2 La mécanique ondulatoire

Louis de Broglie avait introduit l'idée du comportement ondulatoire de la matière. Il avait associé à une particule libre une longueur d'onde et une

fréquence données par

 $\gamma = \frac{h}{h}, \qquad \qquad \nu = \frac{E}{h}, \qquad \qquad \gamma = \frac{h}{h}$

Cette idée avait reçu plusieurs confirmations expérimentales très claires, notamment avec les expériences de diffraction d'électrons par des reseaux cristallins. Il reste cependant à répondre à deux questions fondamentales :

Comment détermine-t-on la forme de cette onde dans le cas le plus général?

— Quelle est l'interprétation physique de cette onde?

Nous nous intéressons dans ce chapitre à la première question, à laquelle Schrödinger a donné une réponse en 1926 en proposant sa célèbre équation. Par la suite, nous allons brièvement reparcourir les étapes conceptuelles qui ont mené Schrödinger à cette découverte.

2.1 L'analogie entre la mécanique et l'optique

Commençons par un petit rappel de mécanique analytique. Considérons une particule décrite à l'aide des variables canoniques p et q. Son mouvement est régi par l'Hamiltonien H(p,q,t). En particulier, la loi du mouvement est déterminée par les équations de Hamilton-Jacobi

(2)
$$0 = \frac{26}{46} + \left(t, \frac{26}{p6} = q, p\right) H$$

30 (ho)

La fonction
$$S=S(q,t)$$
 n'est rien d'autre que l'action A

$$3b(1,\dot{p},p) \int_{0}^{\pi} \int_{0}^{\pi} dx$$

avec le Lagrangien L défini par

$$(t, p, q)H - \dot{p}q = (t, \dot{p}, p)L$$

Une fois résolue l'équation de Hamilton-Jacobi, la fonction S permet de déduire les équations du mouvement par une transformation canonique faisant intervenir les constantes du mouvement 3 . Pour un Hamiltonien qui ne

7₹

^{3.} Pour les détails, il est utile de réviser les notes du cours de mécanique analytique par le Prof. De Los Rios (http ://itp.epfl.ch/page41881.html)

dépend pas explicitement du temps, l'énergie est une constante du mouvement et H=E. Dans ce cas, on peut montrer que l'équation de Hamilton-Jacobi s'écrit comme

$$H\left(q, p = \frac{\partial S_0}{\partial q}, t\right) - E = 0, \qquad (5)$$

où $S=S_0-Et$. Pour une particule dans un potentiel V(q), l'Hamiltonien est donné simplement par

$$H(p,q) = \frac{p^2}{2m} + V(q)$$
 (6)

et l'équation de Hamilton-Jacobi dévient

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{dS}{dq}\right)^2 + V(q) - E = 0. \tag{7}$$

En trois dimensions nous pouvons facilement généraliser cette équation en remplaçant la dérivée par le gradient

$$\frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + V(q) - E = 0.$$
 (8)

Nous allons maintenant passer au problème de l'électrodynamique. En l'absence de charges et de courants externes, dans un milieux d'indice de réfraction $n(\mathbf{r})$ dépendant de la position \mathbf{r} , les composantes du champs électrique sont décrites par l'équation d'onde

$$\left(\nabla^2 - \frac{n^2(\mathbf{r})}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) E(\mathbf{r}, t) = 0.$$
(9)

Pour une onde monochromatique de fréquence $\nu=\omega/2\pi$ nous pouvons poser $E({\bf r},t)=E({\bf r})\exp(i\omega t)$ et l'équation devient

$$\left(\nabla^2 - \frac{\omega^2 n^2(\mathbf{r})}{c^2}\right) E(\mathbf{r}) = 0.$$
 (10)

Nous pouvons introduire maintenant des définitions standard

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega n(\mathbf{r})}{c} \,. \tag{11}$$

Dans le vide, les quantités correspondantes sont données par

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} = \frac{\omega}{c} \,. \tag{12}$$

Nous pouvons maintenant écrire l'équation d'onde en utilisant l'expression $E(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r}) \exp(ik_0 S(\mathbf{r}))$, qui définit les fonctions $A(\mathbf{r})$ et $S(\mathbf{r})$. Ces quantités représentent respectivement l'amplitude et la phase (normée par k_0^{-1}) de l'onde. En remplaçant cette expression dans l'équation d'onde on obtient deux équations couplées pour A et S.

L'idée est maintenant d'introduire l'approximation de très courte longueur d'onde $\lambda_0 \to 0$ ou $k_0 \to \infty$. Physiquement, cela correspond à la limite de l'optique géométrique. La lumière est décrite donc par des rayons qui se propagent selon des trajectoire déterminées par le principe de Fermat. Ce principe affirme que la trajectoire d'un rayon de lumière entre deux points Λ et B est celle qui minimise le temps du parcours. En effet, dans la limite

 $k_0 \to \infty$, on peut vérifier que l'équation d'onde se réduit à

(61)
$$0 = (\mathbf{1})^2 n - {}^2((\mathbf{1}) S \nabla)$$

Cette équation est dite « éikonale ». Puisque $S(\mathbf{r})$ représente la phase de l'onde, les surfaces définies par $S(\mathbf{r})$ = cte sont les fronts de l'onde. Le gradient $\nabla S(\mathbf{r})$ est orthogonal à cette surface et définit donc la direction de propagation du rayon de lumière. L'éikonale décrit donc, dans la limite de propagation du rayon de lumière.

courte longueur d'onde, la trajectoire des rayons de lumière.

L'intuition géniale de Schrödinger était de remarquer l'analogie entre

l'éikonale (13) et l'équation de Hamilton-Jacobi (8). Il s'agit de la même équation si on associe l'action S en (8) à la phase S en (13) et on définit $n(\mathbf{r}) = \sqrt{\mathbf{E} - \mathbf{V}(\mathbf{r})}$.

Schrödinger a réfléchi à la signification physique de l'étkonale : il s'agit de la limite où la propagation de la lumière peut être décrite par des rayons avec des trajectoires bien définies. Pour une particule, la description du mouvement par une trajectoire correspond à la mécanique classique et celle des ondes électromagnétiques dans la limite de l'optique géométrique sont identiques. Mais la description la plus générale du champ électromagnétique est donnée par l'équation d'onde. Quelle serait donc une équation d'onde pour la mécanique, telle que l'équation de Hamilton-Jacobi (8) en découle dans la limite de courte longueur d'onde? A l'aide du calcul des variations, et en tenant compte de la relation de de Broglie $p=h/\lambda=\hbar k$, il est immédiat de montrer que cette équation est donnée par

 $(\mathbf{1}4) \qquad (\mathbf{r}) \qquad \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}),$

où $\psi({\bf r})$ est dite fonction d'onde de la particule. C'est l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Cette démarche nous suggère donc que la mécanique

 $E = \hbar \omega_k$ donnés. Pour cette raison, l'expression 19 s'appelle « décomposition spectrale » de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r},t)$. Nous pouvons maintenant étudier sous quelle condition $\psi(\mathbf{r},t)$ est normalisée :

$$\begin{array}{rcl} \mathbf{I} &=& \int d^3r \left| \psi(\mathbf{r},t) \right|^2 \\ &=& \int d^3r \left| \psi(\mathbf{r},t) \right|^2 \end{array}$$

(£ siris Tiov) snosilitU

$$\int d_3 r \, e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$$

Après avoir inversé l'ordre des intégrales en r et k nous avons

$$\begin{array}{rcl} \mathbf{I} &=& \int d^3k \; |A(\mathbf{k})|^2 \\ &=& \int d^3k \; |A(\mathbf{k})|^2 \end{array}$$

Donc, pour que $\psi(\mathbf{r},t)$ soit normée, il faut que

$$\int d^3k \, |A(k)|^2 = 1$$

La quantité $|A(k)|^2$ est souvent appelée « densité spectrale ». Nous pouvons l'interpréter de la façon suivante : $|A(k)|^2 d^3k$ est la probabilité que la particule décrite par la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r},t)$ ait une quantité de mouvement comprise dans un volume infinitésimal $\hbar^3 d^3k$ autour de la valeur $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$.

classique est à la mécanique quantique ce que l'optique géométrique est à l'optique ondulatoire.

Avant de continuer, une remarque s'impose. Nous avons illustré la démarche qui a été historiquement suivie par Schrödinger pour aboutir à son équation. Il ne faut pas toutefois penser que cette démarche est une démonstration de l'équation de Schrödinger, puisque elle est basée simplement sur une analogie conceptuelle. Nous verrons par la suite que la mécanique quantique est une théorie basée sur un ensemble d'axiomes, et que un de ces axiomes est exactement l'équation de Schrödinger dans sa forme dépendante du temps que nous étudierons par la suite.

2.2 L'équation de Schrödinger

L'équation que nous avons déduite est l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \tag{15}$$

Nous pouvons la réécrire symboliquement comme

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \tag{16}$$

où H est un opérateur qui agit sur une fonction $\psi(\mathbf{r})$, défini par la partie gauche de 15. Ce n'est pas par hasard que nous appelons cet opérateur H. Considérons en effet l'Hamiltonien classique d'une particule dans un potentiel $V(\mathbf{r})$

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

Nous pouvons remplacer formellement les composantes du vecteur quantité de mouvement ${\bf p}$ (qui sont des nombres réels) par des opérateurs différentiels, de la façon suivante

$$p_x \to -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$
, $p_y \to -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$, $p_z \to -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$

En remplaçant ces opérateurs dans l'expression de l'Hamiltonien $H(\mathbf{p},\mathbf{r}),$ nous obtenons

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

Ce qui implique l'équation de Schrödinger 15 à partir de 16. Pour l'instant nous ne devons pas essayer de comprendre le passage qui consiste à remplacer une variable classique par un opérateur. Considérons-le comme un passage purement formel. Nous verrons par la suite qu'il est à la base de la

Le conjugué hermitique H^{\dagger} d'un opérateur H est défini par

$$\int d^3r (H\psi)^* \phi = \int d^3r \, \psi^* H^{\dagger} \phi \quad \forall \, \psi, \phi \, .$$

L'Hamiltonien est un opérateur « autoadjoint » (ou « hermitique »), c'est-à-dire :

$$H^{\dagger} = H$$
.

L'idée donc, que le module carré de la fonction d'onde représente une probabilité (par exemple, qu'une particule se trouve à un endroit ${\bf r}$), se renforce suite à cette remarque : nous avons vu en effet que la somme des probabilités étendue à tout l'espace est conservée. Nous verrons dans la théorie axiomatique de la mécanique quantique, que la notion de probabilité et son lien avec la fonction d'onde sont des postulats de la théorie. La quantité

$$|\psi(\mathbf{r},t)|^2 d^3r$$

est la probabilité que la particule se trouve dans un volume d^3r autour du point ${\bf r},$ au temps t.

Revenons maintenant à l'onde de de Broglie.

$$\psi(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)}$$

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

où nous avons introduit un facteur constant $1/(2\pi)^{3/2}$ pour des raisons qui deviendront claires par la suite. Cette fonction d'onde n'est pas à carré sommable

$$\int d^3r \, |\psi(\mathbf{r},t)|^2 = \infty$$

et semblerait ne pas pouvoir décrire une densité de probabilité, pour laquelle nous souhaitons que $\int d^3r \, |\psi({\bf r},t)|^2 = 1$ (somme des probabilités = 1). Nous verrons que ceci ne constitue pas un problème et que nous pouvons généraliser le concept de « normalisation » à des fonctions qui ne sont pas à carré sommable, par une approche mathématiquement appropriée. Pour l'instant, nous allons utiliser le principe de superposition de manière plus générale, pour construire des fonctions d'onde arbitraires à partir de la fonction d'onde de De Broglie.

$$\psi(\mathbf{r},t) = \int d^3k \, A(\mathbf{k}) \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t)}$$
(19)

L'intégrale en \mathbf{k} est interprétée de la façon suivante. L'onde $\psi(\mathbf{r},t)$ est une superposition linéaire d'ondes avec quantité de mouvement $\mathbf{p}=\hbar\mathbf{k}$ et énergie

théorie formelle de la mécanique ». \ll quantification canonique ».

L'équation (15) ou (16) est une équation différentielle aux dérivées partielles en R^3 . Elle est linéaire. Mathématiquement, elle peut être résolue en imposant des conditions au bord, cette équation possède des solutions seulement pour certaines « valeurs propres » du « paramètre » E (elles pourraient être en nombre infini). Nous appelons ces valeurs propres E_n et les solutions correspondantes E_n et les solutions du E_n et les solutions correspondantes E_n et les solutions correspondantes E_n et les solutions de E_n et E_n et les solutions de E_n e

$$(\mathbf{J})^u \phi^u \mathcal{I} = (\mathbf{J})^u \phi \mathcal{I} \mathcal{I}$$

En mathématiques, le problème aux valeurs propres est très bien connuschrons $\psi_n(\mathbf{r})$, sont les valeurs propres E_n , correspondant aux différentes solutions $\psi_n(\mathbf{r})$, sont les valeurs quantifiées que l'énergie du système peut prendre. Les contraintes imposées par les conditions au bord expliquent pour-prendre. Les contraintes imposées par les conditions au bord expliquent pour-prendre les E_n sont les seules valeurs possibles que l'énergie peut prendre.

Comme nous le verrons par la suite, l'équation de Schrödinger appliquée au problème de l'atome d'hydrogène, explique très bien les valeurs des énergies qui étaient mesurées par la spectroscopie optique, ce qui était un premier grand succès de cette théorie.

2.3 L'équation de Schrödinger dépendante du temps

L'équation 15 décrit un système stationnaire pour lequel la tonction d'onde (par exemple une particule qui fait un choc et est diffusée) il faut généraliser l'équation de Schrödinger. La théorie de De Broglie nous vient encore une fois en side. Une particule libre est décrite par cette théorie comme une onde fois en side. Une particule libre est décrite par cette théorie comme une onde

$$\psi({f r},t) = e^{i({f k}\cdot{f r}-\omega t)}$$

SVEC

$$\frac{\mathcal{J}}{\mathcal{J}} = \omega \, , \, \, \frac{\mathbf{d}}{\mathbf{d}} = \mathbf{M}$$

d'arriver à un point entre x et x+dx peut s'exprimer comme le module carré d'une fonction, $P(x)dx = |\psi(x,t)|^2dx$, alors l'interférence et la relation entre $P_1(x)$, $P_2(x)$ et $P_{12}(x)$ pourraient être facilement expliquées, **pourvu** que le principe de superposition soit valable pour la fonction $\psi(x)$. Nous devons en perfect introduire l'hypothèse que :

des électrons. Nous avons vu que, si la probabilité P(x)dx pour la particule

$$\psi_{12}(x) + \psi_{1}(x) = \psi_{1}(x) + \psi_{2}(x)$$

c'est-à-dire que l'effet combiné des fentes 1 et 2 ouvertes s'obtient en faisant la somme des fonctions d'onde $\psi(x)$ (et pas des probabilités P(x)).

Nous verrons que la linéarité de la théorie est un des postulats de la mécanique quantique formelle. Par la suite, nous allons appliquer l'idée de superposition aux états d'une particule dans l'espace vide, nous verrons qu'à

partir de l'état stationnaire de l'onde plane

$$\psi_k(\mathbf{r}, t) = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

nous pouvons construire un état non stationnaire dit « paquet d'onde », et

nous allons étudier ses propriétés. Comme dernière remarque de ce paragraphe, nous aimerions souligner un

fait important. En général, la quantité

$$\tau^{\epsilon}b\left(t,\mathbf{T}\right)\psi(t,\mathbf{T})^{*}\psi\ \int\ =\ ^{2}|\left(t,\mathbf{T}\right)\psi|\,\tau^{\epsilon}b\ \int$$

ne dépend pas du temps. En effet

$$0 = \left[\phi_{H_*} \phi \, \iota_{g} p \int -\phi_{H_*} \phi \, \iota_{g} p \int \right] \frac{q}{i} =$$

$$\left[\phi_{H_*} \phi \, \iota_{g} p \int -\phi_{\downarrow} H_* \phi \, \iota_{g} p \int \right] \frac{q}{i} =$$

$$\left[\left(\frac{q e}{\phi \varrho} \right)_* \phi + \phi \left(\frac{q e}{\phi \varrho} \right) \right] \iota_{g} p \int = \phi_* \phi \, \iota_{g} p \int \frac{q e}{\varrho}$$

où nous avons utilisé le fait suivants. Si $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$ alors le complexe conjugué de cette relation implique

$$.^*(\psi H) = \frac{^*\psi 6}{76} \hbar i -$$

Cette équation est solution de l'équation de Schrödinger 15 avec $V(\mathbf{r})=0$ et $E=\frac{p^2}{2m}$. Vérifions-le

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$
$$= \frac{p^2}{2m} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$
$$= E e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

Pour cette fonction d'onde, la forme la plus simple d'équation différentielle dépendante du temps, qui implique 15 et soit en accord avec la relation de De Broglie $E=\hbar\omega=h\nu$ est

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = H\psi(\mathbf{r},t)$$
 (17)

où nous avons utilisé la notation de l'opérateur Hamiltonien introduite en 16. Nous pouvons facilement vérifier que l'équation 17 implique l'équation aux valeurs propres 15 pour la particule libre. Plus en général, si $\psi_n(\mathbf{r})$ est une solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps 15 avec valeur propre E_n , la solution correspondante de l'équation 17 est

$$\psi(\mathbf{r},t) = \psi_n(\mathbf{r})e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \tag{18}$$

(vérifier que 18 satisfait l'équation 17)

Il ne faut pas se laisser décourager par l'introduction de deux différentes fonctions d'onde, $\psi(\mathbf{r},t)$ et $\psi(\mathbf{r})$. Nous verrons par la suite que les propriétés physiques d'un système sont déterminées par le module carré de la fonction d'onde. Pour une solution propre 18 de l'équation de Schrödinger, on voit que

$$|\psi(\mathbf{r},t)|^2 = |\psi_n(\mathbf{r})|^2$$

Cette fonction d'onde décrit un état du système dit « état propre », ou « état stationnaire ». Comme nous le verrons maintenant, l'équation de Schrödinger dépendante du temps 17 admet des solutions non stationnaires, qui ne sont pas de la forme 18, et qui ne satisfont donc pas l'équation de Schrödinger indépendante du temps 15. C'est donc l'équation 18 qui constitue la description la plus générale d'un système physique. Nous allons maintenant discuter la linéarité de la mécanique quantique et le principe de superposition. Ces deux concepts nous permettront de mieux comprendre le lien entre l'équation 15 et l'équation 17.

Considérons deux solutions distinctes de l'équation 17 $\psi_1(\mathbf{r}, t)$ et $\psi_2(\mathbf{r}, t)$. L'équation 17 est linéaire dans le sens que pour deux constantes arbitraires

 $c_1, c_2 \in \mathbb{C}$, la combinaison linéaire

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

est aussi une solution de 17. En particulier :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)$$
$$= c_1 i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} + c_2 i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t}$$

et

$$H\psi = H(c_1\psi_1 + c_2\psi_2)$$
$$= c_1H\psi_1 + c_2H\psi_2$$

Il s'ensuit que, si 17 est valable pour ψ_1 et ψ_2 , alors elle est valable aussi pour ψ . D'un point de vue physique, si ψ_1 et ψ_2 sont deux « états » possibles d'un système, alors $\psi(\mathbf{r},t)=c_1\psi_1(\mathbf{r},t)+c_2\psi_2(\mathbf{r},t)$ l'est aussi. C'est le principe de superposition. L'équation 15 aux valeurs propres n'a pas toujours la même propriété. Si $\psi_1(\mathbf{r})$ est une solution propre avec valeur propre E_1 et $\psi_2(\mathbf{r})$ une solution propre avec valeur propre $E_2 \neq E_1$, alors la fonction $\psi=c_1\psi_1+c_2\psi_2$ n'est manifestement pas une solution propre de 15.

Nous comprenons donc que les états dits « propres » ou « stationnaires » jouent un rôle spécial. En particulier, pour un état stationnaire, la fonction d'onde dépendante du temps

$$\psi_n(\mathbf{r},t) = \psi_n(\mathbf{r})e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

est telle que son module carré $|\psi_n(\mathbf{r},t)|^2 = |\psi_n(\mathbf{r})|^2$ reste identiquement le même au cours du temps (d'où le nom d'état stationnaire). Nous pouvons construire une solution générale de l'équation de Schrödinger dépendante du temps 17 à partir de solutions propres de 15 :

$$\psi(\mathbf{r},t) = \sum_{n} c_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \psi_n(\mathbf{r}) , \quad c_n \in \mathbb{C}$$

On vérifie facilement que cette fonction est solution de 17 si on suppose que pour chaque n, $H\psi_n(\mathbf{r}) = E_n\psi_n(\mathbf{r})$. Pour cette solution nous avons que le module carré $|\psi(\mathbf{r},t)|^2$ évolue au cours du temps. C'est un état non stationnaire du système.

La linéarité et le principe de superposition ont une signification très importante pour la physique. Revenons à l'expérience de pensée de Young avec