda_2^* \int \Psi_2^* \varphi d^3r \\ &= \lambda_1^* \langle \Psi_1, \varphi \rangle + \lambda_2^* \langle \Psi_2, \varphi \rangle \end{aligned}$$

Finalement, le produit scalaire satisfait l'inégalité de Schwarz :

$$\|\langle \Psi, \varphi \rangle\| \leq \sqrt{\langle \Psi, \Psi \rangle \langle \varphi, \varphi \rangle}$$

1.4 Exemples de calcul de Ψ à une dimension

Les cas les plus simples sont ceux obtenus à une dimension. L'équation de Schrödinger stationnaire à une dimension s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi \quad (1.3)$$

1.4.1 Cas où $V(x) = 0$

L'équation de Schrödinger stationnaire à une dimension devient

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

La solution générale est

$$\Psi = A \exp\{ikx\} + B \exp\{-ikx\}$$

avec $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, et A et B des constantes.

Pour vérifier que Ψ est une solution, il suffit de la remplacer dans l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 [A \exp\{ikx\} + B \exp\{-ikx\}] = E\Psi$$

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

Donnons maintenant l'interprétation de Born de $\Psi(x)$. Prenons $B = 0$:

$$\Psi(x) = A \exp\{ikx\}$$

La densité de probabilité est

$$\|\Psi(x)\|^2 = \Psi\Psi^* = \|A\|^2$$

La densité de probabilité est une constante indépendante de la position. Notez que nous avons ici un problème : la normalisation de $\Psi(x)$ demande que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \|\Psi\|^2 dx = 1$$

Mais comme $\|\Psi\|^2$ vaut $\|A\|^2$, il y a ici un problème mathématique, car l'intégrale diverge !

Quelle est l'interprétation physique du résultat quantique ? Nous décrivons la particule de masse m par la fonction d'onde $\Psi(x) = A \exp\{ikx\}$. Selon la relation de de Broglie, l'impulsion p de la particule est

$$p = \hbar k$$

En mécanique non quantique, l'énergie mécanique, en l'absence d'énergie potentielle $V(x)$, est donc :

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

C'est le résultat que nous avons obtenu de l'équation de Schrödinger.

La théorie quantique nous donne un autre résultat très surprenant. Alors que l'impulsion p est exactement définie ($p = \hbar k$), la densité de probabilité $\|\Psi\|^2$ est constante, quel que soit x . **Nous ne savons pas où se trouve la particule, alors que nous avons une définition exacte de son impulsion !** Nous reviendrons sur ce résultat connu sous le nom de **principe d'incertitude de Heisenberg**.

Notez que nous avons fait la discussion avec $\Psi = A \exp\{ikx\}$, c'est-à-dire avec $k > 0$. Les résultats sont également valables si on considère $\Psi = B \exp\{-ikx\}$. Le vecteur d'onde k est négatif et tous les autres résultats sont également valables.

Cas où $\Psi(x) = \exp\{ikx\} + \exp\{-ikx\}$

C'est le cas $A = B = 1$.

$$\Psi(x) = \exp\{ikx\} + \exp\{-ikx\} = 2 \cos(kx)$$

La densité de probabilité $\|\Psi\|^2$ vaut donc

$$\|\Psi\|^2 = 4 \cos^2(kx)$$

La densité de probabilité est maximale en $kx = n\pi$, n entier, et nulle en $kx = (n + \frac{1}{2})\pi$. La particule est localisée aux maxima $kx = n\pi$.

La fonction d'onde choisie est la superposition de deux ondes avec la même amplitude, l'une avec un vecteur d'onde $+k$ et l'autre avec le vecteur d'onde $-k$. Au vecteur $+k$ correspond l'impulsion $p_1 = \hbar k$ et à l'autre l'impulsion $p_2 = -\hbar k$. Que nous donne la mesure de l'impulsion de la particule ?

La physique quantique nous dicte que :

- si nous faisons une seule mesure, la valeur de l'impulsion mesurée sera soit $p_1 = \hbar k$, soit $p_2 = -\hbar k$,
- si nous faisons plusieurs mesures, il y aura statistiquement 50% de chance que ce soit p_1 et 50% que ce soit p_2 . Le fait qu'il y ait une probabilité de 50% est lié au fait que les amplitudes des ondes $\exp\{ikx\}$ et $\exp\{-ikx\}$ sont égales.

Nous reviendrons à ce problème plus tard, lorsque nous traiterons le cas général où la fonction d'onde est une superposition linéaire de fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger.

Notons ici un autre fait important. Si $\Psi = \exp\{ikx\} + \exp\{-ikx\}$, la particule est "mieux" localisée que dans le cas $\Psi = \exp\{ikx\}$. La densité de probabilité est maintenant

maximale lorsque $kx = n\pi$. Par contre, il y a une incertitude sur la valeur de l'impulsion. On retrouve une relation entre la localisation de la particule et l'incertitude sur la mesure de son impulsion, c'est-à-dire la **relation d'incertitude de Heisenberg**, que nous discuterons plus tard.

1.4.2 Particule dans un puits de potentiel

Considérons un puits de potentiel $V(x)$ décrit sur la figure 2.1.

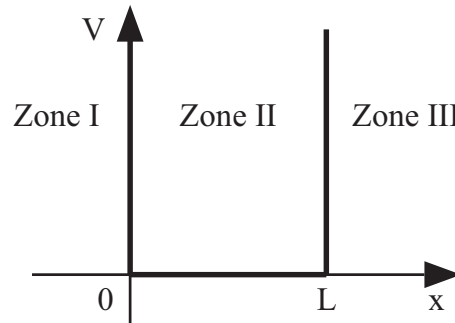


FIG. 1.1 – Puits de potentiel

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq L \\ +\infty, & x < 0 \text{ et } x > L \end{cases}$$

L'équation de Schrödinger stationnaire est

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V\Psi = E\Psi$$

Il faut résoudre l'équation de Schrödinger dans les trois zones.

Dans la zone II, $V(x) = 0$ et l'équation de Schrödinger devient

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

La solution, exprimée avec les fonctions cosinus et sinus, est

$$\Psi = C \sin(kx) + D \cos(kx) \quad \text{dans la zone II}$$

et l'énergie qui lui correspond est

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

Dans les zones I et III, le potentiel V est infini. D'une manière intuitive, en regardant la forme de l'équation de Schrödinger, si V est infini, Ψ doit être nul.

$$\Psi(x) = 0 \quad \text{dans les zones I et III}$$

A ce stade, nous avons donc

$$\Psi(x) = \begin{cases} 0, & \text{pour } x < 0 \\ C \sin(kx) + D \cos(kx), & \text{pour } 0 \leq x \leq L \\ 0, & \text{pour } x > L \end{cases}$$

Nous avons mentionné que la fonction $\Psi(x)$ est une fonction continue. La condition de continuité en $x = 0$ implique que D vaut 0. La condition de continuité en $x = L$ implique que

$$kL = n\pi \Leftrightarrow k = \frac{n\pi}{L}$$

Le vecteur k ne peut prendre que des **valeurs discrètes** $n\pi/L$. L'impulsion correspondante p vaut

$$p = p_n = \hbar k = \frac{\hbar n\pi}{L}$$

On dit alors que k et p sont **quantifiés**. La quantification de k implique donc aussi la quantification de l'énergie E de la particule :

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

L'énergie d'une particule dans un puits de potentiel de longueur L et de profondeur infinie consiste en des niveaux discrets ($n^2 \hbar^2 \pi^2 / 2L^2 m$). Notez que E varie comme n^2 . **L'énergie est aussi quantifiée.**

D'où viennent ces diverses quantifications ? Mathématiquement, elles viennent du fait que nous avons dû satisfaire des conditions aux limites, dans ce cas particulier la continuité de la fonction en $x = L$.

Normalisation de la fonction d'onde dans la zone II

Dans la zone II, la fonction d'onde est

$$\Psi(x) = C \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

La condition de normalisation de la fonction d'onde est

$$\int_0^L dx \|C\|^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) = 1$$

$$\|C\|^2 \frac{L}{2} = 1 \Leftrightarrow C = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

La fonction d'onde normalisée est donc

$$\Psi(x) = \begin{cases} 0, & \text{pour } x < 0 \\ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), & \text{pour } 0 \leq x \leq L \\ 0, & \text{pour } x > L \end{cases}$$

et l'énergie vaut

$$E = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2L^2 m}$$

Quelles sont les propriétés physiques associées à la fonction d'onde $\Psi(x)$ que nous venons de trouver ? Dans le cadre de la mécanique classique, l'énergie de la particule est continue depuis 0 jusqu'à ∞ . Dans le cadre de la mécanique quantique, l'énergie ne peut prendre que des valeurs discrètes. La séparation en énergie entre les niveaux $(n+1)$ et n vaut

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{(2n+1)\hbar^2 \pi^2}{2L^2 m}$$

Dans la région $0 \leq x \leq L$, Ψ est la superposition d'une onde $\exp\{\frac{in\pi x}{L}\}$ et d'une onde $\exp\{\frac{-in\pi x}{L}\}$. Une mesure unique de l'impulsion donnera soit $n\pi\hbar/L$ soit $-n\pi\hbar/L$. Statistiquement, il y aura 50% de chance de trouver $n\pi\hbar/L$ et 50% de trouver $-n\pi\hbar/L$.

La densité de probabilité $\|\Psi\|^2$ vaut

$$\|\Psi\|^2 = \begin{cases} 0, & \text{pour } x < 0 \\ \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right), & \text{pour } 0 \leq x \leq L \\ 0, & \text{pour } x > L \end{cases}$$

Pour des grandes valeurs de n (à part les oscillations), la densité de probabilité est "continue" entre 0 et L , comme dans le cas classique. **Le cas classique est obtenu pour des grands n .**

1.4.3 Effet tunnel

Considérons la distribution du potentiel décrite dans la figure 2.2.

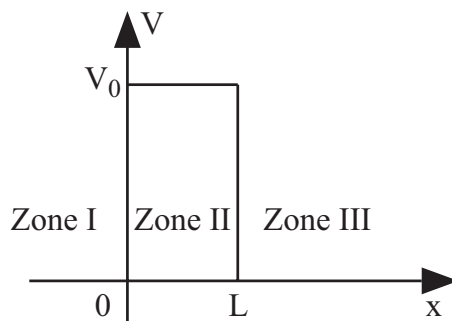


FIG. 1.2 – Effet tunnel

$$V = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V_0, & 0 \leq x \leq L \\ 0, & x > L \end{cases}$$

On considère la situation classique suivante :

- une particule arrive sur la barrière de potentiel depuis $x < 0$,
- on suppose que l'énergie E de la particule est inférieure à V_0 . En mécanique classique, la particule est réfléchiée par la barrière de potentiel.

Résolvons le problème dans le cadre de la mécanique quantique. Dans la zone I, l'équation de Schrödinger est

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

$$\Psi_I = A \exp\{ikx\} + B \exp\{-ikx\} \text{ et } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Dans la zone II, nous supposons $E < V_0$. L'équation de Schrödinger est

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V_0\Psi = E\Psi$$

La solution est :

$$\Psi_{II}(x) = C \exp\{Kx\} + D \exp\{-Kx\} \text{ avec } \hbar K = \sqrt{2m(V_0 - E)}$$

Dans la zone III, V est nul et Ψ vaut

$$\Psi_{III} = A' \exp\{ikx\} + B' \exp\{-ikx\} \text{ et } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Nous devons imposer la continuité de Ψ en $x = 0$ et $x = L$, ainsi que la continuité de $\frac{d\Psi}{dx}$ en $x = 0$ et $x = L$. Donc

$$\begin{cases} A + B = C + D \\ C \exp\{KL\} + D \exp\{-KL\} = A' \exp\{ikL\} + B' \exp\{-ikL\} \\ ikA - ikB = KC - KD \\ KC \exp\{KL\} - KD \exp\{-KL\} = ikA' \exp\{ikL\} - ikB' \exp\{-ikL\} \end{cases}$$

B' vaut 0 car dans la zone III, il n'y a pas de particule allant dans la direction négative. Il nous reste donc 5 inconnues et 4 équations. L'amplitude de A est arbitraire. On peut donc exprimer toutes les autres quantités en fonction de A . $\|A\|^2$ donne la probabilité de la particule allant de gauche à droite. $\|A'\|^2$ donne la probabilité de trouver la particule dans la zone III.

Appelons le rapport $T = \|A'\|^2 / \|A\|^2$ coefficient de transmission de la zone I à la zone III en traversant la barrière de potentiel.

$$T = \left\{ 1 + \frac{[\exp\{KL\} - \exp\{-KL\}]^2}{16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right)} \right\}^{-1}$$

Le fait que T soit non nul montre qu'il y a une probabilité non nulle que la particule traverse la barrière de potentiel et ressorte dans la zone III. C'est ce qu'on appelle **l'effet tunnel**.

Pour $KL \gg 1$, on peut faire un approximation pour T :

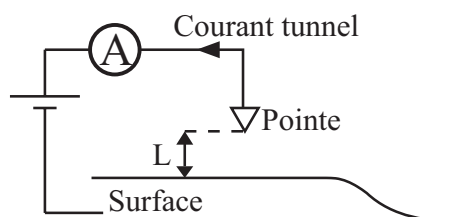
$$T = 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) \exp\{-2KL\}$$

avec $K = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$.

L'effet tunnel décroît exponentiellement avec L et $m^{1/2}$. Les particules légères comme les électrons ont une probabilité plus grande de faire un effet tunnel que les particules plus lourdes.

Application de l'effet tunnel en microscopie

Considérez un électron à la surface d'un corps. Il est retenu dans ce corps par une barrière de potentiel. Plaçons près de cette surface ($L \sim 0.5$ nm) une pointe métallique. Par effet tunnel, il existe une probabilité non nulle pour que l'électron quitte le métal. On détecte alors un courant à travers la pointe.



Dans un microscope à balayage basé sur l'effet tunnel, on essaye de garder le courant tunnel constant lorsque la pointe se promène sur la surface, en contrôlant la hauteur de la pointe. On obtient ainsi une image de la surface du métal.

1.4.4 Particule avec une énergie supérieure à la barrière de potentiel

Soit la barrière de potentiel $V(x)$ suivante :

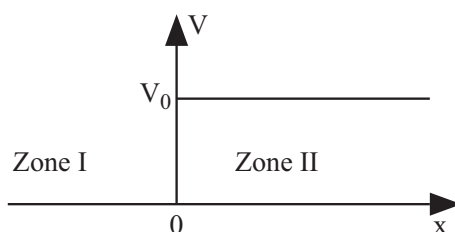


FIG. 1.3 – Barrière de potentiel

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V_0, & x > 0 \end{cases}$$

Soit une particule d'énergie cinétique, en $x < 0$, égale à $E = \frac{1}{2}mv^2 > V_0$. Du point de vue classique, la situation est simple : la particule passe par dessus la barrière en venant de $x < 0$.

Qu'en est-il du point de vue quantique ?

Dans la zone I, nous avons vu que

$$\Psi_I = A \exp\{ik_I x\} + B \exp\{-ik_I x\}$$

avec $k_I^2 = 2Em/\hbar^2$.

Notez que nous avons pris la solution générale, superposition d'une onde progressive $\exp\{ik_I x\}$ et d'une onde rétrograde $\exp\{-ik_I x\}$.

Dans la zone II, l'équation de Schrödinger est

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = (E - V_0)\Psi$$

avec $(E - V_0) > 0$. Donc

$$\Psi_{II} = C \exp\{ik_{II}x\}$$

avec $k_{II}^2 = 2m(E - V_0)/\hbar^2$. Nous prenons ici seulement l'onde progressive $\exp\{ik_{II}x\}$, car dans la zone II, la particule se propage vers les x croissants.

Les conditions imposées en $x = 0$ sont

- la continuité de $\Psi_I(x = 0) = \Psi_{II}(x = 0)$,
- la continuité de $\frac{d}{dx}\Psi_I(x = 0) = \frac{d}{dx}\Psi_{II}(x = 0)$,

soit :

$$\begin{cases} A + B = C \\ k_I(A - B) = k_{II}C \end{cases}$$

Comme dans le cas examiné pour l'effet tunnel, on note que B et C peuvent être calculés en fonction de A .

$$\begin{cases} B - C = -A \\ k_I B + k_{II}C = k_I A \end{cases}$$

Les solutions sont

$$B = \frac{k_I - k_{II}}{k_I + k_{II}} A$$

$$C = \frac{2k_I}{k_I + k_{II}} A$$

On définit le **coefficient de réflexion** R comme :

$$R = \frac{\|B\|^2}{\|A\|^2} = \frac{(k_I - k_{II})^2}{(k_I + k_{II})^2}$$

et le **coefficient de transmission**¹ T comme :

$$T = \frac{\|C\|^2}{\|A\|^2} \frac{k_{II}}{k_I} = \frac{4k_I k_{II}}{(k_I + k_{II})^2}$$

Discussion mathématique

Dans la zone I, nous avons dû prendre en compte l'onde rétrograde $B \exp\{-ikx\}$, sinon nous n'aurions pas pu satisfaire les conditions de continuité en $x = 0$ de Ψ et Ψ' .

¹Notez le facteur k_{II}/k_I dans l'expression du coefficient de transmission T .

Discussion physique

Cas classique : La particule passe par dessus la barrière de potentiel. Il n'y a rien de semblable à une réflexion.

Cas quantique : Même si $E > V_0$, une partie de l'onde incidente est réfléchi. Nous avons

$$R + T = \frac{(k_I - k_{II})^2}{(k_I + k_{II})^2} + \frac{4k_I k_{II}}{(k_I + k_{II})^2} = 1$$

1.4.5 Quelques leçons à propos des résolutions de l'équation de Schrödinger

- Nous avons, d'une manière générale, considéré la solution générale de l'équation, par exemple (cas de l'effet tunnel pour la zone II) :

$$\Psi = C \exp\{Kx\} + D \exp\{-Kx\}$$

- Nous exigeons que la fonction Ψ satisfasse les conditions générales suivantes :
 - Ψ est bornée dans le domaine considéré. Par exemple, si la zone II s'étend jusqu'à $x = \infty$, alors nous devons éliminer le terme $\exp\{+Kx\}$ car il n'est pas borné.
 - Ψ et $d\Psi/dx$ doivent être continues aux limites où V varie brusquement.
- De plus, nous devons réfléchir à la physique de ce que nous écrivons. Ainsi :
 - $\Psi = A \exp\{ikx\} \leftrightarrow$ Onde progressive (se propageant vers les $x > 0$) \leftrightarrow Particule se propageant vers $x > 0$.
 - $\Psi = B \exp\{-ikx\} \leftrightarrow$ Onde rétrograde (se propageant vers les $x < 0$) \leftrightarrow Particule se propageant vers $x < 0$.

1.5 Résolution de l'équation de Schrödinger à 2 dimensions

Prenons le cas extrêmement simple d'un potentiel V donné par

$$V = \begin{cases} 0 & \text{pour } 0 \leq x \leq L_1 \text{ et } 0 \leq y \leq L_2 \\ \infty & \text{ailleurs} \end{cases}$$

Nous définissons donc la zone I comme le rectangle délimité par $0 = (0, 0)$, $A = (L_1, 0)$, $B = (L_1, L_2)$ et $C = (0, L_2)$ et la zone II par le reste du plan (figure 2.4). Donc

$$V = \begin{cases} 0 & \text{dans la zone I} \\ \infty & \text{ailleurs} \end{cases}$$

D'une manière classique, la particule est confinée dans la zone I.

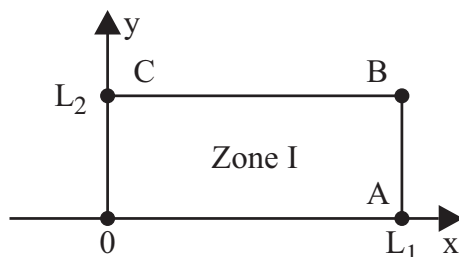


FIG. 1.4 – Potentiel rectangulaire en deux dimensions

Cas quantique

L'équation de Schrödinger est, pour la zone I :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{d^2\Psi}{dy^2} \right] = E\Psi(x, y)$$

Cette équation est résolue par la technique de la **séparation des variables**.

Posons

$$\Psi(x, y) = X(x)Y(y)$$

et insérons cet *ansatz* dans l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[Y(y) \frac{d^2 X}{dx^2} + X(x) \frac{d^2 Y}{dy^2} \right] = EX(x)Y(y)$$

Divisons par $X(x)Y(y)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} \right] = E$$

Notons que $\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2}$ (respectivement $\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2}$) ne dépend que de x (respectivement de y), alors que le membre de droite E est indépendant de x et y . Il faut donc :

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = E_x \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = E_y \\ E_x + E_y = E \end{cases}$$

Nous nous retrouvons dans le cas bien connu d'un puits de potentiel à une dimension. C'est un problème que nous avons déjà résolu :

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{L_1}} \sin\left(\frac{n_1\pi}{L_1}x\right)$$

$$Y(y) = \sqrt{\frac{2}{L_2}} \sin\left(\frac{n_2\pi}{L_2}y\right)$$

$$\Psi_I(x, y) = \sqrt{\frac{4}{L_1L_2}} \sin\left(\frac{n_1\pi}{L_1}x\right) \sin\left(\frac{n_2\pi}{L_2}y\right)$$

avec n_1 et n_2 entiers différents de 0 (pour éviter d'avoir $\Psi_I(x, y) \equiv 0$).

L'énergie E est :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{n_1\pi}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2\pi}{L_2}\right)^2 \right] = \frac{\hbar^2}{8m} \left[\left(\frac{n_1}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{L_2}\right)^2 \right]$$

$\Psi_{II}(x, y) = 0$ dans la région II.

Discussion physique

- La densité de probabilité $\|\Psi_I\|^2$ représente la densité de probabilité de trouver la particule en (x, y) .
- Si $L_1 = L_2 = L$, l'énergie E vaut

$$E = \frac{\hbar^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2)$$

On note qu'il existe divers couples (n_1, n_2) qui donnent la même valeur de E . Par exemple $n_1 = 1, n_2 = 2$ et $n_1 = 2, n_2 = 1$ donnent

$$E = \frac{\hbar^2}{8mL^2} 5$$

On dit que le niveau d'énergie correspondant est **dégénéré**. La dégénérescence est liée à la **symétrie du problème**. Dans notre cas, la symétrie est obtenue car nous avons posé $L_1 = L_2 = L$, et ceci fait que les axes x et y sont équivalents.

1.6 L'atome d'hydrogène

Que savions-nous sur l'atome d'hydrogène avant la mécanique quantique? Nous savions que :

- il y a un proton et un électron,
- entre les deux particules, beaucoup de vide!

L'atome de Bohr consiste en un électron en orbite fermée autour du proton. Le rayon de Bohr $a_0 = 5.29 \cdot 10^{-11}$ m correspondrait alors au rayon de l'orbite de l'électron.

1.6.1 Critique du modèle classique

Il y a deux types de critiques.

- a) Si l'électron tourne autour du proton, il a donc un mouvement accéléré. Selon la théorie de l'électrodynamique, on sait qu'une particule chargée accélérée émet une radiation électromagnétique, donc l'électron va émettre une radiation et perdre de l'énergie. Son orbite aura des rayons de plus en plus petits. A la fin, il va tomber sur le proton, et c'est la fin de l'atome!
- b) Ce modèle ne peut pas expliquer le fait expérimental que les atomes en général, et l'atome d'hydrogène en particulier, n'émettent des radiations que dans certaines longueurs d'ondes spécifiques.

1.6.2 Modèle quantique de l'atome d'hydrogène

Le potentiel entre le proton et l'électron est donné par le potentiel coulombien

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

où r est la distance entre le proton et l'électron.

L'équation de Schrödinger est alors

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi = E\Psi \quad (1.4)$$

Nous prenons ici $m = m_e =$ masse de l'électron. En toute rigueur², m est la masse réduite correspondant à

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p}$$

avec $m_p =$ masse du proton. Mais comme $m_p \gg m_e$, $m \approx m_e$.

Quel est le signe de E ? Le potentiel $V(r)$ est négatif. Si E est positif, E est alors plus grand que $V(r)$ et, comme dans le cas classique, l'électron n'est pas lié, mais est libre. Pour $E < 0$, l'électron est lié au proton. C'est ce cas que nous étudierons par la suite.

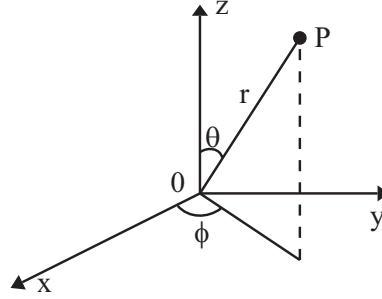
Pour résoudre ce problème, nous utiliserons les coordonnées sphériques (figure 2.5), car ce système de coordonnées reflète la géométrie du problème.

²Le problème classique est celui de deux charges. L'hamiltonien H vaut

$$H = \frac{p_{proton}^2}{2m_p} + \frac{p_{electron}^2}{2m_e} + V(\mathbf{r})$$

Le mouvement relatif est donné par

$$H_{rel} = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r})$$

FIG. 1.5 – Coordonnées sphériques (r, θ, ϕ)

Dans ce système de coordonnées, le laplacien s'écrit :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \frac{1}{r^2}$$

Nous prendrons comme origine 0 le proton. Faisons une première séparation des variables :

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

et appelons

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

de sorte que

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2$$

La séparation des variables donne :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right] Y - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} R \Lambda^2 Y + V(r) R Y = E R Y$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right] + V(r) R - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} R \frac{1}{Y} \Lambda^2 Y = E R$$

Avec $\Lambda^2 Y = -l(l+1)Y$, on a :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right] + V(r) R + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} R l(l+1) = E R$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 R r}{dr^2} + R r \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} l(l+1) \right] = E R r$$

Et en posant $u = Rr$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} l(l+1) \right] u = Eu$$

En fin de compte, nous avons :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) &= -l(l+1)Y \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] u &= Eu \end{aligned}$$

Pour calculer $Y(\theta, \phi)$, faisons la séparation des variables suivante :

$$Y(\theta, \phi) = T(\theta)P(\phi)$$

Nous avons alors

$$\frac{T}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 P}{d\phi^2} + \frac{P}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dT}{d\theta} \right) = -l(l+1)TP$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} \frac{1}{P} \frac{d^2 P}{d\phi^2} &= -m^2 \\ \frac{\sin \theta}{T} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dT}{d\theta} \right) + l(l+1) \sin^2 \theta &= m^2 \end{aligned}$$

La résolution des équations pour T et P imposeront des conditions sur m et l .

$$P(\phi) = e^{im\phi}$$

La condition de périodicité sur ϕ impose que m soit entier.

L'équation en θ est plus compliquée. Sans démonstration, nous dirons que la solution est donnée par les polynômes de Legendre, avec les conditions :

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

$$m = l, l-1, \dots, -l+1, -l$$

Nous donnons dans le tableau 2.1 les expressions explicites des $Y_{l,m}(\theta, \phi)$, appelées **harmoniques sphériques**.

l	m	$Y_{l,m}$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
1	± 1	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp\{\pm i\phi\}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta \exp\{\pm i\phi\}$
2	± 2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \exp\{\pm 2i\phi\}$

TAB. 1.1 – Premières harmoniques sphériques

L'équation en r (ou d'une manière équivalente l'équation pour $u = Rr$) admet comme solution les polynômes de Laguerre. Les solutions qui sont bornées, et donc acceptables, doivent satisfaire

$$\frac{e^2}{\hbar c} \frac{1}{4\sqrt{2\pi\epsilon_0}} \sqrt{\frac{mc^2}{-E}} = n = l + 1 + n', \quad n' = 0, 1, 2, \dots$$

N'oubliez pas que $E < 0$. L'énergie E est donc :

$$E = - \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{mc^2}{32\pi^2\epsilon_0^2(l+1+n')^2}$$

Posons $n = l + 1 + n'$, $n = 1, 2, \dots$

$$E = - \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{mc^2}{n^2 32\pi^2\epsilon_0^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

Le tableau 2.2 donne quelques solutions de la fonction $R(r)$.

n	l	$R(r)$
1	0	$\frac{2}{a_0^{3/2}} \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\}$
2	0	$\frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \rho) \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\}$
2	1	$\frac{1}{\sqrt{24}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \rho \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\}$
3	0	$\frac{1}{\sqrt{243}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} (6 - \rho + \rho^2) \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\}$
3	1	$\frac{1}{\sqrt{486}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} (4 - \rho)\rho \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\}$
3	2	$\frac{1}{\sqrt{2430}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\}$

TAB. 1.2 – Premières solutions pour $R(r)$, avec $\rho = \frac{2r}{na_0}$ et a_0 le rayon de Bohr qui vaut $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \cdot 10^{-8}$ cm.

Le livre "Atkin's Physical Chemistry" de P. Atkins et J. de Paula donne la forme de $R(r)$ (page 235) des harmoniques sphériques (page 303).

1.6.3 Discussion : les 3 nombres quantiques

La discussion sur la fonction d'onde Ψ montre qu'il existe trois nombres quantiques :

- $n = l + 1 + n'$, $n = 1, 2, \dots, \infty$
- $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$
- $m = l, l - 1, \dots, -l$

Le nombre quantique n est appelé **nombre quantique principal**. C'est lui qui détermine les niveaux d'énergie.

Le nombre quantique l est appelé nombre quantique du moment angulaire orbital, ou encore **nombre quantique azimutal**. Son interprétation physique est liée à la quantification du moment angulaire J de l'électron. Du point de vue classique,

$$J = mr^2\omega$$

pour une particule tournant à une distance r du centre (ici l'électron autour du proton) à la vitesse angulaire ω . **Le moment angulaire J est quantifié à $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ avec $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$.**

Le nombre quantique m est appelé **nombre quantique magnétique**. Il est compris entre $+l$ et $-l$. Ce nombre quantique est lié à la rotation ϕ autour de l'axe Oz. Il décrit la quantification de la composante J_z du vecteur moment angulaire \mathbf{J} . **J_z est quantifié à $m\hbar$ avec $m = l, l-1, \dots, -l$.**

1.6.4 Conséquences de la quantification : quantification de l'énergie

Rappelons que l'énergie $|E|$ vaut

$$|E| = \left(\frac{e^2}{\hbar}\right)^2 \frac{m}{32\pi^2\epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}$$

Pour $n = 1$, $|E|$ vaut

$$|E| = 13.6 \text{ eV}$$

Il existe une nomenclature. On dit qu'à chaque valeur de n correspond une couche (en anglais : shell).

n	Couche
1	K
2	L
3	M
4	N
\vdots	\vdots

TAB. 1.3 – Nomenclature des couches

Pour $n \rightarrow \infty$, $|E| \rightarrow 0$. La différence entre les niveaux d'énergie $(n+1)$ et n vaut :

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 mc^2 \left[-\frac{1}{(n+1)^2} + \frac{1}{n^2} \right] \frac{1}{32\pi^2\epsilon_0^2} \\ &= \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 mc^2 \left[\frac{-n^2 + n^2 + 2n + 1}{n^2(n+1)^2} \right] \frac{1}{32\pi^2\epsilon_0^2} \\ &= \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 mc^2 \left[\frac{2n+1}{n^2(n+1)^2} \right] \frac{1}{32\pi^2\epsilon_0^2} \end{aligned}$$

N'oublions toutefois pas que n est formé de n' et l ,

$$n = l + 1 + n'$$

et que pour une valeur de n , il peut exister plusieurs valeurs de $l = 0, 1, \dots, (n - 1)$ qui sont permises. Pour $n = 1$, nous avons seulement $l = 0$. Mais si $n = 2$, $l = 0, 1$. Et si $n = 3$, $l = 0, 1, 2$, etc.

Chaque couche (correspondant à une valeur de n) se subdivise en sous-couches caractérisée par $l = 0, \dots, n - 1$. Ces sous-couches ont également des noms (tableau 2.4).

l	Sous-couche
0	s (sharp)
1	p (profound)
2	d (diffuse)
3	f
4	g
5	h
6	i
7	k

TAB. 1.4 – Nomenclature des sous-couches

La figure 2.6 nous donne un résumé de ce qui précède.

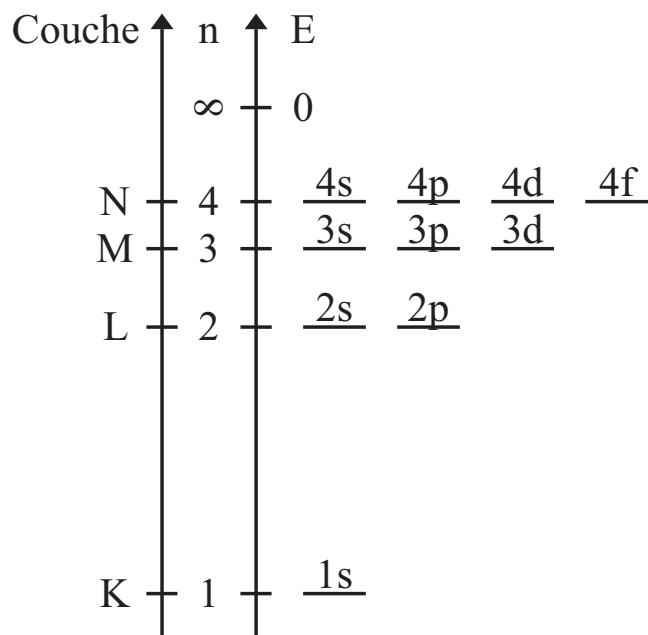


FIG. 1.6 – Premiers niveaux d'énergie

1.6.5 Comparaison avec l'expérience

Lignes d'émission

Il est bien connu que les atomes émettent des radiations électromagnétiques sous forme de lignes discrètes. Pour l'atome d'hydrogène, la formule empirique suivante a été trouvée par Rydberg :

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

où :

- $\tilde{\nu}$ est la fréquence exprimée en cm^{-1} (c'est-à-dire $\tilde{\nu} = f/c$ avec $[f] = \text{Hz}$);
- $R_H =$ constante de Rydberg $= 109\,677\text{ cm}^{-1}$;
- $n_1 = 1$ (Série de Lyman), 2 (de Balmer), 3 (de Paschen), 4 (de Brackett);
- $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$

Comment relier cette observation avec ce que nous avons calculé ? Prenons par exemple la série de Lyman, et utilisons notre diagramme d'énergie (figure 2.6). Supposons que l'électron soit dans l'état $n = 2 = n_2$. Il peut retomber sur l'état $n = 1 = n_1$ en émettant une radiation d'énergie

$$\Delta E = \frac{me^4}{\hbar^2} \frac{1}{32\pi^2\epsilon_0^2} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] = hc\tilde{\nu}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{me^4}{\hbar^2 hc} \frac{1}{32\pi^2\epsilon_0^2} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

On peut poursuivre le raisonnement en prenant pour n_1 la valeur $n_1 = n = 2$ et obtenir la série de Balmer, et ainsi de suite. La constante de Rydberg est alors

$$R_H = \frac{me^4}{\hbar^3} \frac{1}{8c\epsilon_0^2} = 109\,737\text{ cm}^{-1}$$

Cette valeur théorique pour la constante de Rydberg est en accord presque total avec la valeur expérimentale ($\Delta R_H/R_H = 5.5 \cdot 10^{-4}$). La différence vient du fait que nous avons négligé les effets relativistes.

Les figures 2.7(a) et 2.7(b) montrent les séries de Lyman et de Balmer.

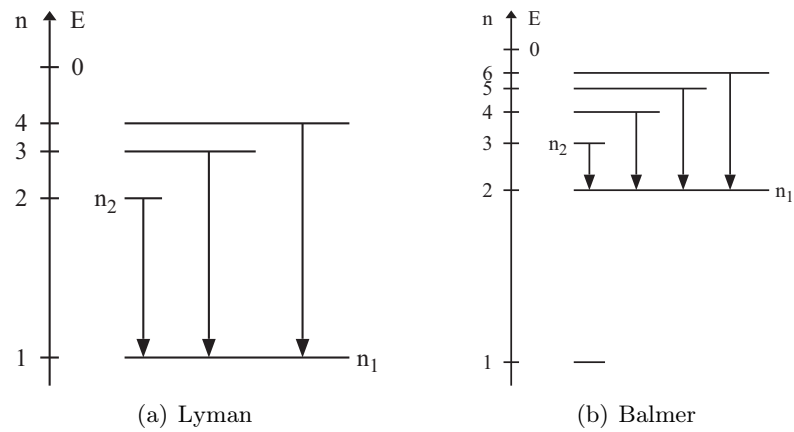


FIG. 1.7 – Séries de Lyman et de Balmer

Notez que dans ces diagrammes, nous avons seulement utilisé le nombre quantique n . Les diagrammes des niveaux d'énergie que nous avons dessinés ne font pas figurer le nombre quantique l (avec la nomenclature $1s, 2s, 3s, \dots, 2p, 3p, 4p, \dots$). En fait, tous les passages d'un niveau d'énergie avec $n_2 > n_1$ ne sont pas possibles à cause des nombres quantiques l et m . **Les règles de transition permises sont $\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$.**

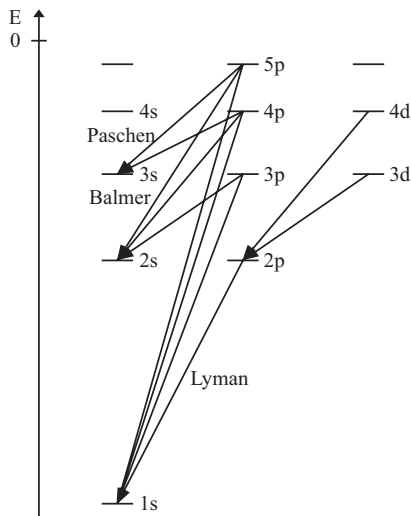


FIG. 1.8 – Exemple de transitions dans l'atome d'hydrogène

1.6.6 Expression de la fonction d'onde, orbitale

Nous avons calculé les composantes radiale R et angulaire de la fonction d'onde :

$$\Psi = R_{n,l}Y_{l,m} = \Psi_{n,l,m}$$

avec $n = 1, 2, \dots, \infty$; $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$; $m = l, l - 1, \dots, -l$.

Par exemple, $\Psi_{1,0,0}$ vaut :

$$\Psi_{1,0,0} = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{\rho}{2} \right\} \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

avec $\rho = 2r/a_0$, et $a_0 = \text{rayon de Bohr} = 5.3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$.

On appelle **orbitale** la fonction d'onde à un électron d'un atome. On parlera d'orbitale avec $n = 1, l = 0, m = 0$ lorsque l'électron est décrit par $\Psi_{1,0,0}$. Cette orbitale est aussi appelée $1s$ ($1 = n, s = l = 0$). L'orbitale $2s$ correspond à $n = 2$ et $l = 0$.

1.7 Principes fondamentaux de mécanique quantique

Jusqu'à maintenant, nous avons vu :

- la notion de fonction d'onde Ψ et son interprétation physique,
- l'équation de Schrödinger qui permet de calculer la fonction d'onde Ψ .

Rappelons que nous avons **posé** l'équation de Schrödinger. Nous allons maintenant compléter cette présentation en donnant d'autres principes de la mécanique quantique.

1.7.1 Correspondance

En mécanique classique, nous définissons la position \mathbf{r} et l'impulsion $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ d'une particule. En mécanique quantique, nous devons introduire la notion d'**opérateur** qui agit sur la fonction d'onde Ψ . On définit une correspondance entre la notion classique et l'opérateur correspondant en mécanique quantique :

Mécanique classique	Mécanique quantique
\mathbf{r}	\mathbf{r}
\mathbf{p}	$-i\hbar\nabla$
E	$i\hbar\partial/\partial t$

TAB. 1.5 – Correspondance entre mécanique classique et quantique

Comment appliquons-nous cette règle de correspondance ? Prenons par exemple l'énergie E (en mécanique classique, c'est aussi l'hamiltonien H). En mécanique classique :

$$H_{classique} = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = E$$

En mécanique quantique, H devient l'opérateur \hat{H} .

$$\hat{H}_{quantique} = \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla)^2 + V(\mathbf{r})$$

$$\hat{H}_{quantique} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

L'équation de Schrödinger est alors :

$$\boxed{\hat{H}_{quantique} \Psi = E\Psi}$$

D'une manière générale, considérons une variable dynamique $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ classique. On forme alors l'opérateur quantique qui lui correspond :

$$\hat{A} \left(x, y, z, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

On utilise aussi le nom d'**observable** pour A .

1.7.2 Valeur moyenne d'une observable

Soit une observable A à laquelle correspond l'opérateur \hat{A} . La valeur moyenne $\langle A \rangle$ de A est définie comme :

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* (\hat{A}\Psi) d^3r}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi d^3r}$$

Remarquez que $\langle A \rangle = \langle \Psi, \hat{A}\Psi \rangle / \|\Psi\|^2$ où $\langle \Psi, \hat{A}\Psi \rangle$ est le produit scalaire entre Ψ et $\hat{A}\Psi$.

En notant

$$\langle \Psi, \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi d^3r$$

$$\langle \Psi, A\Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* (\hat{A}\Psi) d^3r$$

on a :

$$\boxed{\langle A \rangle = \frac{\langle \Psi, A\Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle}}$$

Ainsi, la valeur moyenne de x est

$$\langle x \rangle = \frac{\langle \Psi, x\Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{x} \Psi d^3r}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi d^3r} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* x \Psi d^3r}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi d^3r}$$

Si A représente une quantité physique, $\langle A \rangle$ **doit être une quantité réelle** (rappelons qu'en physique, la partie imaginaire d'un nombre complexe n'a pas de signification : une quantité physique doit être réelle!).

$$\langle A \rangle \in \mathbb{R} \Leftrightarrow \langle A \rangle = \langle A \rangle^*$$

Comme $\langle \Psi, \Psi \rangle \in \mathbb{R}$, il faut donc que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi d^3r = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{A} \Psi)^* \Psi d^3r \quad \forall \Psi$$

Dans le langage des opérateurs, l'opérateur \hat{A} qui satisfait cette condition est un **opérateur hermitien**. On a donc :

$$\text{Observable } A \leftrightarrow \text{Opérateur } \hat{A} \text{ hermitien}$$

L'opérateur correspondant à x est évidemment hermitien.

$$\int \Psi^* \hat{x} \Psi d^3r = \int (\hat{x} \Psi)^* \Psi d^3r$$

$$\text{car } \int \Psi^* x \Psi d^3r = \int (x \Psi)^* \Psi d^3r.$$

Montrons que l'opérateur correspondant à p_x l'est aussi.

$$\begin{aligned} \int \Psi^* \hat{p}_x \Psi d^3r &= \int \Psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi d^3r \\ &= -i\hbar \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} d^3r \\ &= -i\hbar [\Psi^* \Psi]_{-\infty}^{\infty} + i\hbar \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi d^3r \\ &= \int \left(-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)^* \Psi d^3r \\ &= \int (\hat{p}_x \Psi)^* \Psi d^3r \end{aligned}$$

où la troisième égalité est obtenue en intégrant par parties, et la quatrième en utilisant le fait que Ψ est nulle lorsque $x \rightarrow \pm\infty$.

1.7.3 Principe d'incertitude de Heisenberg

En mécanique classique, la position $\mathbf{r} = (x, y, z)$ d'une particule ainsi que son impulsion $\mathbf{p} = m\mathbf{v} = (mv_x, mv_y, mv_z)$ sont connues exactement à n'importe quel moment. En mécanique quantique, le **principe d'incertitude de Heisenberg** nous dit :

Il est impossible de donner simultanément et avec une précision arbitraire la position et l'impulsion d'une particule.

Du point de vue quantitatif, nous avons les relations d'incertitudes de Heisenberg :

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar$$

$$\Delta y \Delta p_y \geq \frac{1}{2} \hbar$$

$$\Delta z \Delta p_z \geq \frac{1}{2} \hbar$$

avec

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$$

$$\Delta p_x = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2}$$

et ainsi de suite pour y et z .

On voit que Δx est la fluctuation statistique de la mesure de x autour de la valeur moyenne $\langle x \rangle$. Il en est de même pour Δp_x .

Selon les relations d'incertitude de Heisenberg, si $\Delta x = 0$ (mesure infiniment précise de la position), alors $\Delta p_x \rightarrow \infty$, donc une imprécision complète sur l'impulsion.

Justification (avec les mains)

Pour que la particule soit localisée, il faut que la fonction d'onde soit localisée dans l'espace. Mathématiquement, nous disons qu'elle doit être formée par une superposition d'ondes planes $\exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\}$ pour former un paquet d'onde dont l'extension spatiale est limitée.

$$\Psi(\mathbf{r}) = \int f(\mathbf{k}) \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} d^3k$$

On sait, par la théorie de la décomposition en série de Fourier, que plus $\Psi(\mathbf{r})$ est localisée en \mathbf{r} , plus il faudra de composantes de Fourier en \mathbf{k} . Comme \mathbf{p} est liée à \mathbf{k} par la relation de de Broglie ($\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$), la précision selon \mathbf{p} diminue.

Remarque

Notons que la relation d'incertitude de Heisenberg s'applique à un couple bien défini, par exemple Δx et Δp_x . Il y a donc **une restriction sur la détermination de la position selon x et sur la mesure de la composante selon x de \mathbf{p}** . Par contre, il n'y a **aucune restriction sur la détermination de la position selon x et sur la mesure de la composante selon y (ou z) de \mathbf{p}** .

Application numérique

Prenons un électron dans un atome d'hydrogène. Nous voulons déterminer sa position selon l'axe x avec une précision égale à $\Delta x = a_0/100$, où $a_0 = 5.3 \cdot 10^{-11}$ m est le rayon de Bohr.

$$\Delta x = 5.3 \cdot 10^{-13} \text{ m}$$

$$\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2\Delta x} = \frac{1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{2 \cdot 5.3 \cdot 10^{-13} \text{ m}} = 9.94 \cdot 10^{-23} \text{ kgms}^{-1}$$

Comme $m_e = 9.1 \cdot 10^{-31}$ kg, v_x est connue avec une précision

$$\Delta v_x = \frac{9.94 \cdot 10^{-23} \text{ kgms}^{-1}}{9.1 \cdot 10^{-31}} = 1.09 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

valeur à comparer à $c = 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$ = vitesse de la lumière.

Principe d'incertitude entre l'énergie et le temps

Il existe également une relation d'incertitude entre l'énergie et le temps :

$$\Delta E \Delta t \gtrsim \hbar$$

Cette relation appelle une remarque. La relation liant Δx et Δp_x relie les mesures de x et p_x au même temps t . Dans la relation $\Delta E \Delta t$, le temps joue un rôle différent que E . L'énergie est une variable dynamique du système, alors que le temps est un paramètre.

La relation $\Delta E \Delta t \gtrsim \hbar$ relie donc le changement ΔE pendant le temps Δt caractéristique du taux de variation des quantités dynamiques du système.

Cette relation est importante dans l'interprétation des temps de vie des particules. En effet, prenons la mesure de l'énergie correspondant à la création d'une particule. Cette mesure donne une valeur E_0 avec une variation ΔE . La relation d'incertitude $\Delta E \Delta t$ permet alors de prédire que le temps de vie τ de la particule est de l'ordre de

$$\tau \approx \Delta t \approx \frac{\hbar}{\Delta E}$$

Digression mathématique et généralisation de la relation d'incertitude

A x (position selon x) correspond l'opérateur $\hat{x} = x$. A p_x (composante de \mathbf{p} selon x) correspond l'opérateur $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$.

Calculons l'effet de $\hat{x}\hat{p}_x$ (ou $\hat{x} \circ \hat{p}_x$ comme vous avez l'habitude de le noter) sur Ψ :

$$(\hat{x} \circ \hat{p}_x)\Psi = x \left[(-i\hbar) \frac{\partial}{\partial x} \Psi \right]$$

Calculons maintenant l'effet de $\hat{p}_x \circ \hat{x}$ sur Ψ (ou $\hat{p}_x \hat{x}$ sur Ψ)

$$\hat{p}_x [\hat{x}\Psi] = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} [x\Psi] = -i\hbar\Psi - i\hbar x \frac{\partial}{\partial x} \Psi$$

Donc $(\hat{x} \circ \hat{p}_x)$ et $(\hat{p}_x \circ \hat{x})$ ne commutent pas.

On définit le **commutateur** de \hat{x} et \hat{p}_x comme l'opérateur

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}$$

On voit que le commutateur $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ agissant sur Ψ donne

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] \Psi = \hat{x}(\hat{p}_x\Psi) - \hat{p}_x(\hat{x}\Psi) = i\hbar\Psi$$

Donc

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$$

Par contre, vous vérifierez facilement que les commutateurs suivants sont nuls :

$$[\hat{x}, \hat{p}_y] = [\hat{x}, \hat{p}_z] = 0$$

Nous avons donc

$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$ $[\hat{x}, \hat{p}_y] = 0$ $[\hat{x}, \hat{p}_z] = 0$

On dit que :

- les opérateurs \hat{x} et \hat{p}_x ne commutent pas,
- les opérateurs \hat{x} et \hat{p}_y (et \hat{x} et \hat{p}_z) commutent,
- la valeur $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ vaut le double du minimum de $\Delta x \Delta p_x$.

On définit deux observables A et B comme complémentaires si leur commutateur $[\hat{A}, \hat{B}]$ n'est pas nul. Dans ce cas, la relation d'incertitude de Heisenberg est applicable à ce couple selon :

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left\| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right\|$$

Reprenons le cas de x et p_x :

$$\hat{x} = x, \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$$

$$\langle [\hat{x}, \hat{p}_x] \rangle = \frac{\int \Psi^* i\hbar \Psi d^3r}{\int \Psi^* \Psi d^3r} = i\hbar$$

Donc

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \left\| \langle [\hat{x}, \hat{p}_x] \rangle \right\| = \frac{\hbar}{2}$$