

SCIENCES SUP

Cours et exercices corrigés

Master • Écoles d'ingénieurs

MÉCANIQUE QUANTIQUE

Atomes et noyaux
Applications technologiques

3^e édition

Jean Hladik
Michel Chrysos
Pierre-Emmanuel Hladik
Lorenzo Ugo Ancarani

DUNOD

MÉCANIQUE QUANTIQUE

Atomes et noyaux Applications technologiques

Cours et exercices corrigés

Jean Hladik

Professeur émérite de l'université d'Angers

Michel Chrysos

Professeur de physique à l'université d'Angers

Pierre-Emmanuel Hladik

Maître de conférences à l'INSA de Toulouse

Lorenzo Ugo Ancarani

Maître de conférences à l'université de Metz

3^e édition

DUNOD

Illustration de couverture : © Inimage, 2006

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage. Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements	d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).
	

© Dunod, Paris, 1997, 2002, 2009

ISBN 978-2-10-053979-6

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

AVANT-PROPOS	IX
CHAPITRE 1 • SOURCES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE	1
1.1 Fonction d'onde	1
1.2 Contenu physique des fonctions d'onde	7
1.3 Particule dans un état stationnaire	12
1.4 Effet tunnel	16
EXERCICES	19
CHAPITRE 2 • OPÉRATEURS LINÉAIRES	27
2.1 Types d'opérateurs linéaires	27
2.2 Vecteurs et valeurs propres	34
2.3 Matrice d'un opérateur	37
2.4 Espaces de Hilbert	42
EXERCICES	46
CHAPITRE 3 • FORMALISME DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE	51
3.1 Réalisations des fonctions d'onde	51
3.2 Espace des états quantiques	55

3.3	Système complet d'observables qui commutent	63
3.4	Postulats de la mécanique quantique	66
3.5	Propriétés des observables	71
	EXERCICES	75
	 CHAPITRE 4 • OSCILLATEUR HARMONIQUE	 79
4.1	Approximation harmonique	79
4.2	Niveaux d'énergie	81
4.3	Vecteurs d'état	85
4.4	Fonction d'onde	86
4.5	Système de deux particules en interaction	88
4.6	Vibrations d'une molécule diatomique	90
	EXERCICES	94
	 CHAPITRE 5 • LES GROUPES ET LEURS REPRÉSENTATIONS	 103
5.1	Définition d'un groupe	103
5.2	Représentation d'un groupe	106
5.3	Représentation en mécanique quantique	111
5.4	Groupe des rotations dans un plan	113
5.5	Groupe des rotations spatiales	117
	EXERCICES	121
	 CHAPITRE 6 • MOMENT CINÉTIQUE	 128
6.1	Moment cinétique orbital	128
6.2	Opérateurs de moment cinétique	131
6.3	Fonctions propres du moment cinétique orbital	139
6.4	Rotation d'une molécule diatomique	141
6.5	Composition des moments cinétiques	144
	EXERCICES	148
	 CHAPITRE 7 • ATOME D'HYDROGÈNE	 163
7.1	Historique	163
7.2	Champ central symétrique	165

7.3 Étude en coordonnées sphériques	168
7.4 Étude en coordonnées paraboliques	177
EXERCICES	179
 CHAPITRE 8 • MÉTHODES D'APPROXIMATION	 185
8.1 Perturbations indépendantes du temps	185
8.2 Méthode des variations	190
EXERCICES	192
 CHAPITRE 9 • SPINEURS	 203
9.1 Groupe SU(2)	203
9.2 Matrices de rotation	206
9.3 Les spineurs de l'espace tridimensionnel	208
9.4 Représentation spinorielle de SO(3)	211
EXERCICES	214
 CHAPITRE 10 • SPIN	 220
10.1 Mise en évidence expérimentale	220
10.2 Spin de l'électron	224
10.3 Spin des particules quantiques	232
10.4 Équation de Pauli	237
EXERCICES	242
 CHAPITRE 11 • STRUCTURE FINE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE	 253
11.1 Équation de Dirac	254
11.2 Structure fine du niveau $n = 2$	260
11.3 Structure fine des niveaux d'énergie	263
11.4 Structure des transitions	265
11.5 Effet Stark	266
EXERCICES	268
 CHAPITRE 12 • IDENTITÉ DES PARTICULES	 274
12.1 Particules indiscernables	274

12.2 Construction des vecteurs d'états physiques	279
12.3 Atome d'hélium	282
EXERCICES	287
CHAPITRE 13 • ATOMES	291
13.1 Approximation du champ central	291
13.2 Structure fine des niveaux d'énergie : couplage $L - S$	296
13.3 Détermination des termes spectraux	300
13.4 Structure fine des niveaux d'énergie : couplage $j - j$	304
EXERCICES	305
CHAPITRE 14 • ATOME D'HÉLIUM	313
14.1 Hamiltonien, spectre et énergies	314
14.2 Propriétés de l'hamiltonien	317
14.3 Approximation d'Hartree-Fock	323
14.4 État fondamental	327
14.5 États excités	335
14.6 Comparaison avec l'expérience	337
14.7 Propriétés et applications	338
EXERCICES	341
CHAPITRE 15 • TRANSITION SOUS L'ACTION D'UNE PERTURBATION	351
15.1 Perturbation dépendant du temps	351
15.2 Perturbation sinusoïdale	355
15.3 Transitions dipolaires électriques d'un atome	360
15.4 Masers et lasers	365
EXERCICES	369
CHAPITRE 16 • NOYAU ATOMIQUE ET STRUCTURE HYPERFINE DES NIVEAUX ÉLECTRONIQUES	377
16.1 Caractéristiques du noyau atomique	377
16.2 Modèle en couches	381
16.3 Structure hyperfine des niveaux atomiques	386
EXERCICES	396

CHAPITRE 17 • ACTION D'UN CHAMP MAGNÉTIQUE	402
17.1 Énergie de couplage	402
17.2 Effet Zeeman de structure fine de l'atome d'hydrogène	405
17.3 Effet Zeeman de structure hyperfine de l'atome d'hydrogène	411
17.4 Résonance magnétique	415
EXERCICES	419
ANNEXE A • UNITÉS ET CONSTANTES PHYSIQUES	424
A.1 Notation	424
A.2 Unités en dehors du Système International	424
A.3 Constantes physiques fondamentales	425
A.4 Constantes utilisées	426
ANNEXE B • COMPLÉMENTS MATHÉMATIQUES	427
B.1 Polynômes d'Hermite	427
B.2 Polynômes de Laguerre	429
B.3 Fonctions de Legendre associées	431
B.4 Harmoniques sphériques	433
B.5 Fonctions hypergéométriques	436
BIBLIOGRAPHIE	439
INDEX	441

Avant-propos

La mécanique quantique constitue la base de toutes les disciplines fondamentales de la physique et de la chimie contemporaines. C'est donc une formation scientifique générale qui sera ensuite utilisée dans tous les secteurs de la physique fondamentale mais également lors de l'étude de technologies récentes. Ainsi tous les programmes des licences et masters de physique et de chimie comportent un enseignement de mécanique quantique. Étant une culture scientifique de base, la mécanique quantique est d'ailleurs introduite dès le premier cycle des études supérieures.

La matière à enseigner est très vaste et il faut faire nécessairement des choix pour rester dans les limites imposées par le nombre d'heures des programmes d'enseignement en un nombre de pages « raisonnable ». Nous avons donc résumé le contenu essentiel d'un cours sans entrer dans le détail d'exemples qui peuvent être développés au cours de travaux pratiques.

Examinons quelques aspects pédagogiques de cet enseignement. Sans doute est-il indispensable d'introduire rapidement la notion de vecteur d'état et la notation de Dirac puisque c'est un langage pratique et classique. Mais il ne faut pas oublier que, pour le débutant, cette notion abstraite, pour être bien assimilée, doit découler naturellement de la notion de fonction d'onde. Celle-ci comporte en effet un aspect plus familier en tant que solution d'une équation d'onde et c'est son expression explicite qui, finalement, concrétise la solution d'un problème.

De même la notion de spineur paraît être un préalable à l'introduction d'un vecteur d'état représentant le concept de spin. La seule utilisation du symbolisme abstrait de Dirac, pour la représentation du spin, est insuffisante pour une bonne compréhension de ce phénomène car ainsi certaines propriétés du spin n'apparaissent pas clairement en liaison avec les rotations dans l'espace tridimensionnel.

L'introduction de la théorie des groupes, de manière structurée ainsi que nous l'avons faite, est également indispensable. Souvent il est fait allusion à la théorie des groupes dans certains chapitres des ouvrages de mécanique quantique. C'est le cas, par exemple, à l'occasion des translations, des rotations, des permutations, mais ces allusions sont faites sans intégration dans la logique générale de l'exposé.

Or les principes d'invariance et de symétrie se révèlent primordiaux en mécanique quantique et ils sont bien mis en valeur par la théorie des groupes. D'autre part, lorsqu'il faut trouver un équilibre entre la présentation des idées fondamentales de la théorie quantique et la machinerie mathématique qu'elle nécessite, la théorie des groupes vient précisément simplifier l'exposé. Les groupes révèlent les fondements d'une théorie tout en utilisant un formalisme qui permet d'obtenir des résultats importants avec un arsenal restreint de calculs.

Nous avons utilisé le formalisme de la théorie des groupes de Lie pour l'étude du moment cinétique et des spineurs ainsi que les représentations irréductibles de ces groupes. Si la théorie des groupes de Lie est difficile et n'est généralement pas connue des étudiants en master de physique, il est cependant possible d'en donner quelques aperçus et de les utiliser pour nos besoins. En se limitant aux groupes linéaires les plus classiques et en utilisant leurs représentations sous la forme matricielle, on obtient aisément des données suffisantes pour un cours de mécanique quantique de master.

L'utilisation de la théorie des groupes dès le début de l'enseignement de la mécanique quantique est une excellente introduction à ses développements ultérieurs dans divers domaines tels que la physique du solide, la spectroscopie moléculaire, la cristallographie, la chimie théorique, etc. Mais ce sont surtout dans les prolongements de la mécanique quantique à l'univers des particules fondamentales que la théorie des groupes apparaît comme un instrument de travail essentiel.

Ainsi l'étude des représentations du groupe $SU(3)$ conduisit à la classification des hadrons en multiplets bien définis. Les particules qui ne semblaient obéir à aucune règle furent alors comprises comme des réalisations des représentations de $SU(3)$, ce qui permit la prévision de la particule Ω^- avant sa découverte expérimentale. Les modèles quantiques à trois ou quatre quarks correspondent à des représentations des groupes $SU(3)$ et $SU(4)$.

Le titre de la première édition de cet ouvrage était : *Mécanique quantique. Atomes et molécules*. Dans la deuxième édition, nous avons ajouté des *Applications technologiques*, afin de montrer que la mécanique quantique est à la base de la conception et de la mise en œuvre de nombreux systèmes inventés seulement depuis quelques décennies. Certaines technologies sont d'une utilisation courante en recherche fondamentale ou appliquée. C'est le cas, par exemple, de la microscopie électronique ainsi que de celle à effet tunnel. D'autres sont devenues si courantes, comme les lasers, que chacun en use sans même savoir qu'il s'en sert. Celui qui a recours au GPS se doute-t-il qu'une horloge atomique est intégrée dans le système qui lui permet de se positionner avec une si grande précision ? Nombre de techniques médicales sont dérivées de la maîtrise des propriétés des atomes et des molécules acquise grâce à

la mécanique quantique. Ainsi celle-ci s'est immiscée dans notre vie quotidienne au cours du dernier demi-siècle. Sans doute certains étudiants ou autres lecteurs seront-ils plus motivés pour l'étude de la mécanique quantique s'ils prennent conscience que cette théorie n'est plus seulement abstraite mais permet de mieux maîtriser l'infiniment petit pour le mettre au service de l'homme.

Dans cette troisième édition, nous n'avons pas repris le chapitre de l'ouvrage original consacré aux molécules qui fait partie traditionnellement de l'enseignement de la chimie quantique.

Par contre, un nouveau chapitre vient compléter la partie du cours réservée aux atomes, en donnant une étude détaillée de l'atome d'hélium qui joue un rôle très important en mécanique quantique. C'est une étude approfondie des travaux théoriques effectués sur les atomes de type héliumoïde, et dont les difficultés sont d'un niveau élevé. Ce texte original est une synthèse qui faisait défaut dans l'enseignement classique.

De plus, le titre de cette troisième édition met l'accent sur les noyaux atomiques. Un chapitre est consacré au modèle en couches du noyau et à son influence sur la structure hyperfine des niveaux électroniques ; un tel chapitre est rarement présent dans les ouvrages d'enseignement traitant des bases de la mécanique quantique.

Le succès rencontré par les première et deuxième éditions de ce cours montre qu'il répond bien aux besoins d'un enseignement de physique de niveau universitaire. Rédigé de façon suffisamment concise, cet ouvrage permet en effet aux étudiants de retrouver l'essentiel de la mécanique quantique enseignée en master de physique.

Rappelons que deux des auteurs¹ ont rédigé une *Introduction à la mécanique quantique* pour les débutants dans cette matière. Une étude préalable de ce texte est évidemment recommandée avant d'aborder le présent ouvrage.

Ainsi revue, corrigée, complétée et améliorée, nous espérons que cette troisième édition constituera un complément et une aide efficace pour l'enseignement de la mécanique quantique.

J. Hladik, M. Chrysos, P.-E. Hladik et L. U. Ancarani

1. J. HLADIK et M. CHRYSOS. *Introduction à la mécanique quantique. Cours et exercices corrigés*. Dunod (2000).

Chapitre 1

Sources de la mécanique quantique

Ce premier chapitre rappelle les idées et les principes dont est issue la mécanique quantique. Condensés ici en quelques pages, ces principes ont été largement développés dans notre précédent ouvrage, *Introduction à la mécanique quantique*¹. Ce dernier s'adresse à des étudiants débutant dans cette discipline, ce qui n'est pas le cas pour le présent texte qui, tout en rappelant certaines notions essentielles vues au cours de notre premier livre d'initiation, contient l'essentiel d'un enseignement de mécanique quantique de deuxième cycle. Les dix premiers chapitres du présent ouvrage concernent l'étude de particules dont la vitesse est non relativiste.

1.1 FONCTION D'ONDE

1.1.1 Description d'un système physique par un paquet d'ondes

En mécanique classique, la description d'un système matériel formé de particules, par exemple : électrons, protons, atomes, se fait en termes de coordonnées, de vitesses, etc. Dans une telle description, les particules sont considérées uniquement comme des masses ponctuelles obéissant aux principes de cette mécanique. Il en est de même en mécanique relativiste.

1. J. HLADIK et M. CHRYSOS. *Introduction à la mécanique quantique. Cours et exercices corrigés*. Dunod (2000).

a) Onde associée

Certes, de nombreuses expériences montrent qu'une particule, tel un électron par exemple, est constituée d'une masse localisée dans un volume extrêmement restreint, ce qui autorise à la traiter, avec une bonne approximation, comme une masse ponctuelle. Cependant, d'autres études montrent qu'à chaque particule est associé, de manière intrinsèque, un phénomène ondulatoire. C'est la fameuse expérience de diffraction des électrons par un cristal qui, réalisée pour la première fois par Davisson et Germer en 1927, démontra l'existence d'une *onde associée* à l'électron.

Cette onde, associée à toute particule, a été imaginée par Louis de Broglie² bien avant les expériences qui, par la suite, ont confirmé son existence. En effet, généralisant les ondes associées aux photons, L. de Broglie écrit dans sa thèse, soutenue en 1924 :

On peut donc concevoir que par suite d'une grande loi de la Nature, à chaque morceau d'énergie de masse propre m_0 soit lié un phénomène périodique de fréquence ν_0 telle qu'on ait : $h\nu_0 = m_0 c^2$.

Il déduisit alors de cette hypothèse des conséquences expérimentales et, en particulier, la diffraction des électrons, ainsi qu'il le confirma à l'un des auteurs³ :

[...] les expérimentateurs peu au courant de mes idées hésitent à se lancer dans des expériences difficiles dont le résultat leur paraît incertain. J'ai vu dans ma jeunesse un exemple analogue lorsque un excellent expérimentateur avec lequel je travaillais dans le domaine des rayons X et auquel j'avais demandé de faire des expériences pour mettre en évidence la diffraction des électrons dont je prévoyais l'existence n'a pas cru devoir s'en occuper et a ainsi raté le prix Nobel.

Celui-ci fut attribué, en 1937, à Davisson et Germer pour leurs résultats expérimentaux de diffraction des électrons.

On aimerait se poser de nombreuses questions sur ce phénomène ondulatoire associé aux particules quantiques. Quelle est la structure de l'onde représentant ce phénomène ? Comment cette onde est-elle associée à la particule ? Quelle est son extension spatiale ? Dès le début de la mécanique quantique, ces questions furent débattues mais seule une minorité de physiciens travaillèrent réellement sur ces problèmes et peu de réponses probantes ont été apportées.

b) Paquet d'ondes

Faute d'une description physique de l'onde associée à une particule, il semble vraisemblable que cette onde soit localisée au voisinage du corpuscule. Toute onde occupant un domaine fini de l'espace peut, en principe, être représentée par un *train d'ondes* encore appelé *paquet d'ondes*.

2. L. DE BROGLIE. *Recherches sur la théorie des quanta*. Thèse soutenue à Paris, en Sorbonne, le 25 novembre 1924.

3. L. DE BROGLIE. Correspondance avec J. HLADIK du 28 avril 1972.

Notons ω les pulsations du spectre $f(\omega)$ de ce train d'ondes ; $\mathbf{k}$, les vecteurs d'onde ; $\mathbf{r} = (x, y, z)$, la position dans l'espace de la particule de masse m . Un train d'ondes s'écrit sous la forme spatiotemporelle générale :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int f(\omega) e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} d\omega \quad (1.1.1)$$

c) Longueur d'onde de Louis de Broglie

Le « centre » d'un paquet d'ondes se déplace à une vitesse appelée la *vitesse de groupe*, et celle-ci est donnée par :

$$\mathbf{v}_g = \mathbf{grad}_{\mathbf{k}} \omega \quad (1.1.2)$$

où l'indice $\mathbf{k}$ indique que les composantes du gradient sont obtenues en dérivant ω par rapport aux composantes k_x, k_y, k_z des vecteurs d'onde $\mathbf{k}$. À l'approximation classique où l'on considère l'extension du paquet d'ondes comme négligeable et confondue à celle du corpuscule, la vitesse $\mathbf{v}_g$ doit être identifiée à la vitesse $\mathbf{v}$ de la particule. Soit $\mathbf{p}$ l'impulsion de la particule et E son énergie ; on a :

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \mathbf{grad}_{\mathbf{p}} \frac{p^2}{2m} = \mathbf{grad}_{\mathbf{p}} E \quad (1.1.3)$$

La relation de Planck pour l'énergie de la particule : $E = h\nu = \hbar \omega$ nous donne, en posant $\mathbf{v} = \mathbf{v}_g$, et compte tenu de (1.1.2) :

$$\mathbf{grad}_{\mathbf{p}} \hbar \omega = \mathbf{grad}_{\mathbf{k}} \omega \quad (1.1.4)$$

En identifiant les composantes des gradients entre elles, on obtient, par exemple : $p_x = \hbar k_x + \text{cte}$, d'où $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} + \mathbf{a}$, où $\mathbf{a}$ est un vecteur constant. On choisit $\mathbf{a}$ égal à zéro en imposant à la relation entre $\mathbf{p}$ et $\mathbf{k}$ d'être invariante dans une rotation d'axes, d'où :

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad (1.1.5)$$

Notons $k = \|\mathbf{k}\| = 2\pi/\lambda$ et $p = \|\mathbf{p}\|$. La relation (1.1.5) nous donne :

$$\lambda = h/p \quad (1.1.6)$$

Cette longueur d'onde, λ , donnée par (1.1.6) est appelée la *longueur d'onde de de Broglie*. C'est la longueur d'onde du phénomène ondulatoire associé à toute particule matérielle.

Lorsque l'impulsion se réduit à la quantité de mouvement, on a $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$. La relation entre la longueur d'onde λ et la vitesse $\mathbf{v}$ des particules a été vérifiée expérimentalement. La relation (1.1.6) de de Broglie peut donc être prise comme un postulat déduit de l'expérience.

1.1.2 Équation de Schrödinger pour une particule libre

Transformons l'expression (1.1.1) du train d'ondes $\psi(\mathbf{r}, t)$ en utilisant d'une part, la relation de L. de Broglie $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$; d'autre part, la relation de Planck : $E = h\nu = \hbar \omega$.

Substituons ω et $\mathbf{k}$ qui figurent dans (1.1.1) à l'aide des relations précédentes ; on obtient :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int f(\omega) e^{-i(Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})/\hbar} d\omega \quad (1.1.7)$$

Calculons les dérivées de la fonction $\psi(\mathbf{r}, t)$ en dérivant sous le signe d'intégration. La dérivée première par rapport à t est immédiate. D'autre part, le produit scalaire $\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}$ s'écrit : $\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} = p_x x + p_y y + p_z z$ et les dérivées secondes par rapport aux variables x, y, z se calculent aisément. Additionnons ces différentes dérivées ; on obtient :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = \int f(\omega) \left(E - \frac{p^2}{2m} \right) e^{-i(Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})/\hbar} d\omega \quad (1.1.8)$$

où Δ est l'opérateur laplacien. Nous avons supposé implicitement que la particule se déplace librement et par suite son énergie est telle que $E = p^2/2m$. Le second membre de l'égalité (1.1.8) est donc nul et l'on obtient :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.1.9)$$

C'est l'équation de Schrödinger pour une particule libre dans un état quelconque d'énergie.

1.1.3 Règles de correspondance

La comparaison de l'équation classique $E = p^2/2m$ avec celle de Schrödinger (1.1.9) montre qu'à chaque grandeur classique correspond un opérateur différentiel agissant sur la fonction ψ .

Ainsi, l'énergie E est représentée par l'opérateur $i\hbar \partial/\partial t$. D'autre part, la quantité p^2 est représentée par l'opérateur $-\hbar^2 \Delta$; ce dernier pouvant encore s'écrire $-\hbar^2 \Delta = (-i\hbar \nabla)^2$, on obtient la règle de correspondance :

$$\mathbf{p}^2 \rightarrow -\hbar^2 \Delta \quad ; \quad \mathbf{p} \rightarrow -i\hbar \nabla \quad (1.1.10)$$

On a donc les correspondances suivantes pour l'énergie et les composantes p_x, p_y, p_z de $\mathbf{p}$:

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad ; \quad p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad ; \quad p_y \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad ; \quad p_z \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (1.1.11)$$

On peut donc former l'équation de Schrödinger (1.1.9) à partir de l'équation $E = p^2/2m$ dans laquelle on remplace chaque grandeur classique par son opérateur correspondant qu'on fait agir sur une fonction $\psi(\mathbf{r}, t)$. La généralisation des règles de correspondance va permettre de créer alors l'équation de Schrödinger d'un système quantique quelconque.

► Particule dans un potentiel scalaire

Pour former l'équation d'onde d'une particule dont l'énergie potentielle est $U(\mathbf{r})$, on étend la règle de correspondance. À l'énergie $U(\mathbf{r})$, on fait correspondre l'opérateur

$U(\mathbf{r})$ identique à son expression classique. L'énergie totale classique de la particule s'écrit :

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \quad (1.1.12)$$

Les règles de correspondance donnent alors pour l'équation de Schrödinger décrivant l'évolution des états de la particule :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.1.13)$$

En mécanique classique, l'énergie $(\mathbf{p}^2/2m) + U$ s'appelle *l'hamiltonien* du système. En mécanique quantique, il lui correspond l'opérateur :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + U \quad (1.1.14)$$

Ce dernier est appelé *l'opérateur hamiltonien* ou plus brièvement *l'hamiltonien* du système. L'équation (1.1.13) s'écrit alors :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H\psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.1.15)$$

1.1.4 Règle générale de formation de l'équation de Schrödinger

Considérons un système dynamique formé de N particules. Notons x_i, y_i, z_i les coordonnées cartésiennes de la particule i . L'hamiltonien classique H du système est une fonction qui dépend de leurs $3N$ coordonnées $x_1, \dots, z_N$, de leurs impulsions respectives $p_1, \dots, p_{3N}$ et du temps t . L'énergie totale E du système est :

$$E = H(x_1, \dots, z_N; p_1, \dots, p_{3N}; t) \quad (1.1.16)$$

L'état dynamique du système quantique est alors représenté par une fonction $\psi(x_1, \dots, z_N, t)$ définie dans l'espace à $3N$ dimensions constitué par les coordonnées $x_1, \dots, z_N$ et appelé *espace de configuration*. L'équation de Schrödinger du système s'obtient alors en effectuant dans l'équation (1.1.16) les substitutions des grandeurs classiques par leurs opérateurs correspondants puis en faisant agir ces opérateurs sur la fonction $\psi(x_1, \dots, z_N, t)$. On obtient ainsi l'équation de Schrödinger :

$$H\psi(x_1, \dots, z_N, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x_1, \dots, z_N, t) \quad (1.1.17)$$

► Atome d'hydrogène

Pour illustrer ce processus, considérons un atome d'hydrogène formé d'un noyau de charge e_0 et de masse m_p et d'un électron de charge $-e_0$ et de masse m_e .

Notons $\mathbf{r}$ le vecteur position de l'électron ; $\mathbf{R}$, celui du noyau ; $\mathbf{p}$ et $\mathbf{P}$ les impulsions respectives de l'électron et du noyau. L'hamiltonien classique du système est

formé des termes d'énergie cinétique des deux particules et de leur énergie potentielle d'attraction coulombienne, soit une énergie totale :

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_p} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \quad (1.1.18)$$

Notons Δ_R le laplacien relatif aux coordonnées du vecteur position $\mathbf{R}$ et Δ_r le laplacien relatif aux coordonnées de $\mathbf{r}$. Les règles de correspondance nous donnent alors pour l'équation de Schrödinger du système :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_p} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_r - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \right) \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (1.1.19)$$

Remarque : L'application de la règle de correspondance ne peut se faire simplement que lorsque les coordonnées choisies sont des coordonnées *cartésiennes*. Ceci assure automatiquement l'invariance de forme de l'équation de Schrödinger lors d'une rotation du système de référence.

1.1.5 Propriétés de l'équation de Schrödinger

Les équations d'onde qu'on obtient par les règles de correspondance sont des équations linéaires et homogènes. Si ψ_1 et ψ_2 sont des solutions de ces équations, toute combinaison linéaire $\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2$ de ces fonctions en est également solution. Ainsi ces solutions possèdent la propriété de *superposition*, caractéristique des ondes en général.

Les équations de Schrödinger dépendant du temps sont des équations différentielles du *premier ordre par rapport au temps*. En conséquence, la connaissance de ψ à un instant initial donné permet de déterminer toute son évolution ultérieure. Ceci montre que l'état dynamique du système est entièrement déterminé par la fonction ψ .

Enfin nous verrons que le théorème d'Ehrenfest permet de montrer que les équations de la mécanique classique découlent de l'équation de Schrödinger dans certaines conditions limites qui sont satisfaites notamment par la plupart des systèmes macroscopiques.

1.1.6 L'équation de Schrödinger comme postulat

Il est bien évident que la manière de former une équation de Schrödinger ne constitue pas une démonstration de celle-ci. Comme toute équation de la physique, elle doit être *postulée* et seuls les succès de ses prédictions, confrontées aux résultats expérimentaux, confirmeront sa validité.

La manière dont Schrödinger établit sa première équation⁴ est d'ailleurs totalement différente de la façon dont nous l'avons fait ici et relève pour une grande part de l'intuition. D'autres méthodes plus sophistiquées permettent également d'obtenir l'équation de Schrödinger mais elles reposent toutes sur un postulat inévitable.

4. E. SCHRÖDINGER. *Annalen der Physik* (4), vol. 79 (1926).

► Fonction d'onde

Remarquons, d'autre part, que nous sommes partis d'une fonction $\psi(\mathbf{r}, t)$, donnée par (1.1.1), qui est censée représenter une onde ayant une certaine réalité physique. Or l'équation de Schrödinger (1.1.9) ayant des coefficients complexes, ses solutions $\psi(\mathbf{r}, t)$ sont des fonctions à valeurs complexes qui ne peuvent donc pas représenter directement une onde physique.

Nous allons voir que les solutions $\psi(\mathbf{r}, t)$ de l'équation de Schrödinger doivent être interprétées en termes probabilistes et non considérées comme une description d'ondes réelles. Il faut donc admettre l'équation de Schrödinger comme un postulat fondamental de la mécanique quantique dont les conséquences ont été sans cesse confirmées par l'expérience.

Les solutions de l'équation de Schrödinger d'un système physique sont appelées des *fonctions d'onde*. On pose également comme postulat que les fonctions d'onde vont constituer la description de tout système physique en mécanique quantique.

1.2 CONTENU PHYSIQUE DES FONCTIONS D'ONDE

1.2.1 Interprétation statistique des fonctions d'onde

Ce fut M. Born qui introduisit l'interprétation probabiliste⁵ des ondes au moyen de laquelle toute la mécanique ondulatoire fut réinterprétée en termes de probabilité. Considérons le cas d'une particule dont la fonction d'onde, à un instant donné t , est notée $\psi(\mathbf{r})$. Ayant une certaine extension spatiale, cette fonction d'onde ne permet pas d'attribuer à la particule quantique une position précise. Lorsqu'on effectue une mesure de sa position, à l'instant t , on pourra seulement définir la probabilité de trouver la particule localisée dans une certaine région de l'espace.

a) Densité d'énergie et fonction d'onde

Pour définir cette probabilité, comparons tout d'abord les modèles corpusculaire et ondulatoire de la lumière. Pour une onde lumineuse de pulsation ω , les champs électrique ou magnétique peuvent être représentés, selon la théorie classique des ondes et vibrations, sous la forme $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)$. Selon cette théorie, valable seulement dans une description macroscopique de la lumière, c'est la valeur moyenne, calculée sur une période du champ, de la densité d'énergie $\bar{\rho}$ de la vibration que l'on mesure. Sa valeur doit être proportionnelle au carré de l'amplitude $\psi(\mathbf{r})$ des oscillations, soit $\bar{\rho} \propto |\psi(\mathbf{r})|^2$. Par contre, dans une description microscopique de la lumière, c'est la densité ρ de photons, c'est-à-dire le nombre de photons par unité de volume, du faisceau lumineux qui est proportionnelle à sa densité d'énergie.

Puisque des phénomènes ondulatoires sont également liés à tous les corpuscules, nous postulons que la propriété que possèdent les photons demeure valable pour une onde associée aux particules matérielles et que la densité de corpuscules est proportionnelle au carré du module de la fonction d'onde, soit $\rho \propto |\psi(\mathbf{r})|^2$.

5. M. BORN. *Zeitschr. Phys.*, 37, 863 (1926).

b) Probabilité de présence

Or le nombre de particules présentes dans un volume élémentaire donné est également proportionnel à la probabilité de présence de ces particules dans ce volume, donc cette probabilité est proportionnelle à $|\psi(\mathbf{r})|^2$. Ce résultat s'étend également à la probabilité de présence d'une particule représentée par une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$.

Considérons le volume élémentaire d^3r de l'espace et notons $P(\mathbf{r}) d^3r$ la probabilité de trouver la particule dans cet élément de volume. La quantité $P(\mathbf{r})$ est appelée la *densité de probabilité de présence*. Définissons $P(\mathbf{r})$ par :

$$P(\mathbf{r}) = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (1.2.1)$$

Le module carré de l'onde représente une quantité qui, comme en physique classique, peut être considérée comme proportionnelle à son intensité. On obtiendra la probabilité $\mathcal{P}(\mathcal{V})$ de trouver la particule dans un volume fini $\mathcal{V}$ par intégration de $P(\mathbf{r})$ dans ce volume, soit :

$$\mathcal{P}(\mathcal{V}) = \int_{\mathcal{V}} P(\mathbf{r}) d^3r \quad (1.2.2)$$

En particulier, si l'on effectue une intégration étendue à tout l'espace, on doit avoir :

$$\int P(\mathbf{r}) d^3r = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1 \quad (1.2.3)$$

Les fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r})$ doivent donc être de carré sommable.

La définition (1.2.1) se généralise pour tout système comportant un nombre quelconque de particules. Considérons, par exemple, un système de deux particules de coordonnées $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$; $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2$ est la densité de probabilité de ces particules et $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2$ est la probabilité de trouver la particule 1 dans l'élément de volume d^3r_1 et la particule 2 dans l'élément d^3r_2 . La condition de normalisation s'écrit :

$$\int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2 = 1 \quad (1.2.4)$$

où l'intégrale ci-dessus est une intégrale sextuple étendue à tout l'espace de configuration.

c) Particules indépendantes

Envisageons un système formé de deux particules qui n'interagissent pas entre elles ou dont les interactions peuvent être négligées en première approximation. On peut alors affirmer que les probabilités des coordonnées d'une particule sont indépendantes des probabilités de l'autre. Par suite, la distribution des probabilités pour le système des deux particules doit être égale au produit des probabilités relatives à chaque particule, soit :

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = P_1(\mathbf{r}_1) P_2(\mathbf{r}_2) = |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 \quad (1.2.5)$$

En conséquence, la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ du système de deux particules peut être mise sous la forme du produit des fonctions d'onde $\psi_1(\mathbf{r}_1)$ et $\psi_2(\mathbf{r}_2)$ de chaque

particule, soit :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \quad (1.2.6)$$

Si les particules n'interagissent pas au cours du temps, une telle relation reste également vraie pour les fonctions d'onde exprimées en fonction du temps. La factorisation (1.2.6) se généralise aux systèmes formés d'un nombre quelconque de particules indépendantes.

1.2.2 Propriétés des fonctions d'onde

L'interprétation statistique des fonctions d'onde nécessite certaines propriétés de ces fonctions ; en particulier, qu'elles soient de carré sommable.

a) Coefficient de normalisation

La relation (1.2.3) est la *condition de normalisation* ; pour qu'elle soit vérifiée il suffit de multiplier la fonction d'onde par un nombre convenable N appelé le *coefficient de normalisation*. Si $\psi(\mathbf{r})$ est une fonction de carré sommable non normalisée, on obtient N en écrivant la relation :

$$\int N^2 |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1 \quad (1.2.7)$$

b) Constante de phase

Les solutions ψ de l'équation de Schrödinger sont calculées à un coefficient de proportionnalité près. Or les densités de probabilité $\psi\psi^*$ ne sont pas affectées si l'on multiplie la fonction d'onde par $e^{i\alpha}$, où α est un nombre réel quelconque.

Les fonctions d'onde sont donc définies à une *constante de « phase »* près, de la forme $e^{i\alpha}$, de module égal à l'unité. C'est une multivocité intrinsèque qui ne peut être éliminée mais qui n'affecte nullement les résultats physiques.

c) Uniformité et continuité

L'interprétation statistique de $|\psi|^2$ nécessite l'*uniformité* de la fonction d'onde ψ car, en un point donné, la densité de probabilité de présence ne peut prendre qu'une seule valeur.

La condition de normalisation nécessite que $|\psi|^2$ ait en tout point une valeur finie et il en est donc de même pour la fonction d'onde. De plus, la forme de l'équation de Schrödinger montre que la valeur finie de l'énergie potentielle ainsi que celle de ψ donne une dérivée seconde finie, d'où la continuité de la dérivée première et de la fonction d'onde.

1.2.3 Fonction d'onde dans l'espace des impulsions

En général, on ne pourra pas attribuer une impulsion précise à une particule quantique lorsque l'onde associée sera une superposition d'ondes planes de vecteur d'onde $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ variable. Si l'on envisage de mesurer l'impulsion de la particule,

on pourra seulement définir la probabilité de trouver l'impulsion dans un certain domaine de l'espace des impulsions.

Pour définir cette probabilité, introduisons la transformée de Fourier $\phi(\mathbf{p})$ de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ de la particule, soit :

$$\phi(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} d^3r \quad (1.2.8)$$

La transformation de Fourier établit une correspondance biunivoque entre les fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r})$ et leurs transformées de Fourier grâce à la transformée inverse :

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \phi(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} d^3p \quad (1.2.9)$$

Ainsi la donnée de $\phi(\mathbf{p})$ aussi bien que celle de $\psi(\mathbf{r})$ peuvent servir à définir l'état dynamique de la particule. On appelle $\phi(\mathbf{p})$ la *fonction d'onde dans l'espace des impulsions*. On dira que les fonctions $\psi(\mathbf{r})$ et $\phi(\mathbf{p})$ constituent des *réalisations* équivalentes d'un même état dynamique de la particule.

La densité de probabilité $P(\mathbf{p})$, donnant la probabilité $P(\mathbf{p}) d^3p$ de trouver une valeur de l'impulsion dans l'élément de volume d^3p situé en $\mathbf{p}$, est définie par :

$$P(\mathbf{p}) = \phi(\mathbf{p})\phi^*(\mathbf{p}) = |\phi(\mathbf{p})|^2 \quad (1.2.10)$$

et la condition de normalisation de la fonction $\phi(\mathbf{p})$ est automatiquement vérifiée si la fonction $\psi(\mathbf{r})$ est déjà normalisée.

1.2.4 Valeur moyenne

La notion de probabilité de présence d'une particule en un point donné et à un instant t permet de définir la valeur moyenne prise à cet instant par une fonction quelconque $F(\mathbf{r})$ des coordonnées de la particule. Lorsque la fonction d'onde est connue, il en est de même de $P(\mathbf{r})$, et la valeur moyenne notée $\langle F(\mathbf{r}) \rangle$ des mesures de $F(\mathbf{r})$ réalisées sur un échantillon macroscopique formé d'un très grand nombre de particules identiques, indépendantes les unes des autres, est donnée par :

$$\langle F(\mathbf{r}) \rangle = \int P(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}) d^3r \quad (1.2.11)$$

Il faut naturellement que l'intégrale (1.2.11) converge pour que la valeur moyenne de $F(\mathbf{r})$ ait un sens. A titre d'exemple, la valeur moyenne de la coordonnée x de la particule, compte tenu de la définition (1.2.1) de $P(\mathbf{r})$, s'écrit :

$$\langle x \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}) x \psi(\mathbf{r}) d^3r \quad (1.2.12)$$

La valeur moyenne $\langle F(\mathbf{p}) \rangle$ d'une fonction $F(\mathbf{p})$ de l'impulsion est définie par :

$$\langle F(\mathbf{p}) \rangle = \int \phi^*(\mathbf{p}) F(\mathbf{p}) \phi(\mathbf{p}) d^3p \quad (1.2.13)$$