

Une introduction (ultrabrève) à la mécanique quantique (par temps de covid-19)

Nicolas Dupuis
Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée
Sorbonne Université & CNRS
4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

19 mars 2020

Table des matières

1	Introduction	1
2	Description d'un système quantique : la fonction d'onde	2
3	Évolution temporelle d'un système quantique : l'équation de Schrödinger	3
3.1	États stationnaires	3
3.2	Comment résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps ?	4
4	Pour aller un peu plus loin...	4
4.1	Fonction d'onde en "représentation p_x "	4
4.2	Observables physiques et opérateurs	5
5	Quelques exemples de systèmes quantiques	5
5.1	Particule libre	5
5.2	Puits de potentiel infini	6
5.3	Puits de potentiel fini	7
5.4	Particule dans un piège harmonique : oscillateur harmonique quantique	9
5.5	L'atome d'hydrogène	10

Ces notes ne remplacent en aucun cas le cours de mécanique quantique dispensé par votre professeur. Elles doivent être appréhendées comme un résumé (non exhaustif) de certaines des idées essentielles de la mécanique quantique accompagné d'une discussion de quelques problèmes (plus ou moins) élémentaires.

1 Introduction

À l'exception de la section 5.5, nous considérons uniquement le cas d'une particule non-relativiste de masse m se déplaçant dans un espace unidimensionnel.

Commençons par un rappel élémentaire. En mécanique classique, on décrit une particule à un instant t par sa position x et sa quantité de mouvement $p = mv$ ($v = dx/dt = \dot{x}$ est la vitesse). Si on connaît la position et la vitesse de la particule au temps t_0 , l'évolution temporelle peut être déterminée par la relation fondamentale de la dynamique (deuxième loi de Newton). Pour une particule soumise à une énergie potentielle $V(x)$ (dans la suite on appellera $V(x)$ le potentiel), celle-ci s'écrit

$$\frac{dp}{dt} = -V'(x) \quad \text{soit} \quad m\ddot{x} = -V'(x). \quad (1)$$

Cette équation différentielle du second ordre en temps nécessite deux conditions aux limites pour sa résolution ($x(t_0)$ et $\dot{x}(t_0)$).

La mécanique classique permet de rendre compte d'un très grand nombre de phénomènes physiques, que l'on songe par exemple aux succès de la mécanique céleste (démonstration des lois de Kepler par Newton, "découverte" de la planète Neptune par Le Verrier, etc.). Néanmoins, dès la fin du 19^{ème} siècle et au début du 20^{ème}, les physiciens sont conscients que la mécanique classique n'explique pas toutes les observations expérimentales et présente même certaines inconsistances. Nous n'aborderons pas ici les différentes étapes du développement de la mécanique quantique¹ et nous bornerons à quelques remarques d'ordre général :

- il existe un saut conceptuel entre la mécanique classique et la mécanique quantique. Néanmoins, dans certaines limites (que l'on doit préciser), la mécanique quantique reproduit les résultats de la mécanique classique.
- la mécanique quantique est basée sur un certain nombre de postulats (qui sont posés *a priori*). *In fine* la validité de la théorie quantique, outre sa cohérence interne, repose sur sa capacité à expliquer les observations expérimentales passées et prédire les résultats d'expériences futures.

2 Description d'un système quantique : la fonction d'onde

La mécanique quantique renonce à décrire une particule par la connaissance (exacte) de sa position et de sa vitesse (ou de sa quantité de mouvement). L'état d'une particule est déterminé par une fonction d'onde $\psi(x, t)$. Il s'agit d'une fonction complexe de la position x de la particule et du temps t , qui s'interprète comme une amplitude de probabilité : la probabilité de trouver la particule entre x et $x + dx$ est donnée par le carré de l'amplitude de ψ :

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

La probabilité devant être normalisée, on doit avoir

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1. \quad (3)$$

Deux fonctions d'onde ne différant que par un facteur de phase, $\psi(x, t)$ et $e^{i\alpha}\psi(x, t)$, décrivent la même situation physique ; autrement dit la fonction d'onde est définie "à une phase près".

En toute rigueur, seules les fonctions d'onde normalisables peuvent représenter un état physique de la particule et sont donc acceptables. Il existe néanmoins des fonctions d'onde non normalisables, représentant des états délocalisés dans tout l'espace, et auxquelles il est possible de donner un sens physique. Nous verrons de tels exemples dans le cas de la particule libre (section 5.1). La règle générale est qu'on peut accepter des fonctions d'onde délocalisées dans tout l'espace, non normalisables, mais qu'on doit rejeter celles qui divergent à l'infini car elles ne décrivent aucune situation physique.

On constate donc qu'on ne peut plus, contrairement à la mécanique classique, associer à la particule une position bien déterminée. On peut en revanche calculer sa position moyenne,

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2 x \quad (4)$$

(qui est *a priori* dépendante du temps), ainsi que les fluctuations de x autour de sa valeur moyenne, par exemple la variance

$$\Delta x^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2 x^2 - \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2 x \right)^2. \quad (5)$$

Cette description probabiliste vaut non seulement pour la position de la particule mais également pour sa quantité de mouvement et son énergie (voir la section 4.2).²

1. Pour une introduction historique à la mécanique quantique voir, par exemple, le cours de Madame Sanz, professeur au lycée Saint-Louis.

2. Il peut néanmoins exister des fonctions d'onde correspondant à des états de la particule où la quantité de mouvement ou l'énergie sont connus exactement. C'est le cas, pour l'énergie, des états stationnaires définis dans la section 3.1.

Inégalités d'Heisenberg

On peut en principe calculer la valeur moyenne $\langle p_x \rangle$ de la quantité de mouvement et sa variance $\Delta p_x = \langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle$ (nous utilisons la notation p_x pour souligner qu'il s'agit de la quantité de mouvement selon l'axe x). Les inégalités d'Heisenberg stipulent que Δx et Δp_x ne sont pas indépendants mais vérifient³

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (6)$$

où $\hbar = h/(2\pi)$ (h est la constante de Planck). Il n'est pas possible de connaître simultanément la position et la quantité de mouvement de la particule avec une précision infinie.

3 Évolution temporelle d'un système quantique : l'équation de Schrödinger

La dynamique d'une particule quantique, c'est à dire l'évolution temporelle de sa fonction d'onde, est déterminée par l'équation de Schrödinger⁴

$$\hat{H}\psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t), \quad (7)$$

où \hat{H} est "l'Hamiltonien" de la particule. Il s'agit d'un opérateur (d'où la notation avec le chapeau) : à toute fonction $\psi(x, t)$, il associe une fonction $\hat{H}\psi(x, t)$. Dans le cas d'une particule dans un potentiel $V(x)$, il est donné par

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x), \quad (8)$$

et l'équation de Schrödinger devient

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t). \quad (9)$$

Cette équation étant du premier ordre en temps, elle nécessite une seule condition aux limites. Il suffit de connaître la fonction d'onde à un temps particulier t_0 pour en déduire sa valeur en tout temps t .

D'autre part, l'équation de Schrödinger étant linéaire, toute combinaison linéaire de solutions est aussi solution (principe de superposition). Par exemple, si $\psi_1(x, t)$ et $\psi_2(x, t)$ sont solutions, alors

$$\psi(x, t) = \alpha_1 \psi_1(x, t) + \alpha_2 \psi_2(x, t), \quad (10)$$

où α_1 et α_2 sont deux constantes complexes, est aussi une solution.

3.1 États stationnaires

Les états stationnaires sont définis par des solutions de l'équation de Schrödinger qui s'écrivent sous la forme séparable⁵

$$\psi(x, t) = \varphi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}, \quad (11)$$

où $\varphi(x)$ est une fonction indépendante du temps. Le terme "stationnaire" vient du fait que les grandeurs physiques associées à la fonction d'onde (11) sont indépendantes du temps. Par exemple, la valeur moyenne de la position s'écrit

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2 x = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\varphi(x)|^2 x. \quad (12)$$

3. À trois dimensions, les inégalités d'Heisenberg incluent également $\Delta y \Delta p_y \geq \hbar/2$ et $\Delta z \Delta p_z \geq \hbar/2$. Il existe aussi une inégalité reliant temps et énergie, $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$, que nous ne discutons pas ici.

4. On voit donc comment passer des principes de la mécanique classique (MC) à ceux de la mécanique quantique (MQ) : état de la particule : (x, p) (MC) $\rightarrow \psi(x, t)$ (MQ) ; évolution temporelle : 2ème loi de Newton (MC) \rightarrow équation de Schrödinger (MQ).

5. La forme séparable la plus générale s'écrit $\psi(x, t) = \varphi(x) f(t)$. En injectant cette forme dans l'équation de Schrödinger, on obtient $\hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x)$ et $Ef(t) = i\hbar \dot{f}(t)$, soit $f(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$ si on impose $f(0) = 1$ (ce qui est toujours possible), en accord avec (11).

La normalisation de $\psi(x, t)$ implique celle de $\varphi(x)$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\varphi(x)|^2 = 1 \quad (13)$$

(à condition, comme discuté plus haut, que la fonction d'onde soit normalisable).

En injectant l'expression (11) dans (8), on obtient l'équation de Schrödinger indépendante du temps vérifiée par la partie spatiale de la fonction d'onde,

$$\hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x) \quad \text{soit} \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \varphi(x) = E\varphi(x) \quad (14)$$

pour une particule dans un potentiel $V(x)$. Cette équation montre que $\varphi(x)$ est une fonction propre de l'Hamiltonien \hat{H} avec la valeur propre E .⁶ E s'interprète comme l'énergie de la particule dans l'état stationnaire $\psi(x, t) = \varphi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$. Un état stationnaire a une énergie parfaitement déterminée : $\Delta E = 0$. (Voir aussi la section 4.2.)

La fonction d'onde $\varphi(x)$ est une fonction continue de x . Sa dérivée $\varphi'(x)$ est également continue sauf lorsque le potentiel $V(x)$ présente une discontinuité d'amplitude infinie. $\varphi(x)$ doit s'annuler au bord d'une barrière de potentiel infiniment haute.

3.2 Comment résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps ?

Une propriété fondamentale des états stationnaires est qu'ils forment une base de l'ensemble des fonctions d'onde possibles de la particule. Plus précisément, toute fonction $\psi(x, t_0)$ (t_0 étant un temps donné) peut s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions d'onde φ_n des états stationnaires d'énergie E_n :

$$\psi(x, t_0) = \sum_n c_n \varphi_n(x). \quad (15)$$

Il est facile de vérifier que la solution de l'équation de Schrödinger, vérifiant la condition aux limites (15), est donnée par

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t-t_0)} \varphi_n(x). \quad (16)$$

Autrement dit, pour déterminer la dynamique d'une particule quantique dont on connaît la fonction d'onde au temps t_0 , il suffit d'écrire cette dernière en fonction des états stationnaires [Eq. (15)] et d'utiliser (16).

4 Pour aller un peu plus loin...

4.1 Fonction d'onde en "représentation p_x "

La description de la particule par une fonction d'onde $\psi(x, t)$ privilégie la position par rapport à la quantité de mouvement. Il est néanmoins possible de définir une fonction de p_x ,

$$\tilde{\psi}(p_x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar}p_x x} \psi(x, t), \quad (17)$$

qui donne la probabilité que la particule ait une quantité de mouvement comprise entre p_x et $p_x + dp_x$: $dP(p_x, t) = |\tilde{\psi}(p_x, t)|^2 dp_x$. La valeur moyenne de la quantité de mouvement est alors simplement donnée par⁷

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp_x |\tilde{\psi}(p_x, t)|^2 p_x. \quad (18)$$

La relation (17) entre $\psi(x, t)$ et $\tilde{\psi}(p_x, t)$ s'appelle une transformée de Fourier. C'est cette relation qui implique l'inégalité d'Heisenberg (6). On appelle parfois $\psi(x, t)$ la fonction d'onde "en représentation x " et $\tilde{\psi}(p_x, t)$ la fonction d'onde "en représentation p_x ".

6. On admettra que les valeurs propres de \hat{H} sont nécessairement réelles.

7. Il est aussi possible de calculer $\langle p_x \rangle$ à partir de $\psi(x, t)$; voir la section 4.2.

4.2 Observables physiques et opérateurs

À toute observable physique A définie en mécanique classique (par exemple la position x , la quantité de mouvement p_x ou l'énergie E), on associe en mécanique quantique un opérateur, que l'on note \hat{A} . La valeur moyenne de l'observable A est alors définie par

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \hat{A} \psi(x, t), \quad (19)$$

et sa variance est donnée par

$$\Delta A = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \hat{A}^2 \psi(x, t) - \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \hat{A} \psi(x, t) \right)^2. \quad (20)$$

Pour chaque observable A , il faut connaître l'opérateur associé. Pour la position x , l'opérateur \hat{x} est simplement défini par $\hat{x}\psi(x, t) = x\psi(x, t)$; on retrouve bien, à partir de (19) et (20), les expressions (4) et (5). Pour la quantité de mouvement, $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$: $\hat{p}_x\psi(x, t) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\psi(x, t)$. La valeur moyenne de la quantité de mouvement s'écrit

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x, t). \quad (21)$$

L'opérateur associé à l'énergie est l'Hamiltonien \hat{H} , que l'on peut réécrire en fonction des opérateurs \hat{x} et \hat{p}_x :⁸

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(\hat{x}), \quad (22)$$

ce qui rappelle l'expression classique de l'énergie $E = p_x^2/(2m) + V(x)$. La valeur moyenne de l'énergie est donnée par

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \hat{H} \psi(x, t) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(\hat{x}) \right) \psi(x, t) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x, t). \end{aligned} \quad (23)$$

Pour un état stationnaire, on trouve

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \hat{H} \psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi^*(x) \hat{H} \varphi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi^*(x) E \varphi(x) = E \quad (24)$$

et, par un calcul similaire, $\Delta E = 0$, ce qui confirme que l'énergie est parfaitement déterminée dans ce cas.

5 Quelques exemples de systèmes quantiques

5.1 Particule libre

Les états stationnaires d'une particule libre vérifient l'équation aux valeurs propres

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi''(x) = E \varphi(x). \quad (25)$$

Pour une énergie E positive, les solutions sont de la forme

$$\varphi_k(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}, \quad (26)$$

8. $V(\hat{x})$ est une fonction de l'opérateur \hat{x} . Son action sur une fonction $\psi(x, t)$ est simplement : $V(\hat{x})\psi(x, t) = V(x)\psi(x, t)$.

où A et B sont deux constantes complexes et $k = \sqrt{2mE}/\hbar$. Si on inclut la dépendance temporelle en $e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$, on obtient

$$\psi_k(x, t) = Ae^{i(kx - \omega_k t)} + Be^{i(-kx - \omega_k t)}, \quad (27)$$

où on a introduit la pulsation $\omega_k = E/\hbar = \hbar k^2/(2m)$. Cette fonction d'onde correspond à la somme de deux ondes planes : i) une onde plane d'amplitude A se propageant dans le sens des x positifs avec une vitesse de phase $v_\varphi(k) = \omega_k/k = \hbar k/(2m)$ et une vitesse de groupe $v_g(k) = d\omega_k/dk = \hbar k/m$, ii) une onde plane d'amplitude B se propageant dans le sens des x négatifs avec une vitesse de phase $v_\varphi(k) = -\omega_k/k$ et une vitesse de groupe $v_g(k) = -d\omega_k/dk = -\hbar k/m$.

L'ensemble des énergies $E_k = \hbar^2 k^2/(2m) = \hbar \omega_k$ forment un spectre continu qui s'étend sur toutes les valeurs positives. Un tel spectre, sur un intervalle borné ou non, est caractéristique d'états non liés ou "diffusifs" (ou encore "étendus" ou "délocalisés"). L'indice k , ici un vecteur d'onde, qui permet d'indexer les différents états stationnaires, s'appelle un nombre quantique. Il varie continûment pour des états non liés et prend des valeurs discrètes pour des états liés (voir les sections 5.2-5.4).

La fonction d'onde (27) décrit une particule délocalisée dans tout l'espace avec une densité de probabilité de présence

$$P(x) = |\psi_k(x, t)|^2 = |A|^2 + |B|^2 + AB^* e^{2ikx} + A^* B e^{-2ikx}. \quad (28)$$

Elle n'est pas normalisable, puisque l'intégrale de $P(x)$ sur \mathbb{R} diverge, et ne peut représenter un état quantique de la particule au sens strict. Néanmoins, elle n'est pas dénuée de signification physique car elle permet de construire un paquet d'onde représenté par la fonction d'onde⁹

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{\sqrt{2\pi}} e^{i(kx - \omega_k t)} g(k). \quad (29)$$

Si $g(k) = |g(k)|e^{i\alpha(k)}$ est une fonction dont l'amplitude $|g(k)|$ est piquée en k_0 avec une largeur Δk , alors on peut montrer que la densité de probabilité $P(x, t) = |\psi(x, t)|^2$ est piquée en $x_M(t) = v_g(k_0)t - \alpha'(k_0)$ avec une largeur $\Delta x \sim 1/\Delta k$. Le paquet d'onde se déplace à la vitesse de groupe $v_g(k_0) = \hbar k_0/m$. On retrouve la description approchée d'une particule classique de quantité de mouvement $p_0 = \hbar k_0$ et d'énergie $E = p_0^2/(2m)$ se propageant à la vitesse p_0/m . La description n'est qu'approchée car les inégalités d'Heisenberg interdisent de spécifier la position et la quantité de mouvement avec une précision infinie mais imposent $\Delta x \Delta k \geq 1/2$.

Considérons maintenant le cas où l'énergie E est négative. Les solutions de l'équation différentielle peuvent s'écrire sous la forme

$$\varphi(x) = Ae^{\kappa x} + Be^{-\kappa x}, \quad (30)$$

où $\kappa = \sqrt{2m|E|}$. Cette fonction d'onde n'est pas normalisable et diverge en $\pm\infty$. Conformément à la règle générale donnée dans la section 2, elle doit donc être rejetée. Pour une particule libre, il n'y a pas d'état stationnaire d'énergie négative.

5.2 Puits de potentiel infini

Considérons un puits de potentiel infini défini par

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{si } x < 0 \\ 0 & \text{si } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{si } x > L \end{cases} \quad (31)$$

Les régions où le potentiel $V(x)$ est infini sont interdites à la particule : $\varphi(x) = 0$.¹⁰ Comme la fonction d'onde est continue, on doit avoir $\varphi(0) = \varphi(L) = 0$. En revanche, la marche de potentiel en $x = 0$ et $x = L$ étant infinie, on ne demande pas la continuité de $\varphi'(x)$.¹¹ Dans la région $0 \leq x \leq L$, l'équation de Schrödinger (indépendante

9. On cherche ici à décrire un paquet d'onde se propageant dans le sens des x positifs et on ne retient donc que la partie en $e^{i(kx - \omega_k t)}$ de $\psi_k(x, t)$.

10. Dans le cas contraire, le terme de potentiel $V(x)\varphi(x)$ dans l'équation de Schrödinger serait infini et ne saurait être compensé par le terme cinétique $-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi''(x)$ pour donner $E\varphi(x)$ (qui est nécessairement fini pour $E < 0$).

11. On constate, *a posteriori*, que $\varphi'(x)$ n'est pas continue en $x = 0$ et $x = L$ [Eq. (33)].

du temps) est similaire à celle d'une particule libre [Eq. (25)]. Les solutions sont données par (26) ou, de manière équivalente,¹²

$$\varphi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx) \quad (k \geq 0). \quad (32)$$

Les conditions aux limites en $x = 0$ et $x = L$ imposent $A = 0$ et $k = n\pi/L$ ($n = 1, 2, \dots$). Les états stationnaires (normalisés) s'écrivent

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(n \frac{\pi x}{L}\right) \quad \text{avec} \quad E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}. \quad (33)$$

Contrairement au cas de la particule libre, les énergies des états stationnaires ne prennent que des valeurs discrètes. Un tel spectre est caractéristique d'états liés, c'est à dire d'états localisés dans une région finie de l'espace. Le nombre quantique n ne prend que des valeurs discrètes (comme attendu dans le cas d'états liés). Par définition, l'état fondamental est l'état stationnaire d'énergie minimale (E_1).

Il est facile de calculer la position moyenne dans le puits, $\langle x \rangle = L/2$, ainsi que la variance

$$\Delta x^2 = L^2 \left(\frac{1}{12} - \frac{1}{2n^2\pi^2} \right). \quad (34)$$

Pour la quantité de mouvement, on obtient $\langle p_x \rangle = 0$ et

$$\Delta p_x^2 = n^2 \frac{\pi^2}{L^2} \hbar^2, \quad (35)$$

d'où

$$\Delta x \Delta p_x = \hbar \left(n^2 \frac{\pi^2}{12} - \frac{1}{2} \right)^{1/2}. \quad (36)$$

Pour l'état fondamental on obtient $\Delta x \Delta p_x \simeq 0.568\hbar$, un résultat très proche de la limite inférieure $\hbar/2$ imposée par les inégalités d'Heisenberg. En revanche, pour les grands nombres quantiques ($n \gg 1$), $\Delta x \Delta p_x \simeq \hbar n \pi / (2\sqrt{3})$ est largement au-dessus de $\hbar/2$.

On observe d'autre part que la fonction d'onde de nombre quantique n s'annule en $n - 1$ points dans l'intervalle $]0, L[$; on dit qu'elle possède $n - 1$ noeuds.¹³ Ceci est un résultat général : le nombre de noeuds de la fonction d'onde croît avec l'énergie. La densité de probabilité de présence pour l'état d'énergie E_n est donnée par

$$P_n(x) = |\varphi_n(x)|^2 = \frac{2}{L} \left[\sin\left(n \frac{\pi x}{L}\right) \right]^2. \quad (37)$$

Il est intéressant de comparer ce résultat au cas d'une particule classique, animée d'un mouvement périodique de période $T = 2L/v = L\sqrt{2m/E}$ dû aux réflexions sur les barrières de potentiel infinies en $x = 0$ et $x = L$ ($E = mv^2/2$ est l'énergie de la particule). La densité de probabilité de présence associée est $P_{cl}(x) = 1/L$. On constate que pour l'état fondamental $n = 1$, $P_1(x)$ diffère significativement du résultat classique. En revanche, pour les grandes valeurs de n , $P_n(x)$ oscille rapidement autour $P_{cl}(x)$.

Nous pouvons donc conclure, et il s'agit d'un résultat général de la mécanique quantique, que dans la limite des grands nombres quantiques, on retrouve une description classique (même si les fonctions d'onde oscillent souvent très fortement).

5.3 Puits de potentiel fini

Considérons maintenant un puits de potentiel fini défini par

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{si } x < -L/2 & \text{(région I)} \\ 0 & \text{si } -L/2 \leq x \leq L/2 & \text{(région II)} \\ V_0 & \text{si } x > L/2 & \text{(région III)} \end{cases} \quad (38)$$

où $V_0 > 0$. Pour des énergies E supérieures à V_0 , on obtient un spectre continu correspondant à des fonctions d'onde délocalisées dans tout l'espace et non normalisables.

¹². Compte-tenu des conditions aux limites, $\varphi(0) = \varphi(L) = 0$, il est avantageux de prendre les solutions sous la forme (32) plutôt que (26).

¹³. On remarquera l'analogie avec le problème de la corde vibrante fixée à ses deux extrémités.

Ici nous souhaitons discuter en détails les états liés correspondant à des énergies inférieures à V_0 et des fonctions d'onde localisées principalement entre $-L/2$ et $L/2$.¹⁴ L'équation de Schrödinger s'écrit

$$\begin{aligned}\varphi''(x) - \kappa^2\varphi(x) &= 0 & (\text{régions I et III}) \\ \varphi''(x) + k^2\varphi(x) &= 0 & (\text{région II})\end{aligned}\quad (39)$$

où $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ et $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. $\varphi(x)$ peut donc s'écrire sous la forme

$$\varphi(x) = \begin{cases} B_1 e^{\kappa x} + B_1' e^{-\kappa x} & (\text{région I}) \\ A_2 e^{ikx} + A_2' e^{-ikx} & (\text{région II}) \\ B_3 e^{\kappa x} + B_3' e^{-\kappa x} & (\text{région III}) \end{cases}\quad (40)$$

La fonction d'onde ne pouvant diverger à l'infini, on doit avoir $B_1' = B_3 = 0$. On notera que $\varphi(x)$ est non nulle dans la barrière de potentiel, une région qui est classiquement interdite à une particule d'énergie inférieure à V_0 . La continuité de φ et φ' en $x = -L/2$ et $x = L/2$ impose

$$\begin{cases} B_1 e^{-\kappa L/2} = A_2 e^{-ikL/2} + A_2' e^{ikL/2}, \\ \kappa B_1 e^{-\kappa L/2} = ik A_2 e^{-ikL/2} - ik A_2' e^{ikL/2}, \end{cases}\quad (41)$$

et

$$\begin{cases} B_3' e^{-\kappa L/2} = A_2 e^{ikL/2} + A_2' e^{-ikL/2}, \\ -\kappa B_3' e^{-\kappa L/2} = ik A_2 e^{ikL/2} - ik A_2' e^{-ikL/2}. \end{cases}\quad (42)$$

En éliminant B_1 et B_3' , on obtient finalement

$$\begin{cases} A_2(\kappa - ik) + A_2' e^{ikL}(\kappa + ik) = 0, \\ A_2 e^{ikL}(\kappa + ik) + A_2'(\kappa - ik) = 0. \end{cases}\quad (43)$$

Ce système d'équations admet une solution non-triviale uniquement si son déterminant s'annule :

$$e^{2ikL} = \left(\frac{\kappa - ik}{\kappa + ik} \right)^2.\quad (44)$$

D'autre part, k et κ ne sont pas indépendants mais vérifient $k^2 + \kappa^2 = 2mV_0/\hbar^2 \equiv k_0^2$.

Dans le cas où

$$e^{ikL} = -\frac{\kappa - ik}{\kappa + ik} \quad \text{i.e.} \quad \frac{\kappa}{k} = \tan\left(\frac{kL}{2}\right),\quad (45)$$

on doit résoudre

$$\begin{cases} k^2 + \kappa^2 = k_0^2, \\ \frac{\kappa}{k} = \tan\left(\frac{kL}{2}\right), \end{cases} \quad \text{soit} \quad \begin{cases} \frac{k}{k_0} = \left| \cos\left(\frac{kL}{2}\right) \right|, \\ \frac{\kappa}{k} = \tan\left(\frac{kL}{2}\right). \end{cases}\quad (46)$$

Ce système peut se résoudre graphiquement en cherchant l'intersection des courbes k/k_0 et $|\cos(kL/2)|$ en fonction de la variable k , avec la condition $\tan(kL/2) > 0$. On constate que seules certaines valeurs discrètes de k sont possibles, et on retrouve un spectre discret d'états liés. D'autre part, il est facile de constater que l'équation (45) implique $A_2 = A_2'$ et $B_1 = B_3'$: la fonction d'onde $\varphi(x) = \varphi(-x)$ est paire.

Le cas où

$$e^{ikL} = \frac{\kappa - ik}{\kappa + ik}\quad (47)$$

se traite de manière similaire. On obtient le système

$$\begin{cases} \frac{k}{k_0} = \left| \sin\left(\frac{kL}{2}\right) \right|, \\ \frac{\kappa}{k} = -\cotan\left(\frac{kL}{2}\right), \end{cases}\quad (48)$$

que l'on peut résoudre graphiquement par l'intersection des courbes k/k_0 et $|\sin(kL/2)|$ avec la condition $\tan(kL/2) < 0$. Les solutions correspondantes sont impaires $\varphi(x) = -\varphi(-x)$.

14. La méthode de résolution proposée s'applique à tous les problèmes où le potentiel est constant par morceaux (puits ou barrière de potentiel, marche de potentiel) : i) on résout l'équation de Schrödinger séparément dans chaque région où le potentiel est constant, ii) on écrit les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée aux frontières entre régions, iii) on résout, éventuellement graphiquement, les équations obtenues afin d'obtenir l'ensemble des valeurs possibles de l'énergie et les fonctions d'onde correspondantes.

Une remarque pour les “experts”. On constate que les états stationnaires sont soit pairs ($\varphi(-x) = \varphi(x)$) soit impairs ($\varphi(-x) = -\varphi(x)$) sous parité, c’est à dire lorsqu’on inverse le sens de l’axe des x (ce qui revient à changer x en $-x$). Ceci est une conséquence de l’invariance de l’Hamiltonien sous parité lorsque $V(-x) = V(x)$ est pair. Introduisons l’opérateur parité \hat{P} défini par son action sur les fonctions d’onde : $\hat{P}\varphi(x) = \varphi(-x)$. L’invariance sous parité de l’Hamiltonien implique $\hat{P}\hat{H} = \hat{H}\hat{P}$, i.e. $\hat{P}\hat{H}\varphi(x) = \hat{H}\hat{P}\varphi(x)$ pour toute fonction $\varphi(x)$; on dit que \hat{H} et \hat{P} commutent. Cette propriété implique que l’on peut trouver une base d’état propres communs à \hat{H} et \hat{P} . Les états propres de \hat{H} sont les états stationnaires qui nous intéressent au premier chef. Les états propres de \hat{P} sont eux définis par $\hat{P}\varphi(x) = \lambda\varphi(x)$ soit $\varphi(-x) = \lambda\varphi(x)$. Comme $\hat{P}^2 = \hat{I}$ (l’opérateur identité),¹⁵ les valeurs propres de \hat{P} vérifient $\lambda^2 = 1$, soit $\lambda = \pm 1$. Les états propres associés à la valeur propre $\lambda = 1$ sont pairs sous parité, ceux associés à $\lambda = -1$ sont impairs. On en conclut que l’on peut chercher les états propres de \hat{H} sous la forme d’états pairs ou impairs. Dans le problème simple du puits de potentiel, on ne gagne pas grand chose à procéder de la sorte, la solution de l’équation aux valeurs propres $\hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x)$ étant élémentaire. Dans des problèmes de mécanique quantique plus difficiles, l’utilisation des symétries de l’Hamiltonien (invariance sous parité, translation, rotation, etc.) est indispensable.

5.4 Particule dans un piège harmonique : oscillateur harmonique quantique

Nous discutons dans cette section le cas d’un potentiel harmonique $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$ de pulsation ω correspondant, en mécanique classique, au problème de l’oscillateur harmonique. L’équation aux valeurs propres

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\right)\varphi(x) = E\varphi(x) \quad (49)$$

est non triviale. Néanmoins, on peut facilement vérifier que la fonction normalisée

$$\varphi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \quad (50)$$

est un état stationnaire d’énergie $E_0 = \hbar\omega/2$. On admettra qu’il s’agit de l’état fondamental de l’oscillateur harmonique quantique.¹⁶ Contrairement au cas classique, la particule dans son état fondamental a une énergie non nulle (appelée énergie de point zéro) et n’est pas localisée au fond du puits, ce qui serait en contradiction avec les inégalités d’Heisenberg,¹⁷ mais voit sa position fluctuer autour de $x = 0$:

$$\langle x \rangle = 0, \quad \Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}. \quad (51)$$

Pour la quantité de mouvement, on trouve

$$\langle p_x \rangle = 0, \quad \Delta p_x = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}, \quad (52)$$

et par conséquent

$$\Delta x \Delta p_x = \frac{\hbar}{2}, \quad (53)$$

ce qui est la valeur minimale compatible avec l’inégalité d’Heisenberg. On observe également que la particule a une probabilité de présence non nulle dans les régions classiquement inaccessibles où $V(x) > E_0$.

Une étude détaillée de l’équation (49) montre que l’oscillateur harmonique quantique possède un spectre discret d’énergies $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ indicées par un entier $n \geq 0$. Comme dans le cas du puits de potentiel étudié dans les sections 5.2 et 5.3 on constate que les états de grands nombres quantiques ($n \gg 1$) reproduisent la description classique.

15. $\hat{P}^2\varphi(x) = \hat{P}\varphi(-x) = \varphi(x)$

16. On peut s’en convaincre en remarquant que $\varphi_0(x)$ ne possède pas de noeuds (voir la discussion dans la section 5.2).

17. Pour une fonction d’onde $\psi(x, t)$ (qui ne sera pas un état stationnaire) fortement localisée autour de $x = 0$ (i.e. $\Delta x \ll \sqrt{\hbar/(2m\omega)}$), l’inégalité d’Heisenberg implique que $\Delta p_x \gg \sqrt{m\hbar\omega/2}$ et par conséquent une grande énergie cinétique : $\langle E \rangle \gg \hbar\omega/2$.

5.5 L'atome d'hydrogène

La mécanique quantique s'applique bien évidemment à la physique atomique. Considérons le cas le plus simple, celui de l'atome d'hydrogène.

La masse du proton étant beaucoup plus grande que celle de l'électron, on peut considérer que le centre de gravité de l'atome coïncide avec la position du proton. Dans le repère associé au centre de gravité, l'énergie classique de l'électron est la somme de son énergie cinétique et de l'énergie potentielle due à l'interaction de Coulomb avec le proton : $E = \vec{p}^2/(2m) + V(r)$ où $V(r) = -e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$ et $r = \|\vec{r}\|$.¹⁸ Dans l'approche quantique, on décrit l'électron par sa fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$.¹⁹ Les états stationnaires sont définis par $\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ où la partie spatiale vérifie l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\varphi(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}), \quad (54)$$

où $\Delta = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$ est l'opérateur laplacien. Pour des raisons évidentes de symétrie, il est judicieux de réécrire cette équation en coordonnées sphériques,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \varphi(r, \theta, \phi) = E\varphi(r, \theta, \phi), \quad (55)$$

et l'on cherche les fonctions propres $\varphi(\vec{r})$ comme fonctions des variables r, θ, ϕ .

Instruit par les exemples unidimensionnels discutés dans les sections précédentes, on s'attend à trouver des états non liés avec un spectre d'énergie continu et, pour des énergies plus faibles, des états liés présentant un spectre d'énergies discrètes E_n . Les états qui nous intéressent ici sont les états liés : l'électron reste alors confiné au voisinage du proton (sa fonction d'onde décroît exponentiellement au-delà d'une certaine distance électron-proton). Mais contrairement au cas du puits de potentiel ou de l'oscillateur harmonique unidimensionnels, à chaque énergie E_n sont associés plusieurs états (on dit que ces états sont dégénérés). Le nombre quantique n n'est donc pas suffisant pour indiquer les états stationnaires ; il faut nécessairement introduire d'autres nombres quantiques.

La solution à ce problème est de définir un état stationnaire non seulement par l'énergie E_n mais aussi par la valeur du moment cinétique orbital $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$.²⁰ Comme pour toute observable physique (position, quantité de mouvement, etc.), on ne peut connaître en général le moment cinétique de l'électron que de manière probabiliste (voir la section 4.2). Dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'invariance de l'Hamiltonien sous rotation (c'est à dire lorsqu'on change \vec{r} en $\mathcal{R}\vec{r}$ où \mathcal{R} est une rotation de \mathbb{R}^3) implique que l'on peut chercher des états stationnaires d'énergie E_n qui aient aussi une valeur bien déterminée de \vec{L}^2 et L_z (la composante de \vec{L} suivant z). Ces valeurs ne sont cependant pas quelconques. \vec{L}^2 ne peut prendre que les valeurs quantifiées $\ell(\ell+1)\hbar^2$ (avec ℓ un entier positif ou nul) ; \vec{L}^2 , et donc ℓ , étant fixé, L_z peut alors prendre les valeurs $m\hbar$ avec m un entier satisfaisant $-\ell \leq m \leq \ell$. On peut ainsi montrer que les états propres $\varphi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi)$, d'énergie E_n , sont indicés par trois nombres quantiques entiers : n, ℓ et m , avec les contraintes $n \geq 1, 0 \leq \ell \leq n-1$ et $-\ell \leq m \leq \ell$.²¹ Le spectre d'énergie des états liés est défini par

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2} \quad (56)$$

avec

$$E_I = \frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \simeq 13.6 \text{ eV}, \quad (57)$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \simeq 0.529 \text{ \AA} \text{ (rayon de Bohr)}.$$

La dégénérescence du niveau d'énergie E_n , c'est à dire le nombre d'états $\varphi_{n,\ell,m}$ (n étant fixé), est égale à

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} 1 = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = n^2. \quad (58)$$

18. On utilise la notation $\vec{p}^2 = \vec{p} \cdot \vec{p} = \|\vec{p}\|^2$.

19. Nous ne prenons pas en compte le spin de l'électron (voir cependant la note 21).

20. À une dimension, le moment cinétique orbital est nul car \vec{r} et \vec{p} sont parallèles.

21. Lorsque l'on prend en compte le spin de l'électron (qui est une particule de spin 1/2), il faut rajouter un nombre quantique $m_S = \pm 1/2$ pouvant prendre deux valeurs différentes.

Précisons (pour les “experts”) : en mécanique quantique on associe au moment cinétique orbital un opérateur \hat{L} . L’invariance sous rotation de l’Hamiltonien implique que \hat{H} commute avec \hat{L} et \hat{L}^2 . Comme \hat{L}^2 commute avec \hat{L}_z , il existe une base d’états propres communs aux opérateurs \hat{H} , \hat{L}^2 et \hat{L}_z .²² Les états stationnaires (les états propres de \hat{H}) peuvent donc être choisis comme étant également états propres de \hat{L}^2 et \hat{L}_z . Les fonctions propres communes à \hat{L}^2 et \hat{L}_z sont généralement notées $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ (elles ne dépendent pas de r) : $\hat{L}^2 Y_\ell^m(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1)\hbar^2 Y_\ell^m(\theta, \phi)$ et $\hat{L}_z Y_\ell^m(\theta, \phi) = m\hbar Y_\ell^m(\theta, \phi)$ où les entiers ℓ et m vérifient $\ell \geq 0$ et $-\ell \leq m \leq \ell$. En écrivant la fonction d’onde sous la forme

$$\varphi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r)Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (59)$$

les relations $\hat{L}^2 \varphi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi) = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \varphi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi)$ et $\hat{L}_z \varphi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi) = m\hbar \varphi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi)$ sont automatiquement satisfaites et l’équation de Schrödinger se ramène à

$$\hat{H}R_{n,\ell}(r)Y_\ell^m(\theta, \phi) = E_n R_{n,\ell}(r)Y_\ell^m(\theta, \phi). \quad (60)$$

Le nombre n , qui détermine l’énergie, est appelé nombre quantique principal et caractérise ce que l’on appelle une couche électronique. Chaque couche caractérisée par n comporte n sous-couches correspondant aux différentes valeurs de ℓ ($0 \leq \ell \leq n - 1$). Enfin, chaque sous-couche comporte $2\ell + 1$ états distincts, associés aux $2\ell + 1$ valeurs possibles de m pour ℓ fixé.

Le nombre quantique ℓ détermine la dépendance angulaire de la densité de probabilité de présence $|\psi(r, \theta, \phi)|^2$ de l’électron. À chacune des valeurs de ℓ est associée une fonction d’onde d’un type particulier appelé orbitale atomique. Lorsque $\ell = 0$, la densité de probabilité de présence ne dépend pas de θ et ϕ (symétrie sphérique). Ces orbitales sont dites de type s . À titre d’exemple, la fonction d’onde de l’état fondamental est donnée par

$$\varphi_{n=1,\ell=0,m=0}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}. \quad (61)$$

Lorsque $\ell = 1$ la densité de probabilité de présence possède une symétrie axiale. Ces orbitales sont dites de type p et les trois valeurs possibles de m permettent de définir, de manière standard, les trois orbitales p_x , p_y et p_z . Les orbitales $\ell = 2$ sont dites de type d , etc.

La notation spectroscopique, couramment utilisée en chimie, consiste à désigner une sous-couche par le nombre n correspondant suivi de la lettre qui caractérise la valeur de ℓ . Ainsi, le niveau fondamental (qui est non dégénéré) comprend la seule sous-couche $1s$; le premier niveau excité comprend les sous-couches $2s$ et $2p$, le deuxième niveau excité les sous-couches $3s$, $3p$ et $3d$, etc.

22. On ne peut pas trouver une base d’états propres communs à \hat{H} et $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$, car les différentes composantes de \hat{L} ne commutent pas entre elles.