



ECOLE
POLYTECHNIQUE
DE BRUXELLES

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

SYNTHÈSE

Physique quantique et statistique

PHYS-H-200

Auteur :
Nicolas ENGLEBERT

24 février 2015

Pré-requis du cours de M. Haelterman

Introduction à la mécanique quantique

La conjecture de de Broglie

S'il n'y a pas d'interactions, l'énergie d'une particule vaut son énergie cinétique :

$$\omega = \frac{2\pi}{h} \cdot \frac{1}{2}mv^2 \Leftrightarrow \omega = \frac{2\pi}{h} \cdot E \Rightarrow E = \frac{h}{2\pi}\omega$$

Le vecteur d'onde est associé à la quantité de mouvement ($\vec{p} = m\vec{v}$)

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{h}m\vec{v} \Leftrightarrow \frac{2\pi}{h}\vec{p} \Rightarrow \vec{p} = \frac{h}{2\pi}\vec{k}$$

En posant $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ on trouve la conjoncture de de Broglie :

$$\left\{ \begin{array}{l} E = \hbar\omega \\ \vec{p} = \hbar\vec{k} \\ \text{Fonction d'onde : } \Psi = A.e^{i(kz - \omega t)} \end{array} \right.$$

La relativité restreinte

Transformations de Lorentz

$$\left\{ \begin{array}{l} z' = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}z - \frac{v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}t \\ t' = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}t - \frac{\frac{v^2}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}z \end{array} \right.$$

Contraction des longueurs et dilatation du temps

En posant $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$:

$$\left\{ \begin{array}{ll} t_0 = t'_0\gamma & > t'_0 \\ l_0 = \frac{l'_0}{\gamma} & < l'_0 \end{array} \right.$$

Dynamique relativiste

Force relativiste

Dans le petit diagramme, on pouvait représenter une accélération par un changement incessant de référentiel : $\frac{d\theta_i}{dT'_i} = cste$. La force serait ainsi :

$$f = E_0 \frac{d\theta_i}{dT'_i}$$

Sachant que $dT_i = dT'_i \cos \theta_i$:

$$f = E_0 \cos \theta_i \frac{d\theta_i}{dT_i}$$

Exprimé avec un angle réel :

$$f = E_0 \cosh \theta \frac{d\theta}{dT}$$

Énergie relativiste

On peut retrouver l'énergie (cinétique) en intégrant f

$$E = \int_0^z f \cdot dz = E_0 \int_0^z \cosh \theta \frac{d\theta}{dT} \cdot dz = E_0 \int_0^\theta \cosh \theta \frac{dz}{dT} d\theta$$

Or $\frac{dz}{dT} = \tanh \theta$:

$$E = E_0 \int_0^\theta \overbrace{\cosh \theta \tanh \theta}^{\sinh \theta} d\theta$$

Comme $\cosh \theta = \frac{1}{\sqrt{1 - \tanh^2 \theta}}$ et que $V = \tanh \theta$

$$E_c = E_0 \frac{1}{\sqrt{1 - V^2}} - E_0$$

Pour valider cette relation, il faut retrouver à faible vitesse $\frac{1}{2}mv^2$. Ceci n'est possible que si $E_0 = mc^2$.

En remplaçant $E_0 = mc^2$ et $V = v^2/c^2$:

$$E_c = \underbrace{mc^2 \frac{1}{1 - \frac{v^2}{c^2}}}_{E} - mc^2$$

On remarque que l'énergie totale E est la somme de son énergie cinétique et de son énergie au repos :

$$E = E_c + mc^2$$

On peut également dire que :

$$E = mc^2 \cosh \theta \quad (= \gamma mc^2)$$

Impulsion relativiste

On trouve l'impulsion en intégrant f par rapport au temps.

$$p = mc \sinh \theta \quad (= \gamma mv)$$

Petite relation

C'est assez râlant d'entamer une nouvelle page, mais c'est assez important ! Pour rappel, nous avons $\begin{cases} E = mc^2 \cosh \theta \\ p = mv \sinh \theta \end{cases}$. Connaissant la relation $\cosh^2 - \sinh^2 = 1$ on peut dire que

$$E_0^2 = m^2 c^4 = E^2 - c^2 p^2$$

Si la masse est nulle, nous avons $E^2 = cp^2 \Leftrightarrow \frac{E}{c} = p$.

Chapitre 1

Introduction

1.1 Fondement microscopiques de la physique

La *physique quantique* porte sur l'étude des lois et propriétés du monde microscopique alors que la *physique statistique* tente d'expliquer les lois du monde macroscopique en se basant sur les propriétés du monde microscopique sous-jacent, mais sans en considérer tous les détails.

Pour se faire, on a défini quelques principes fondamentaux :

1. L'univers possède trois dimensions spatiales et une de temps : *espace temps*.
2. L'univers est formé d'entités élémentaires appelées *particules*.
3. Tous les phénomènes observés sont le résultat d'*interactions* entre ces particules.
4. Certaines grandeurs mesurables sont *conservées*.

1.2 L'espace-temps et la relativité restreinte

On peut associer mathématiquement à un événement comme le fait d'être un point $\vec{r} = (x, y, z)$ à l'instant t à un *quadrivecteur* :

$$(ct, x, y, z) = (ct, \vec{r}) \quad (1.1)$$

En introduisant la relativité restreinte, deux postulats s'expriment :

1. Les lois de la nature ont la même forme dans deux systèmes de référence quelconques en translation à vitesse constante l'un par rapport à l'autre.
2. La vitesse de la lumière dans le vide est indépendante du mouvement de sa source.

Ces deux postulats se vérifient si l'espace et le temps ne forment qu'une seule entité et que les relations entre les coordonnées d'espace et de temps sont données par les *transformations de Lorentz*. De façon générale, on appellera dès lors *quadrivecteur* :

$$A = (A_t, A_x, A_y, A_z) = (A_t, \vec{A}) \quad (1.2)$$

Le produit scalaire **invariant** entre deux quadrivecteurs A et B est donné par

$$A \circ B = A_t B_t - \vec{A} \cdot \vec{B} = A_t B_t - A_x B_x - A_y B_y - A_z B_z \quad (1.3)$$

La **norme pseudo-euclidienne**¹ est définie par :

$$A^2 = A_t^2 - A^2 \quad \begin{cases} A^2 > 0 : \text{type temps, cf } (ct, 0, 0, 0) \\ A^2 < 0 : \text{type espace, cf } (0, x, y, z) \\ A^2 = 0 : \text{type lumière} \end{cases} \quad (1.4)$$

1. Elle définit une distance dans l'espace temps, grandeur indépendante du système de référence choisi.

En effet, pour la lumière $A^2 = 0$:

$$c^2 t^2 - r^2 = 0 \quad (1.5)$$

Cette équation étant invariable, elle confirme que c est c pour tout référentiel.

Un autre vecteur important pour une particule de masse m est le *quadrivecteur énergie-impulsion* :

$$P = (E/c, \vec{p}) \quad (1.6)$$

Comme mentionné dans le rappel, l'énergie totale vaut l'énergie de masse + l'énergie cinétique ²

$$E = E_0 + T = mc^2 + T \quad (1.7)$$

On peut définir la vitesse de la particule à partir de son impulsion et énergie par la relation

$$\vec{v} = \frac{c^2}{E} \vec{p} \quad (1.8)$$

Il y a **invariance de la norme de P** entre un référentiel propre ($\vec{v} = \vec{p} = T = 0$) et un référentiel inertiel quelconque :

$$P^2 = \frac{E^2}{c^2} - p^2 = \frac{E_0^2}{c^2} = m^2 c^2 > 0 \quad (1.9)$$

On peut ré-écrire ceci $E^2 - p^2 c^2 = m^2 c^4 \Leftrightarrow E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}$ ou encore :

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \quad (1.10)$$

Quelques cas particuliers :

- Particule de masse nulle : $E = T = pc, v = c$
- Domaine ultrarelativiste : $T \gg mc^2, E \approx T \approx pc, v \approx c$

Dans le domaine non relativiste (ce cours) : $T \ll pc \ll mc^2$:

$$E = mc^2 \left(1 + \frac{p^2}{m^2 c^2} \right)^{1/2} \approx mc^2 + \frac{p^2}{2m}, T \approx \frac{p^2}{2m} \approx \frac{mv^2}{2} \quad (1.11)$$

1.3 Le modèle standard des particules

Dans la figure ci-dessous, les trois premières colonnes contiennent les particules de matière et la dernière les particules véhiculant les interaction, les *bosons de jauge*.

Toute particule possède une antiparticule ³ de même masse et spin mais de charge opposée.

Il existe deux types de particules de matières, chacune au nombre de six :

1. Les leptons (deux dernières lignes)
 - Ne sont pas affecté par l'interaction nucléaires forte ; généralement plus légère.
 - Ils semblent être des particules élémentaires sans structure interne et de rayon nul.
 - Neutrinos et antineutrinos sont des leptons non chargé sensiblement à l'interaction faible (réagissent donc peu à la matière).
2. Les quarks (deux premières lignes)

2. Conservation de l'énergie totale E , mais pas de la masse !

3. Les particules véhiculant les interactions sont leurs propres antiparticules sauf W^\pm

- Particules élémentaires mais jamais présent seul : toujours sous forme composite nommé *hadrons*
- Les *mésons* sont constitués d'un quark et d'un antiquark.
- Les *baryons* sont constitués de trois quarks et sont généralement plus lourds que les leptons (le plus commun est le proton (uud : charge totale +1) et le neutron (ddu : charge totale 0).

Les protons et neutrons étant très semblables, on les considère comme particules élémentaires : *nucléon*.

Même si la charge se déduit directement de la charge des quarks, ce n'est pas le cas de la masse⁴ (à cause de $E = mc^2$, l'énergie d'interaction).

Pour les électrons, protons et neutrons on parle de particules de première génération (elles constituent la matière, toutes faites à partir de la col. 1).

Les particules de 2^e et 3^e générations sont plus lourdes et ont une durée de vie de $1\mu s$. On ne rencontre pas ces particules dans la matière usuelles d'où la nécessité d'employer des accélérateurs.

FIGURE 1.1 – Modèle standard des Particules élémentaires

Toutes les particules des trois premières colonnes sont des *fermions* qui ont un spin de $1/2$ alors que la quatrième colonne est composée de *vectoriel* qui ont un spin de 1 (le photon pouvant tourner dans les deux sens). La cinquième colonne n'a pas de spin, ce sont le(s) *scalaire(s)*.
Brièvement, ce sont les *gluons* qui font tenir les particules positives ensemble dans le noyau.

1.4 Les quatre interactions fondamentales

Chacune sont attractive et/ou répulsive. La *portée* est une longueur mesurant son rayon d'action. La force a une portée finie qui décroît d'un facteur e sur chaque portée a suivant :

$$V(r) \sim \frac{e^{-r/a}}{r} \quad (x \mapsto \infty) \quad (1.12)$$

| Interaction | Attractive ou Répulsive | Ordre de grandeur de la portée | Ordre de grandeur relatif |
|-------------------|----------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Nucléaire forte | A/R | 10^{-15} m | 1 |
| Electromagnétique | A/R | infini | 10^{-2} |
| Nucléaire faible | A/R | 10^{-18} m | 10^{-5} |
| Gravitationnelle | A | infini | 10^{-36} |

FIGURE 1.2 – Les 4 interactions

Ces interactions fondamentales sont au nombre de quatre :

1. L'interaction gravitationnelle (échelle macroscopique)
 - Toujours attractive mais très faible : aucun rôle en P.Q.
 - Expliquée par une courbure de l'espace-temps par des *géodésiques* : le plus court trajet entre deux points.
 2. L'interaction électromagnétique (échelle macroscopique et microscopique)
-
4. L'énergie est exprimée en électron-volt (énergie de masse : E/c^2)

- Attractive ou répulsive
- Explique la structure de la matière (cohésion des atomes et molécules) : sera décrite dans le cours grâce aux potentiels (scalaire ou vecteur)
- 3. L'interaction nucléaire faible (aucun effet macroscopique car « inter. forte »)
 - Explique la désintégration β à l'origine de l'instabilité du n^0 .
 - Relie hadrons et leptons
- 4. L'interaction nucléaire forte
 - Assure la stabilité et la diversité de la matière (lie le noyau atomique (décrite par l'échange de *gluons*))(cohésion des noyaux atomiques)

1.4.1 Désintégration β^- du neutron

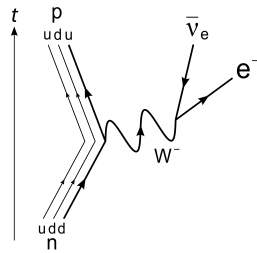


FIGURE 1.3 – Désintégration β^- d'un neutron en termes de quarks

C'est la désintégration β qui rend le neutron (libre) instable, se désintégrant en un p^+ , un e^- et un $\bar{\nu}_e$. Ceci s'explique par la transformation d'un quark down en un quark up au cours de l'émission d'un boson de jauge virtuel W^- , lui-même se désintégrant en un e^- et un $\bar{\nu}_e$. De ces 2 leptons, seul l' e^- est facilement détectable (d'où β^- , β^+ étant l'émission d'un e^+)

La faiblesse de cette interaction rend la désintégration souvent très lente (ex : lenteur de l'évolution du soleil). La portée de l'interaction est proportionnelle à la masse de la particule échangée, la masse très élevée des bosons de jauge faibles rendent la portée de l'interaction très courte, alors que celle de l'interaction électromagnétique est infinie due à $m = 0$ du photon.

1.5 Lois de conservations

On définit une *loi de conservation* quand on suppose qu'une certaine grandeur est *toujours* conservée lors d'interactions. Si un processus viole cette loi, il sera dit *interdit*.

Six lois sont importantes pour ce cours : conservation de l'énergie, de l'impulsion, du moment cinétique, de la charge, du nombre leptonique et du nombre baryonique.

Chapitre 2

Les origines de la physique quantique

2.0 Introduction (slides)

Alors que Newton pensait en 1704 que la lumière était des particules, Young proposa que la lumière était une onde. Selon son expérience, il y aura interférences constructives si :

$$d \sin \theta = n\lambda \quad (n \in \mathbb{Z}) \quad (2.1)$$

2.0.1 Les spectres atomiques

Kirchhoff envoyait de la lumière (type halogène) sur un gaz froid et mesurait la lumière transmise. En observant celle-ci, il a remarqué que certaines fréquences et λ manquaient : *raies d'absorption* qui correspondait précisément aux *raies d'émission* : chaque élément a un spectre caractéristique.

Petit plus pour comprendre : *On sait que seuls certaines valeurs d'énergies sont accessibles : les changements d'états correspondent donc eux aussi à des valeurs précises.*

Un gaz chaud qui se refroidit émet des photons qui constitue un spectre composé d'un ensemble précis de raies lumineuse : les raies d'émission. Inversement, si le gaz froid est éclairé, il observera des photons et l'on parlera de raies d'absorption.

Balmer proposa plus tard une formule décrivant les longueurs d'ondes des raies et permettant la prédiction des raies invisibles :

$$\lambda_n = 364.6 \frac{n^2}{n^2 - 4} \text{ nm} \quad (2.2)$$

Plus tard, Rydberg généralisa le résultat de Balmer en introduisant la *constante de Rydberg* : $R = 0,01097 \text{ nm}^{-1}$:

$$\frac{1}{\lambda_{n'n}} = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (2.3)$$

C'est ce qui était utilisé dans l'*ancienne théorie des quanta* : pour un atome quelconque, on a donc :

$$\frac{1}{\lambda_{n'n}} = K_{n'} - K_n \quad (2.4)$$

Cela donnait comme interprétation des raies des sauts quantiques entre état d'énergie $E_n = hcK_n$.

2.1 La constante de Planck

C'est en essayant de décrire le corps noir¹ que Planck a su quantifier l'énergie : quantum d'énergie est proportionnel à la fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ et à une certaine constante (action²) :

$$h \approx 6,63 \times 10^{-34} \text{ Js} \quad (2.5)$$

Cette constante a été rendue importante par Einstein qui a montré que la quantification n'était pas propre au corps noir mais à tout rayonnement !

2.2 Particules de lumière

En interprétant le résultat de Planck (énergie quantifiée dans un corps noir), Einstein a proposé que le rayonnement quelconque ne peut exister que sous forme de quanta discrets d'énergie, c'est à dire de multiple entier d'une quantité proportionnelle à la fréquence de se rayonnement. Comme λ et ν sont reliés par $\lambda = c/\nu$ les formes d'énergies accessibles sont données par :

$$E = h\nu \quad (2.6)$$

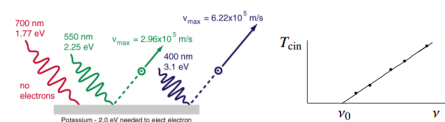


FIGURE 2.1 – Effet photoélectrique

Cette sainte formule explique l'effet photoélectrique. En envoyant de la lumière rouge sur un métal, rien ne se passe. Par contre en envoyant de la lumière verte (plus petite longueur d'onde \rightarrow fréquence plus élevée \rightarrow énergie plus grande) on arrive à extraire des électrons : il faut donc une fréquence "minimale" pour extraire un électron du métal³.

La lumière est constituée de quanta d'énergie et l'énergie d'un quantum est $\propto \nu$: si l'énergie d'un quantum dépasse l'énergie de liaison des e^- dans le métal un électron peut être arraché et le reste de l'énergie du quantum se retrouve sous forme d'énergie cinétique donnée par :

$$T_{cin} = h\nu - W \quad (2.7)$$

où W est le travail pour extraire un électron. A $T_c = 0$, $W = h\nu_0$. Comme $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda$ on peut écrire :

$$E = \hbar\omega \quad (2.8)$$

Plus tard, Einstein proposa (1909) une relation liant le nombre d'onde et l'impulsion :

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (2.9)$$

En associant le nombre d'onde à l'impulsion, on peut écrire le *quadrivecteur d'onde* :

$$K = (\omega/c, \vec{k}) \quad (2.10)$$

Comme $E = h\nu$, $\nu = c/\lambda$ et $k = 2\pi/\lambda$ on sait que $\omega = kc$ on peut écrire que $E = pc$. Cette relation caractérise une particule de masse nulle : le *photon*.

La preuve expérimentale a été donnée par *Comptons* en réalisant des collisions "photon-électron".

Le tableau des grandeurs page 21 est à connaître par cœur.

1. Rayonnement EM dans un four, voir partie *Physique statistique*
2. Car unité "énergie . temps"
3. La pente de la droite vaut h/e : la cste h apparaît également ici !

2.3 Ondes de matière

En 1923, *de Broglie* a avancé l'hypothèse qu'une onde est associée au mouvement de **tous** les types de particules : *ondes de matière*. La *longueur d'onde de de Broglie* est donné par $\lambda = h/p$: elle caractérise une onde qui accompagne le mouvement de la particule et dépend de sa vitesse. Si l'onde et la particule ont la même direction, on peut introduire un vecteur \vec{k} pour ré-écrire la relation sous sa forme générale :

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (2.11)$$

La formule introduite pour le photon est donc valable **pour toute particule**.

En se basant sur la notion relativiste du quadrivecteur, la relation précédente entraîne pour toute particule la relation :

$$E = \hbar \omega \quad (2.12)$$

Lors de la propagation d'une onde, le lien entre ω et \vec{k} est la *relation de dispersion* : $\omega = f(k)$.

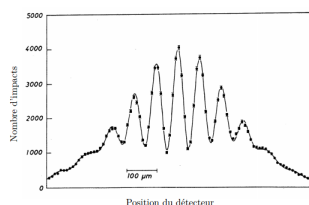


FIGURE 2.2 – Caractère ondulatoire de la matière

Pour mettre en évidence ce caractère ondulatoire de la matière, on a mené une série d'expérience où l'onde associée au mouvement d'une particule/molécule est amenée à interférer avec elle même (deux trous suffisamment proche pour ne pas négliger la longueur d'onde de de Broglie) donnant des figures d'interférences. En envoyant des particules à travers les fentes, on obtient des courbes représentant des maxima et des minima typiques de l'interférences de deux ondes.

Cette expérience a ensuite été reproduite avec des systèmes plus complexe ($Na + Na_2$) envoyé simultanément entre deux fentes, à même vitesse. On observe sur la figure (a) ci-dessous une superposition des franges qui seraient obtenues avec chacun des deux faisceaux séparé⁴.

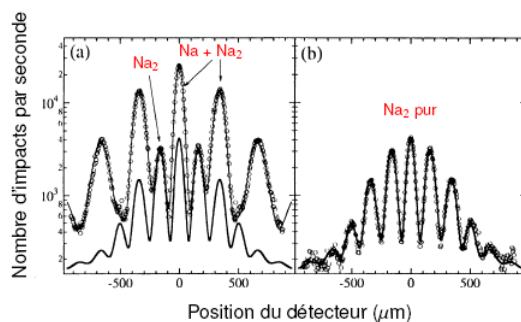


FIGURE 2.3 – Figure d'interférence

Les franges obtenues avec les atomes seuls ont un espacement double des franges obtenues avec les molécules, ce qui est en accord avec $\lambda = h/p$:

$$\frac{\lambda(Na)}{\lambda(Na_2)} = \frac{h/p(Na)}{h/p(Na_2)} = \frac{p(Na_2)}{p(Na)} = \frac{m(Na_2)}{m(Na)} = 2 \quad (2.13)$$

Les page 27 - 29 sont à lire à titre informatif.

4. La différence entre (a) et (b) donne les franges obtenues avec les atomes seuls

Chapitre 3

L'équation de Schrödinger

3.0 Équations d'ondes libres pour la lumière (Slide only)

3.0.1 Électromagnétisme : formulation relativiste

Pour unifier l'électricité et le magnétisme en relativité restreinte, on définit le *quadrivecteur potentiel* :

$$A \equiv \left(\frac{V}{c}, \vec{A} \right) \quad (3.1)$$

où V est le potentiel scalaire et \vec{A} le potentiel vecteur, l'équivalent du potentiel scalaire pour le champ magnétique \vec{B} .

On peut dès lors (?) dire que $\vec{E} = -\vec{\nabla}V - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ et $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$. On y remarque que lorsque \vec{A} varie dans le temps \vec{B} est non nul. La division par c permet d'obtenir la cohérence dimensionnelle (m^{-1}).

De façon générale, on définit le *quadrigradient* \square et le *quadrilaplacien* (ou *d'Alembertien*) \square :

$$\square \equiv \left(\frac{\partial}{c\partial t}, \vec{\nabla} \right) \quad (3.2)$$

$$\square \equiv \nabla^2 \quad (3.3)$$

En développant le d'Alembertien, on trouve :

$$\square = \left(\frac{\partial}{c\partial t}, \vec{\nabla} \right) \circ \left(\frac{\partial}{c\partial t}, \vec{\nabla} \right) = \frac{\partial^2}{c\partial t^2} - \Delta = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3.4)$$

L'équation d'onde est donc : $\square \vec{B} = 0$. Celles-ci sont :

- *Invariantes relativistes* \Rightarrow invariance de c dans le vide (du au fait que la norme pseudo-euclidienne est valable partout : quelque soit le référentiel, on a la même équation d'onde ce qui implique l'invariance de c).
- Vectorielles et réelles
- Linéaires : combinaison = solution
- Aux dérivées partielles : résolution par *transformée de Fourier* (phaseurs) \vec{k} = nombre d'onde et ω est la fréquence angulaire

$$\vec{B}_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = \text{Re} \left[\vec{B}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \right] \quad (3.5)$$

3.0.2 Électromagnétisme : ondes planes et paquets d'ondes

La transformée de Fourier permet de passer d'une équation aux dérivées partielles en équation algébrique (relation de dispersion).

$$\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow \times(i\omega), \quad \vec{\nabla} \rightarrow \times(i\vec{k}) \quad (3.6)$$

En appliquant ce principe, on trouve pour $\square \vec{B} = 0$:

$$-\frac{\omega^2}{c^2} + k^2 = 0 \Leftrightarrow \omega(k) = kc \Leftrightarrow \nu : \frac{c}{\lambda} \quad (3.7)$$

3.1 Origine

A chaque particule est associée une onde, c'est ce qui a été découvert par *de Broglie*. Une fois ces ondes découvertes, on a commencé à chercher leur équation et c'est à *Erwin Schrödinger* que revient le mérite. Son équation permet d'expliquer *tous* les résultats expérimentaux connus à ce jour dans la mesure où des calculs suffisamment précis sont possibles.

3.2 Équation d'onde d'une particule libre

Une particule est libre quand elle n'est soumise à aucune interaction extérieure et son mouvement peut être entièrement caractérisé par sa masse m .¹

Le mouvement d'une particule est rectiligne, il est naturel de lui associer une onde qui se propage de la sorte :

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (3.8)$$

On sait que le *nombre d'onde* k est relié à λ et que ω est relié à la fréquence ν . L'onde se propage à la *vitesse de phase* ω/k . Les grandeurs \vec{k} et ω sont reliées par une *relation de dispersion*.

Quand $E(p)$ ne représente que l'énergie purement cinétique dans un contexte non-relativiste, celle-ci vaut :

$$E(p) = p^2/2m \quad (3.9)$$

En utilisant $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ et $E = \hbar \omega$ on trouve la relation de dispersion d'une onde accompagnant une particule massive non relativiste

$$\omega(k) = \hbar k^2/2m \quad (3.10)$$

Dans un espace à une dimension, on aurait alors :

$$\psi_k(x, t) = e^{i[kx - (\hbar k^2/2m)t]} \quad (3.11)$$

Cherchons une ED dont toutes ces ondes planes sont solutions. La dérivée par rapport à t donne un terme $\propto k^2$ alors que la dérivée par rapport à x est $\propto k^2$.

$$\frac{\partial}{\partial t} \Rightarrow k^2, \quad \frac{\partial}{\partial x} \Rightarrow k, \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Rightarrow k^2 \quad (3.12)$$

1. Les autres n'interviennent pas ici.

2. Voir le principe de correspondance dans les slides

On trouve dès lors l'équation recherchée :

$$i\hbar \frac{\partial \phi_k}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi_k}{\partial x^2} \quad (3.13)$$

Comme cela ne dépend pas de k , Erwin a postulé que la *fonction d'onde* $\psi(x, t)$ est une solution de l'équation aux dérivées partielles :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (3.14)$$

Il s'agit d'une équation *linéaire* et *complexe* tandis que ϕ est la *fonction d'onde*.

INCLUDE LA RELATION $k = k_0 + k - k_0$

Cette équation possède des *solutions particulières séparables* qui a dès lors pour solution générale :

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(k).e^{i(\vec{k}.\vec{r}-\omega t)} \quad (3.15)$$

où C est une fonction complexe arbitraire de k .

Cette combinaison linéaire est souvent appelées *paquet d'onde*. On peut montrer qu'à partir d'un certain temps, le paquet d'onde s'aplatit et devient plus large.

C'est l'*étalement du paquet d'ondes*. C'est la conséquence de la relation de dispersion non-linéaire. Comme les vitesses de phases dépendent de k , les ondes évoluent à des vitesses différentes qui ont tendances à se disperser conduisant à l'étalement du paquet d'ondes.

3.3 Particule dans un puits de potentiel

Comme en mécanique classique, on peut écrire que l'énergie est la somme d'une énergie potentiel et cinétique, ce qui sera repris dans une fonction H , fonction de la position et de l'impulsion :

$$E = T + V(\vec{r}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \equiv H \quad (3.16)$$

En appliquant la règle de correspondances :

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad p_x \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.17)$$

On obtient une équation aux dérivées partielles linéaire et homogène³ (en généralisant en 3D)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(\vec{r})\psi \quad (3.18)$$

On peut faire apparaître le fameux opérateur H défini un peu plus haut pour avoir :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t) \equiv H\psi(\vec{r}, t) \quad (3.19)$$

On y retrouve :

- L'énergie cinétique est un opérateur différentiel : $T = \frac{\vec{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$
- L'énergie potentielle est un opérateur multiplicatif : $V(\vec{r})$
- L'énergie total est un opérateur hamiltonien : $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r})$
- Une zone interdite : $V(\vec{r}) = \infty$ impose par condition au limites que $\psi(\vec{r}, t) = 0 \ \forall t \rightarrow$ diffraction et séparation du paquet d'onde (voir exemples slides 10)

3. Formule à connaître **par cœur**

3.4 Équation de Schrödinger stationnaire

Potentiel V indépendant du temps

Dans ce cas-ci, on peut chercher des solutions par la méthode de séparation des variables (Annexe 3C). Posons $\psi(\vec{r}, t) = \chi(t)\phi(\vec{r})$ ⁴ et remplaçons-la dans l'équation d'onde que nous venons d'obtenir :

$$i\hbar\phi(\vec{r})\frac{d}{dt}\chi(t) = \chi(t)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})\right]\phi(\vec{r}) \quad (3.20)$$

En divisant tout par ψ :

$$i\hbar\frac{1}{\chi}\frac{d\chi}{dt} = \frac{1}{\phi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi(\vec{r}) + V(\vec{r})\phi(\vec{r})\right] \equiv E \quad (3.21)$$

Le membre de gauche ne dépend que de t et le second que de \vec{r} . Comme ils sont égaux $\forall t, \vec{r}$ ils doivent être constant : E . Ainsi, la *constante de séparation* E est l'énergie de la particule :

$$i\hbar\frac{d\chi}{dt} = E\chi \quad (3.22)$$

Cette équation diff du premier ordre se résout facilement :

$$\chi(t) = \chi(0)e^{-iEt/\hbar} \quad (3.23)$$

Dépendance spatiale

Égalons la partie en \vec{r} de l'équation ci-dessus à E - c'est l'équation de Schrödinger stationnaire

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi(\vec{r}) + V(\vec{r})\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \quad (3.24)$$

Grâce à l'opérateur hamiltonien, l'équation stationnaire peut aussi s'écrire :

$$H\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \quad (3.25)$$

En choisissant $\chi(0) = 1$ la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t) = \chi(t)\phi(\vec{r})$ devient :

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{-iE_j t/\hbar}\phi_j(\vec{r}) \quad (3.26)$$

La solution générale n'est alors qu'une combinaison linéaire de cette solution !

Notons la condition aux limites : $\phi(\vec{r}) = 0$ si $V(\vec{r}) = \infty$. C'est par exemple les modes propres de vibration d'une corde/membrane.

4. On sépare les variables d'espace et temporelle

Chapitre 4

Principes de la mécanique quantique

L'ordre des sections par rapport au syllabus est un peu modifiée, pour suivre (au mieux) le déroulement des slides.

4.3 Postulat sur l'état d'un système

Commençons par le POSTULAT I (*sur l'état d'un système (une particule)*) :

L'état physique d'une particule à un instant t est caractérisé par une **fonction d'onde complexe normée** $\psi(\vec{r}, t)$. Le carré du module $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ de cette fonction donne la **densité de probabilité de présence** de cette particule au point \vec{r} à l'instant t .

La particule n'est plus déterminée mais juste caractérisée par des probabilités de présence $\mathcal{P}(D, t)$ dans le domaine D à l'instant t :

$$\mathcal{P}(D, t) = \int_D |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} \quad (4.1)$$

Pour un instant t , on prépare N systèmes identiques dans le même état (même ψ) et on détermine pour chacun si la particule est dans le domaine D . Le nombre de systèmes pour lesquels la particule est dans D est noté $n(D, t)$. On trouve alors la probabilité de présence expérimentale :

$$\mathcal{P}_{exp}(D, t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n(D, t)}{N} \quad (4.2)$$

La densité de probabilité était $\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|$, en considérant un domaine D représenté par $d\vec{r} = dx dy dz$, appliquer le théorème de la moyenne à $\mathcal{P}(D, t)$ donne :

$$\mathcal{P}(d\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) d\vec{r} \quad (4.3)$$

La densité $\rho(\vec{r}, t)$ est la probabilité de présence par unité de volume. La seule certitude est de toujours retrouver la particule si on intègre l'espace accessible tout entier :

$$\mathcal{P}(\mathbb{R}^3, t) = \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} \equiv \|\psi(t)\|^2 = 1 \quad (4.4)$$

La fonction d'onde est donc normée : on travaille sur l'ensemble des carrés sommables¹.

1. Une fonction mesurable f de \mathbb{R}^3 dans \mathbb{C} est de carré sommable lorsque l'intégrale $\int_{\mathbb{R}^3} |f(x)|^2 dx$ converge.

4.7 Principe de superposition, chat de Schrödinger et ordinateurs quantiques

Soit deux fonctions d'ondes $\psi_1(\vec{r}, t)$ et $\psi_2(\vec{r}, t)$ avec $\rho_i(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$.

Toute combinaison linéaire normée de fonctions d'onde est une fonction d'onde.

$$\psi(\vec{r}, t) = \lambda_1 \psi_1(\vec{r}, t) + \lambda_2 \psi_2(\vec{r}, t), \quad \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C} \quad (4.5)$$

La densité de probabilité de ces deux ondes fait apparaître un terme d'interférence

$$\rho(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) = |\lambda_1|^2 \rho_1(\vec{r}, t) + |\lambda_2|^2 \rho_2(\vec{r}, t) + \underbrace{2\text{Re} \lambda_1^* \lambda_2 \psi_1^*(\vec{r}, t) \psi_2(\vec{r}, t)}_{\text{Interférence}} \quad (4.6)$$

On voit apparaître le problème du principe de superposition. L'état étant à moitié ψ_1 et à moitié ψ_2 , la densité correspondante n'est pas la demi-somme des deux densités de probabilités, il y a un terme additif qui représente l'interférence entre les deux composantes : les états sont dit *enchevêtrés*.

Cela conduit à l'interprétation de la fonction d'onde :

- Mathématiquement ("interprétation de Copenhague" à la fonction d'onde est une amplitude de probabilité²)
- Physiquement : la fonction d'onde est une onde porteuse

4.5 Postulat d'évolution

POSTULAT VI (Évolution du système) :

L'évolution du système au cours du temps est régie par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = H\psi(t) \quad (4.7)$$

où H est l'observable (opérateur) associée à l'énergie du système

On postulera que l'opérateur H existe toujours : sa "bonne" forme se fait par comparaison des résultats de l'équation de Schrödinger avec l'expérience.

Il s'agit d'une ED d'ordre 1 vis-à-vis du temps. Il suffit de choisir une fonction d'onde initiale à un instant donné pour déduire la fonction d'onde : l'évolution est déterministe et dicté par les C.I.

Mais, l'information que l'on pourra obtenir sur le système sera probabiliste et ce à tout instant. Notons également que l'opérateur hamiltonien H étant linéaire, il obéit au principe de superposition.

4.1 Propriétés mathématiques

On travaille dans l'espace des *fonctions de carré sommable* $L^2(\mathbb{R}^3)$ en considérant le sous-ensemble des fonctions dérivables deux fois $L^2(\mathbb{R}^3) \cap C^2(\mathbb{R}^3)$.

Dans cet espace³, le *produit scalaire* (de deux fonctions est défini par

$$\langle \phi | \psi \rangle = \underbrace{\int \phi^*(\vec{r})}_{\text{"bra"}} \underbrace{\psi(\vec{r}) d\vec{r}}_{\text{"ket"}} \quad (4.8)$$

2. Fonction à valeurs complexes associée à la probabilité de trouver le système dans un état particulier.

3. Notons qu'il s'agit d'un espace fonctionnel de dimension infinie. Les ondes planes ne font pas partie de cet ensemble mais les paquets d'onde bien.

On peut retrouver (Cf. *Mécanique Quantique I*) ce produit grâce à la notation de Dirac :

- "ket" $|\psi\rangle$ = élément de l'espace fonctionnel
- "bra" $\langle\phi|$ = élément de l'espace dual (forme $L^2 \rightarrow \mathbb{C} : |\psi\rangle \rightarrow \langle\phi|\psi\rangle$)

Les fonctions d'ondes physiques sont donc des carrés sommables et possède une norme définie par

$$\|\psi\| = \langle\phi|\psi\rangle^{1/2} = \left[\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} \right]^{1/2} < \infty \quad (4.9)$$

Opérateurs et opérateurs hermétiques (Cf. Algèbre linéaire)

Un opérateur A transforme une fonction en une autre

$$\phi(\vec{r}) = A\psi(\vec{r}) \quad (4.10)$$

Une *fonction propre* $u_a(\vec{r})$ de l'opérateur A est une fonction non nulle telle que $Au_a(\vec{r}) \propto u_a(\vec{r}) \forall \vec{r}$:

$$Au_a(\vec{r}) = au_a(\vec{r}) \quad (4.11)$$

où a est la valeur propre correspondante. Lorsque tous les fonctions propres u_a associé à a sont \propto cette valeur propre est *non dégénérée* et *dégénérée* dans le cas contraire.

L'EV de fonctions linéairement indépendante associé à une même valeur propre (au moins 2) est le *sous-espace propre* de cette valeur propre est de même dimension que le *degré de dégénérescence* d_a de cette valeur propre.

L'ensemble des valeurs propres de A constitue le *spectre* de cet opérateur. Il peut être discret (isolé) ou continu (non isolé).

Un opérateur A est hermétique ⁴ ssi

$$\int \phi^*(\vec{r}) A\psi(\vec{r}) d\vec{r} = [\psi^*(\vec{r}) A\phi(\vec{r}) d\vec{r}]^*, \quad \forall \phi, \psi \quad (4.12)$$

Ce qui peut s'écrire plus simplement grâce aux règles de Dirac : $\langle\phi|A|\phi\rangle = \langle\psi|A|\phi\rangle^*$.

Dans le cas particulier où $\psi = \phi$ on trouve : $\langle\psi|A|\psi\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle^*$.

Observables et commutateurs

Un *observable* est un opérateur hermétique dont les fonctions propres forment un *ensemble complet*⁵) possède un *développement de Fourier* sur la base constituées par ses fonctions propres. (c'est à dire que $\{u_a(\vec{r})\} = \text{base}$).

Nous admettons que les principaux opérateurs hermétiques possédant un sens physique sont des observables (dans ce cours).

Le produit d'opérateur est en général non commutatif : $AB\psi(\vec{r}) \neq BA\psi(\vec{r})$. On défini ainsi l'opérateur *commutateur* de A et B :

$$[A, B] = AB - BA \quad (4.13)$$

On en tire le théorème :

Deux observables A et B commutent \Leftrightarrow elles possèdent un ensemble complet (base) de fonction propres communes u_{ab} .

La démonstration de ce théorème se trouve slide 10 et page 48.

4. Notons pour la suite que toutes les valeurs propres d'un opérateur hermétique sont réelles.

5. Toute fonction de $L^2(\mathbb{R}^3)$

4.4 Postulats sur les mesures

POSTULAT II (Description des grandeurs physiques) :

Une grandeur physique mesurable est décrite par une observable.

Une grandeur physique est mesurable avec un appareil et un observable est un objet mathématique (opérateur hermitique avec base d'états propres).

La construction des observables se fait par la règle de correspondance :

$$A(\vec{r}, \vec{p}) \rightarrow \text{opérateur } A(\vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla}) \quad (4.14)$$

Il faut avant tout **symétriser** les opérateurs qui ne commutent pas. Par exemple⁶, $\vec{r} \cdot \vec{p} \rightarrow \frac{1}{2}(\vec{r} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{r}) = -\frac{1}{2}i\hbar(\vec{r} \cdot \vec{\nabla} + \vec{\nabla} \cdot \vec{r})$.

POSTULAT III (Mesure d'une grandeur physique) :

*La mesure d'une grandeur physique ne peut donner comme résultat qu'une des **valeurs propres** a de l'**observable** A correspondante.*

Ainsi, si l'observable a des valeurs propres discrètes, seules ces valeurs la pourront être obtenues : *quantification* des résultats. Par exemple pour Schrödinger stationnaire $H\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r})$ l'énergie sera quantifiée : E_i .

POSTULAT IV (Probabilité d'un résultat) :

On mesure une grandeur physique décrite par l'observable A sur un système dont la fonction d'onde est $\psi(\vec{r}, t)$. La probabilité d'obtenir comme résultat de la mesure la valeur propre a de l'observable est donnée par⁷ :

$$\mathcal{P}(a, t) = |\langle u_a | \psi \rangle|^2 \quad (4.15)$$

où u_a est la fonction propre normée de A correspondant à la valeur propre a .

On retrouve bien la certitude d'avoir un résultat : $\sum_a \mathcal{P}(a, t) = 1$.

Valeur moyenne et écart quadratique moyen (Slides)

Soit un grand nombre de particules de fonction d'onde $\psi(\vec{r})$. Pour chaque position on a une probabilité de présence de la particule. On peut en calculer la valeur moyenne⁸

$$\langle x \rangle_\psi = \int x \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int \psi^*(\vec{r}) x \psi(\vec{r}) d\vec{r} = \langle \psi | x | \psi \rangle \quad (4.16)$$

Ce résultat peut être généralisé à une observable A quelconque

$$\sum_a a \mathcal{P}(a) \quad (4.17)$$

L'écart quadratique moyen ou *incertitude* sur x :

$$(\Delta x)_\psi = \left[\int (x - \langle x \rangle_\psi)^2 \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right]^{1/2} = \left\langle (x - \langle x \rangle_\psi)^2 \right\rangle_\psi^{1/2} \quad (4.18)$$

Ce résultat se généralise également (remplacer x par A).

6. On ne peut pas remplacer \vec{p} par $i\hbar\vec{\nabla}$ sans écrire l'expression sous "forme correcte" (Cf. 4.6).

7. Valeurs propres discrètes et non dégénérée.

8. Ne pas confondre moyenne et Dirac !

4.8 Relations d'incertitudes de Heisenberg

Heisenberg met en évidence le caractère probabiliste de la physique quantique. Commençons d'abord par introduire la *valeur moyenne*

$$\langle x \rangle_\psi = \int x \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int x |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int \psi^*(\vec{r}) x \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.19)$$

On peut avoir une définition plus générale en remplaçant x par une observable A (comme l'impulsion p_x par exemple)

$$\langle A \rangle_\psi = \int \psi^*(\vec{r}) A \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.20)$$

Comme pour toute variable aléatoire, on peut compléter la notion de valeur moyenne par celle d'écart quadratique moyen :

$$(\Delta A)_\psi = \langle (A - \langle A \rangle_\psi)^2 \rangle \quad (4.21)$$

Ce qui est "l'incertitude".

Considérons deux observables x et p_x , une relation les liant est ⁹ :

$$(\Delta x)_\psi (\Delta p_x)_\psi \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (4.22)$$

Il s'agit de la *relation d'incertitude entre la position et l'impulsion*. Chacune des incertitudes $(\Delta x)_\psi$ ou $(\Delta p_x)_\psi$ peut être rendue très petite (mais $\neq 0$) mais l'autre devra alors être très grande.

Des observables qui vérifient

$$[A, B] = i\hbar \quad (4.23)$$

sont dites *conjuguées canoniquement*. Pour ce genre d'observable, on obtient la relation précédente, généralisée :

$$(\Delta A)_\psi (\Delta B)_\psi \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (4.24)$$

Ceci n'a rien à voir avec une imprécision mais juste l'impossibilité de réaliser un état physique pour lequel les incertitudes sont simultanément très petites.

4.7 Principe de superposition, chat de Schrödinger et ordinateurs quantiques (suite)

Un appareil de mesure est un système physique dont la fonction d'onde M doit être couplée à la fonction d'onde ψ du système microscopique mesuré : $\psi_1 \rightarrow M_1, \psi_2 \rightarrow M_2$.

Le système macro doit décrire des termes quantiques ce qui n'est pas toujours possible. Le principe de superposition n'a pas d'équivalent apparent à l'échelle macroscopique. On est face au problème de la superposition d'états macroscopiques distincts.

$$\lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 \rightarrow \lambda_1 M_1 + \lambda_2 M_2 \quad (4.25)$$

Cela signifie que le grain est à la fois à la position 1 et à la position 2, ce qui n'est pas possible à l'échelle macroscopique.

Le paradoxe du chat de Schrödinger souligne cela.

9. Annexe 4C

Décohérence

Un système macroscopique n'est jamais dans une superposition d'état¹⁰. Ceci est du à la décohérence, c'est à dire la perte de cohérence entre les états superposés due à l'environnement¹¹ et surtout irréversible. C'est le fait que la fonction d'onde cesse d'être valable.

$$\lambda_1 M_1 + \lambda_2 M_2 \rightarrow M_1 \text{ où } M_2 \quad (4.26)$$

On part d'une superposition linéaire vers la décohérence ou l'on a soit M_1 , soit M_2 .

La décohérence pour le compteur Geiger se produit tellement vite que tout effet quantique devient inobservable sur le chat.

Ne parvenant pas à modéliser ceci, on définit le postulat de réduction de la fonction d'onde :

POSTULAT V (Réduction de la fonction d'onde) :

Immédiatement après une mesure sur la grandeur physique décrite par l'observable A qui a donné le résultat a , la fonction d'onde du système est égale à la fonction propre normée $u_a(\vec{r})$ de A correspondant à la valeur propre a ,

$$\tilde{\psi}(\vec{r}, t) = u_a(\vec{r}) \quad (4.27)$$

Si on recommence la mesure immédiatement après, le résultat de la mesure est reproductible.

$$\tilde{\mathcal{P}}(a, t) = |\langle u_a | \tilde{\psi} \rangle|^2 = 1 \quad (4.28)$$

Ceci nécessite que la mesure ne soit pas destructive et que le système n'ait pas été trop perturbé.

La partie des slides *Mesure de la polarisation linéaire d'un photon* est à connaître !

10. Une aiguille ne peut être sur 1 et 7 en même temps.

11. Ce qui l'entoure,

Chapitre 5

Équation de Schrödinger à une dimension

5.1 Propriétés générales des potentiels et fonctions d'ondes

Rappelons avant tout la forme de l'équation de Schrödinger stationnaire à une dimension :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right) \psi(x) = E \psi(x) \quad (5.1)$$

Cet équation décrit en général les potentiels $V(x)$ réel continu¹ et supposé infiniment dérivable.

On suppose que $V(x)$ est monotone à partir d'une distance a . Lorsque $x \rightarrow \infty$ il n'y a que trois cas possibles :

1. $V(x) \rightarrow +\infty$
2. $V(x) \rightarrow -\infty$
3. $V(x) \rightarrow cste$

Le deuxième cas est à exclure physiquement (force infiniment répulsive)

Lorsque le potentiel tend vers l'infini lorsque x fait de même, le potentiel est dit *confinant*, sinon il est dit *non confinant* ($V_- = V_+$ et on les définit comme définissant ceci comme le potentiel nul). Lorsque $V(x) < 0$, celui-ci est dit *attractif* et, le cas contraire, répulsif.

Les valeurs propres correspondant à l'équation rappelée ci-dessus sont les énergies discrètes E_n pour lesquelles il existe une fonction d'onde acceptable physiquement. Chaque énergie est un *état lié* : la particule ne peut s'en éloigner indéfiniment².

Potentiel non confinant

ÉTAT LIÉ

Posons que $V_- = V_+ = 0$: $V(x) \rightarrow 0$. On peut démontrer qu'il n'existe pas de solution en carré sommable s'il est partout répulsif mais s'il existe un intervalle (même infinitésimal) où il est attractif alors le potentiel a au moins un état lié d'énergie négative³ : $E < 0$. La forme

1. Discontinuité n'a pas de sens physique.

2. $\psi(x)$ doit s'annuler suffisamment vite à grande distance (la densité de probabilité pareil)

3. Faux en 3D

assymptotique de la fonction d'onde est dès lors :

$$\psi(x) \sim \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m|E|x}\right) \quad (5.2)$$

Plus l'énergie E est petite (en V.A.) plus la probabilité de présence s'étend à longueur distance ⁴

ETAT LIBRE

Il s'agit de solutions bornées pour toute énergie positive. Toute fonction d'onde respectant

$$|\psi(x)| < \infty \quad (5.3)$$

mais pas le POSTULAT I (fonction d'onde bornée) est dite fonction d'onde d'un état libre. Ceci n'existe que pour des potentiel non confinant, lorsque l'énergie est supérieure à la plus petite des deux valeurs V_- et V_+ . Ne vérifiant par le Postulat I, on ne peut leur associer une densité de présence mais ils sont des intermédiaires indispensable pour les paquets d'ondes ⁵ : on les considère comme "presque" physique.

Pour un potentiel nul :

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\psi'' = -|E|\psi \quad (5.4)$$

En isolant ψ'' :

$$\psi'' = \underbrace{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}_{\kappa^2} \psi \quad (5.5)$$

On retrouve une équation différentielle relativement simple : $\psi'' = \kappa^2\psi$. La solution est de type exponentielle :

$$\psi(x) = e^{\pm\kappa x} \quad (5.6)$$

L'expression κ^2 doit être positive, mais les solutions acceptable physiquement implique qu'elles doivent décroître exponentiellement (afin de ne pas tendre vers l'infini, on est bien dans le cas non confinant). On pose dès lors que $\kappa^2 = -k^2 = (ik)^2$.

La probabilité de présence est non nulle à longue distance : particule **libre**.

Potentiel confinant

ETAT LIÉ

Mêmes conclusion mais résolution plus compliquée (approximation WKB) :

$$\psi(x) \sim \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int\sqrt{2mV(x)}dx\right] \quad (5.7)$$

Ce qui tend bien vers zéro à grande distance. Le potentiel est dit "confinant" car la particule y est "confinée" et ne peut y échapper. Plus la particule s'en éloigne, plus la force d'attraction due au potentiel est grande.

5.2 Particule dans une boîte

On va ici restreindre le potentiel dans un cas simple : $x \in [0, a]$ en l'absence de potentiel.

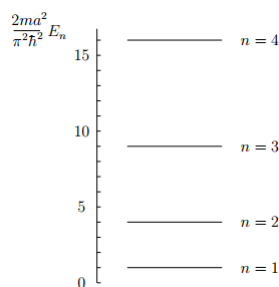
$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0, \quad 0 \leq x \leq a \quad (5.8)$$

On peut voir comme conditions aux limites : $V(0) = V(a) = \infty \Rightarrow \psi(0) = \psi(a) = 0$. Comme la fonction d'onde doit être continue, elle doit s'annuler aux extrémités de l'intervalle.

4. Incohérence sylla p69

5. Comme on ne peut pas intégrer avec les infinis aux bornes)

Pour $E < 0$



En appliquant les conditions aux limites à l'équation différentielle résolue, on ne trouve pas de solution. Il n'y a pas d'état lié pour $E < 0$ car s'il existaient ils auraient une énergie cinétique négative (car pas d'EPot) ce qui n'a pas de sens.

Pour $E > 0$

Cette fois-ci, on trouve des solutions acceptables ssi

$$ka = n\pi \quad (5.9)$$

FIGURE 5.1 – Spectre d'une particule dans une boîte

où $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$. Elle montre que seules certaines énergies sont acceptables. L'énergie est quantifiée (spectre quadratique) :

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (5.10)$$

où n est appelé *nombre quantique*.

Les fonctions d'ondes correspondantes sont $C_1 \sin(\pi nx/a)$ (comme $C_2 = 0$). On détermine C_1 à l'aide du premier postulat :

$$\int_0^a |C_1|^2 \sin^2\left(\frac{\pi nx}{a}\right) dx = 1 \Rightarrow C_1 = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (5.11)$$

Notre fonction d'onde est ainsi :

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi nx}{a}\right) \quad (5.12)$$

5.3 Oscillateur harmonique

5.3.1 Équation de Schrödinger en variables réduites

Considérons une particule de masse m dans un potentiel $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$. L'équation de Schrödinger devient :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (5.13)$$

Cette expression étant plus lourde que celle de la boîte, on va tenter de la simplifier grâce aux unités réduites, mais le prix à payer sera de perdre la cohérence dimensionnelle. Si b est une longueur, \hbar^2/mb^2 et $m\omega^2 b^2$ ont les dimensions d'une énergie. Introduisons le *paramètre d'oscillateur* :

$$b = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (5.14)$$

ces énergies deviennent égales : $\hbar^2/mb^2 = m\omega^2 b^2 = \hbar\omega$. Introduisons la variable sans dimension $u = x/b$ et la constante sans dimension $\epsilon = E/\hbar\omega$ et en posant $\phi(u) = \psi(bu)$ on obtient l'équation :

$$-\phi''(u) + u^2 \phi(u) = 2\epsilon \phi(u) \quad (5.15)$$

La solution approchée (WKB) est donnée par (retenir par cœur) :

$$\phi \sim e^{-u^2/2} \quad (5.16)$$

En posant $\phi(u) = e^{-u^2/2}F(u)$ et en multipliant notre nouvelle équation par $e^{u^2/2}$ on trouve l'équation différentielle de Hermite :

$$F''(u) - 2uF'(u) + (2\epsilon - 1)F(u) = 0 \quad (5.17)$$

5.3.2 Résolution par série de l'équation de Hermite

L'*Annexe 6A* nous apprend qu'en développant en série autour de $u = 0$ on peut trouver la forme valable $\forall u$; On peut développer les solution sous la forme :

$$F(u) \equiv \sum_{j=0}^{\infty} a_j u^j = \sum_{j=-2}^{\infty} a_{j+2} u^{j+2} \quad (5.18)$$

En remplaçant, on retrouve :

$$\sum_{j=-2}^{\infty} a_{j+2}(j+2)(j+1)u^j - 2 \sum_{j=0}^{\infty} a_j j u^j + (2\epsilon - 1) \sum_{j=0}^{\infty} a_j u^j = 0 \quad (5.19)$$

En remarquant que les termes $j \leq 2$ sont nuls :

$$\sum_{j=0}^{\infty} [(j+2)(j+1)a_{j+2} - 2ja_j + (2\epsilon - 1)a_j] u_j = 0 \forall u \quad (5.20)$$

Pour que ceci fasse bien zéro, on obtient l'égalité suivante qui n'est rien d'autre que la *relation de récurrence* :

$$(j+2)(j+1)a_{j+2} = (2j - 2\epsilon + 1)a_j \quad (5.21)$$

Par récurrence, nous pouvons trouver deux soltion indépendantes :

$$a_0 \neq 0, a_1 = 0 : a_0 \rightarrow a_2 \rightarrow a_4 \rightarrow \dots$$

$$a_0 = 0, a_1 \neq 0 : a_1 \rightarrow a_3 \rightarrow a_5 \rightarrow \dots$$

Faire tendre $|u| \rightarrow \infty$ est équivalent à $j \rightarrow \infty$. Lorsque j est grand, $j+1 \approx j$ et $2j - 2\epsilon + 1 \approx 2j$.

En divisant les deux membres par j , on trouve :

$$(j+2)a_{j+2} \approx 2a_j \quad (5.22)$$

Lorsque u est suffisamment grand, $F(u)$ est proportionnelle à une fonction $\sum_j \tilde{a}_j u^j$. En choisissant $\tilde{a}_0 \neq 0$ et $\tilde{a}_1 = 0$, la solution⁶ de **(5.22)** s'écrit en posant $j = 2k$ ou $2k + 1$:

$$a_j \equiv a_{2k} \sim \frac{\tilde{a}_0}{k!} \Rightarrow F(u) \sim \tilde{a}_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{u^{2k}}{k!} = \tilde{a}_0 e^{u^2} \Rightarrow \phi(u) \sim \tilde{a}_0 e^{u^2/2} \quad (5.23)$$

Cette série converge vers une fonction divergente (la fonction d'onde se comporte comme une exp. croissante). N'étant pas physique, il faut la tronquer au cas ou il existe un nombre fini de $a_j \neq 0$, c'est à dire ou F est un polynôme. Un coefficient a_{n+2} peut être nul sans que le précédent (a_n) le soit si :

$$2n - 2\epsilon + 1 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \epsilon = n + \frac{1}{2} \quad (5.24)$$

L'énergie étant définie par $\epsilon \hbar \omega$, celle-ci se retrouve quantifiée :

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega \quad (5.25)$$

L'énergie minimale correspond ici au cas ou $n = 0$ (pour la boîte : $n = 1$) et celle-ci vaut :

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \quad (5.26)$$

6. Démonstration examen écrit !!

5.4 Barrière de potentiel constante

L'étude d'une particule non liée peut être faite grâce aux paquets d'ondes mais l'interprétation n'est pas facile. Étudions les états libres définis par $|\psi(x)| < \infty$ en considérant un potentiel de hauteur V_0 et de largeur a :

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ V_0 & 0 \leq x \leq a \\ 0 & x > a \end{cases} \quad (5.27)$$

On effectuera une résolution par morceaux.

Soit le cas où $E < V_0$: la particule arrive de $x = -\infty$, arrive en 0, rebondit et repart à vitesse opposée. En considérant le nombre d'onde :

$$K = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (5.28)$$

Exprimé en équation de Schrödinger :

$$\begin{cases} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) & \equiv \psi''(x) + k^2\psi(x) = 0 & x < 0 \text{ et } a < x \\ \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}\psi(x) & \equiv \psi''(x) - K^2\psi(x) = 0 & 0 \leq x \leq a \end{cases} \quad (5.29)$$

Qui résout dans les trois régions de l'espace donne :

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx} & x < 0 \\ A \sinh Kx + B \cosh Kx & 0 \leq x \leq a \\ Te^{ikx} + 0 & x > a \end{cases} \quad (5.30)$$

où R est le coefficient de réflexion et T , celui de transmission. L'absence d'une exponentielle décroissante dans le dernier terme suppose qu'il n'y a pas de particules allant vers la gauche au delà de $x = a$ et qu'aucune particule ne vient de $+\infty$. Nous avons également choisi un coefficient de normalisation de 1 pour e^{ikx} afin d'avoir un état initial.

Cette fonction d'onde $\psi(x)$ doit être continue sinon elle ne peut répondre à la définition de densité de probabilité. L'annexe 5A justifie que les dérivées premières doivent être continues. Exprimons la continuité de $\psi(x)$ et $\psi'(x)$ en $x = 0$ et $x = a$:

$$\begin{cases} 1 + R = B \\ ik(1 - R) = KA \\ A \sinh Ka + B \cosh Ka = Te^{ika} \\ K(A \cosh Ka + B \sinh Ka) = ikTe^{ika} \end{cases} \quad (5.31)$$

En effectuant de jolis calculs, on peut trouver :

$$|T|^2 = \frac{4k^2K^2}{4k^2K^2 + v^4 \sinh^2 Ka} \neq 0 \quad (5.32)$$

où $v^2 = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}$. Un calcul similaire de R montre la relation :

$$|R|^2 + |T|^2 = 1 \quad (5.33)$$

Cette relation implique que l'onde est ou réfléchi, ou transmise.

Supposons que $Ka \gg 1$, c'est à dire que $V_0 - E \gg \frac{\hbar^2}{2ma^2}$ ce qui correspond à une large barrière (a très grand), la probabilité de transmission peut être approchée par :

$$|T|^2 \approx \frac{16K^2}{v^4} k^2 e^{-2Ka} \quad (5.34)$$

Cette formule montre qu'il existe une probabilité non nulle de franchir une barrière « épaisse ». Cette probabilité décroît exponentiellement et peut être si petite que le phénomène ne soit jamais observé si Ka est très grand, mais elle n'est pas nulle. Il y a donc une grande sensibilité à la largeur et à l'énergie.

Notons que lorsque $E > V = 0$ la particule ne se comporte pas exactement comme en classique. La probabilité de transmission est < 1 , toutes les particules ne parviennent tout de même pas à la franchir (probabilité tout de même grande à haute énergie).

5.5 L'effet tunnel

Le coefficient de transmission n'étant pas toujours calculable, on utilisera l'approximation *WKB*.

L'effet tunnel d'une barrière coulombienne joue un rôle important dans la fusion nucléaire. Grâce à l'effet tunnel, les étoiles peuvent fournir leur énergie progressivement et durant une longue durée.

$$|T|^2 \approx \exp(-2\pi\eta) \quad (5.35)$$

où η est le *paramètre de Sommerfeld* (sans dimension) :

$$\eta = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar v} \quad (5.36)$$

où v est la vitesse relative $\sqrt{2E/\mu}$.

Cette approximation de $|T|^2$ montre que la probabilité que deux noyaux fusionne à basse énergie décroît exponentiellement avec le produit de charges de ces noyaux. Dans le soleil, seules les réactions où $Z_1 Z_2 \leq 4$ ont lieu avec une probabilité suffisante.

Chapitre 6

Equations de Schrödinger à trois dimensions

6.1 Potentiel central

Une particule de masse m uniforme (postulat *IV*)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}) + U(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (6.1)$$

Les fonctions d'ondes $\psi(\vec{r})$ sont des fonctions propres bornées (postulat *I*) correspondant à certaines énergies propres E de l'hamiltonien H (postulat *III*)

Fonctions d'onde bornées $\forall \vec{r}$:

$$|\psi(\vec{r})| < \infty \quad (6.2)$$

Pour obtenir des fonctions normées : $\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1$, il faut chercher les solutions de carré sommable : $\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} < \infty$

Potentiel central = symétrie sphérique :

$$V(r) = V(\|\vec{r}\|)$$

, ne dépendant que de $\|\vec{r}\|$. L'intérêt de ces potentiels sont que les interactions fondamentales de la nature sont *invariantes par rotation*, d'intensité = \forall directions.

Ces potentiels sont eux aussi classable en confinant/non confinant (*C.f* section 5.1).

La différence avec les 1D : $V(\vec{r})$ peut posséder une *singularité à l'origine* (non borné en $r = 0$ comme le potentiel coulombien). Nous supposons que V vérifie :

$$\lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = 0 \quad (6.3)$$

ayant une singularité moins forte que $1/r^2$. Les potentiels sont donc continus à part à l'origine.

On utilisera ici les coordonnées sphériques :
$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

6.2 Le moment cinétique orbital

En mécanique classique, le moment cinétique est donné par $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$:
$$\begin{cases} L_x = yp_z - zp_y \\ L_y = zp_x - xp_z \\ L_z = xp_y - yp_x \end{cases}$$

Au niveau quantique, ceci se résume par : $\vec{L} = -i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla}$

En coordonnées sphériques, l'opérateur L_z devient : $L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ et l'opérateur L^2 est défini par $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$

Grâce à l'annexe 6B :

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (6.4)$$

ne dépendant que d'une dérivée en φ , l'expression de L_z conduit à la relation de commutation :

$$[L^2, L_z] = 0 \quad (6.5)$$

$\Rightarrow \exists$ des fonctions propres communes à L^2 et L_z

6.3 Harmoniques sphériques

Les harmoniques sphériques constituent la base de l'espace des fonctions de carré sommable sur la sphère unité, $\in L^2([0, \pi] \times [0, 2\pi])$. Ce sont les fonctions propres de carré du moment cinétique orbital et de sa composante en z .

Comme ils commutent, $[L^2, L_z] \Rightarrow$ possède des fonctions propres en commun :

$$L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (6.6)$$

$$L_z Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (6.7)$$

\Rightarrow leurs valeurs propres font intervenir $\begin{cases} l & : \text{moment cinétique orbital} \rightarrow s(l=0), p(l=1) \dots \\ m & : \text{nombre quantique magnétique} \end{cases}$

$$-l \leq m \leq l \quad \text{où } l \geq 0$$

⚠ l n'est **PAS** la valeur propre de $\vec{L}^2 \rightarrow \vec{L}$ n'a pas de valeur propre et L^2 à comme valeur propre $\hbar^2 l(l+1)$

Les fonctions propres communes L^2 et $L_z :=$ *harmoniques sphériques* sont données par (annexes 6C et 6D)

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^{\frac{1}{2}(m+|m|)} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (6.8)$$

Les fonctions $P_l^{|m|}$ sont associées aux polynômes de Legendre (annexe 6E) : font apparaître le produit $\sin^{|m|} \theta$ et un polynôme de degré $(l-|m|)$ en $\cos \theta$ possédant $(l-|m|)$ zéros entre $\theta = 0$ et $\theta = \pi$

6.4 Séparation des variables

Soit le Laplacien en coordonnées sphérique :

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \quad (6.9)$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \quad (6.10)$$

montrant que φ et θ sont tous dans L^2 . La séparation des variables est facile si les fonctions propres de L^2 sont connues.

Schrödinger devient

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \right) + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (6.11)$$

Introduisons les solutions séparables : $\psi(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi) R_l(r)$. L'action de L^2 sur ses fonctions propres et une division par $Y_l^m(\theta, \varphi)$ donne l'équation radiale

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V(r) \right] R_l(r) = E R_l(r) \quad (6.12)$$

Le nombre quantique magnétique m à disparu et donc par valeur de $l \Rightarrow$ une équation radiale et pour certaines énergies E , une solution $R_l(r) :=$ fonction d'onde d'onde radiale. Le terme $\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r = T_{radiale}$ et le terme $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} = T_{centrifuge}$

La résolution de Schrödinger se réduit à la recherche des valeurs propres et des fonctions propres de toutes les équations radiales.

Posons $u_l(r) = r R_l(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V(r) \right] u_l(r) = E u_l(r) \quad (6.13)$$

où :

$$|R_l(r)| < \infty \ (\forall r) \quad |u_l(r)| < \infty \ (\forall r) \quad u_l(0) = 0$$

Nous avons un problème de conditions aux limites auto-adjointes \Rightarrow valeurs propres réelles (postulat III). On regroupe $T_{centrifuge}$ avec le potentiel :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{eff}^l(r) \right) u_l(r) = E u_l(r) \quad (6.14)$$

où $V_{eff} :=$ potentiel effectif : $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r)$

Ceci ressemble fort au cas 1D **MAIS** doit satisfaire $u_l(0) = 0$ qui \nexists en 1D.

La normalisation de $\psi(\vec{r})$ impose la normalisation des fonctions radiales

$$\int_0^\infty [R_l(r)]^2 r^2 dr = 1 \quad \int_0^\infty [u_l(r)]^2 dr = 1$$

Remarque intéressante p87

L'équation de Schrödinger et $\psi(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi) R_l(r)$ deviennent

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right) \psi_{n_r l m}(\vec{r}) = E_{n_r l} \psi_{n_r l m}(\vec{r}) \quad (6.15)$$

et

$$\psi_{n_r l m}(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi) R_{n_r l}(r) = Y_l^m(\theta, \varphi) r^{-1} u_{n_r l}(r) \quad (6.16)$$

Les valeurs propres éventuelles pour une valeur donnée de l vérifient

$$E_{0l} < E_{1l} < E_{2l} \dots \quad (6.17)$$

L'état fondamental correspond à $l = 0$, son énergie est notée E_{00} ou E_{0s} .

Les fonctions d'onde sont des fonctions propres communes à H , L^2 et L_z . Les valeurs propres correspondantes sont $E_{n_r l}$, $\hbar^2 l(l+1)$ et $\hbar m$

Les nombres quantiques qui caractérisent des valeurs propres qui commutent avec H : *bons nombres quantiques*

6.5 Propriété générales des fonctions d'onde radiales

Si $V(r)$ n'a pas d'autres singularité qu'à l'origine et à l'infini, les solutions acceptables ont, près de l'origine, le comportement

$$u_l(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r^{l+1} \quad (6.18)$$

$$R_l(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r^l \quad (6.19)$$

Comportement vérifié par toutes les fonctions d'onde radiales (ouf!). Ainsi, pour $l = 0$, $R_0(r)$ ne converge **PAS** vers 0, c'est le seul cas où la densité de probabilité $|\psi(0)|^2 \neq 0$

Comme le chapitre précédent, pour un potentiel confinant :

$$u_l(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int \sqrt{2mV(r)} dr \right] \quad (6.20)$$

Pour un non confinant :

$$u_l(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \exp \left[\frac{1}{\hbar} \sqrt{2m|E|r} \right] \quad (6.21)$$

Ces 3 équations sont les caractéristiques fondamentales de toutes les fonctions d'onde radiales. Réécrivons (6.14) :

$$\frac{u_l''}{u_l} = \frac{2m}{\hbar^2} (V_{eff}^l(r) - E) \quad (6.22)$$

La courbure de la fonction radiale est $\propto V_{eff}^l(r) - E$ en ce point.

Choisissons le signe de $u_l(r)$ pour qu'elle soit > 0 pour r petit. Supposons

$$E < \min_r V_{eff}^l(r) \quad (6.23)$$

qui n'est possible que si V_{eff}^l est borné inf $\Rightarrow u_l''$ a le même signe que u_l' .

Si $E > \min V_{eff}^l(r) \rightarrow$ bien lire pp.90–91

6.6 Potentiel coulombien attractif

Comme nous l'indiquait notre devenu gentil cours de physique générale, le potentiel coulombien est défini par :

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.24)$$

Insérons celui-ci dans l'équation de Schrödinger :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (6.25)$$

Afin de traiter un problème plus simple, choisissons un système d'unité adapté (mais le prix à payer est la perte de la cohérence dimensionnelle) :

$$\begin{cases} a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \\ \text{Ryd} = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \end{cases} \quad (6.26)$$

Ceci étant posé, effectuons le changement de variable :

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}a_0 \quad (6.27)$$

$$E \rightarrow E \text{ Ryd} \quad (6.28)$$

où \vec{r} et E sont adimensionnel.

Après avoir effectué le changement de variable et divisé par Ryd, on trouve :

$$\left(-\Delta - \frac{2Z}{r}\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (6.29)$$

Comme vu au chapitre précédent, cherchons utilisons la séparation de variable $\psi_{n_r l m}(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi)R_{n_r l}(r)$ combinée à $u_l(r) = rR_l(r)$ pour obtenir

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2Z}{r}\right)u_l(r) = Eu_l(r) \quad (6.30)$$

dont nous allons chercher les solutions de carré sommable. Comme le potentiel tend vers zéro à l'infini, les seules solutions physiques correspondent à des énergies négatives ; posons dès lors :

$$\epsilon = \sqrt{-E} \quad (6.31)$$

et aussi :

$$u_l(r) = e^{-\epsilon r} F_l(r) \quad (6.32)$$

pour obtenir l'équation :

$$F_l'' - 2\epsilon F_l' - \frac{l(l+1)}{r^2}F_l + \frac{2Z}{r}F_l = 0 \quad (6.33)$$

Il s'ensuit d'une longue série de calculs. Comme ceux-ci ne sont pas matière d'examen de janvier, vous n'aurez ici droit qu'à un bref résumé des points clés :

- Les solutions acceptables doivent avoir un comportement particulier à l'origine (Annexe 6A)
- En effectuant certains changements de variables proposés en annexe, on trouve une équation en série comme au Ch.5

- On peut en tirer (encore une fois, le raisonnement est similaire au chapitre précédent) une équation de récurrence :

$$j(j + 2l + 1)c_j = 2[\epsilon(j + l) - Z]c_{j-1} \quad (6.34)$$

- On peut montrer que cette équation peut se développer en série pour montrer que u_l peut avoir pour comportement asymptotique :

$$u_l(r) \sim e^{+\epsilon r} \quad (6.35)$$

- Comme au Ch. précédent (oui, encore) ce n'est pas acceptable. Cependant, si un coefficient c_j est nul tous les suivants le seront également et la solution sera acceptable physiquement. Ce sera le cas si :

$$\epsilon_n = \frac{Z}{n_r + l + 1} = \frac{Z}{n} \quad (6.36)$$

- Dans cette expression, n est le *nombre quantique principal* : $n = n_r + l + 1$.
- En rassemblant le tout, on trouve la formule de quantification de l'énergie :

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \text{Ryd} \quad (6.37)$$

La fin du chapitre montre comment à partir de cette quantification d'énergie on obtient le spectre discret de l'atome d'hydrogène mais également les fonctions d'ondes radiales de ce même atome ! A lire, bien évidemment ! (donc bien lire pp.94–98)

Chapitre 7

Systèmes de particules

7.1 Équation de Schrödinger

Le but est de généraliser la fonction d'onde à un système de N particules, et donc à $3N$ dimensions dépendant du paramètre t :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (7.1)$$

Cette fonction d'onde reste bien déterminée par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = H \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (7.2)$$

où H est l'opérateur hamiltonien. Quand celui-ci ne dépend pas du temps on retrouve la forme stationnaire

$$H \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = E_T \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (7.3)$$

où E_T est l'énergie totale du système. N'ayant plus une particule seule, il faut considérer l'énergie cinétique et potentielle totale

$$\begin{cases} T &= \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m_j} = - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \Delta_j \\ V &= \sum_{i>j=1}^N V_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \end{cases} \quad (7.4)$$

où l'indice j associé au gradient ou au laplacien signifie que l'opérateur différentiel porte sur la variable \vec{r}_j . L'opérateur énergie cinétique peut être vu comme une combinaison d'opérateurs laplaciens.

Pour le potentiel, la situation est idéalisée au cas où le système est considéré comme seul dans l'espace : V_{ij} est le potentiel d'interaction entre les particules i et j . Ici on le considère central¹ et l'on ne porte attention qu'à la différence $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. La condition $i > j$ permet d'éviter les doubles comptages.

Considérons par exemple le cas $N = 2$:

$$i\hbar \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + V_{21}(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (7.5)$$

Cette fonction d'onde est définie dans un espace à 6 dimensions. Pour le cas $N = 3$, la dimension de l'espace serait de 9.

1. $V_{ij} = V_{ji}$

7.2 Interprétation de la fonction d'onde

Il s'agit de considérer N particules et non pas une seule comme précédemment. Supposons la fonction d'onde bornée :

$$\int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 = 1 \quad (7.6)$$

La normalisation se fait en intégrant sur les coordonnées de toutes les fonctions. Dans cette expression, la fonction

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 \quad (7.7)$$

est la densité de probabilité de présence *simultanée* des particules i aux points \vec{r}_i . Il s'agit de la probabilité de trouver la particule 1 en position \vec{r}_1 , la particule 2 en \vec{r}_2 , ...

Si l'on souhaite uniquement avoir des informations sur la particule, on fera une intégrale de façon à ne garder que la particule en question

$$\rho_1(\vec{r}, t) = \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (7.8)$$

Cette expression est bien une densité de probabilité. La densité de probabilité de trouver une particule quelconque au point \vec{r} est donné par la moyenne

$$\rho^{(1)}(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \rho_j(\vec{r}, t) \quad (7.9)$$

dont l'intégrale sur tout l'espace est aussi égale à 1.

7.3 Système de deux particules

Dans **ce cas là**, on peut réaliser un équivalent quantique de la séparation du mouvement du centre de masse. L'équation de Schrödinger est celle rencontrée plus haut, mais dans le cas stationnaire :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + V_{21}(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = E_T \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (7.10)$$

où E_T est l'énergie totale. Définissons la *coordonnée du centre de masse* comme en *Mécanique Rationnelle I*

$$\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{M} \quad (7.11)$$

où M est la masse totale. Définissons la *coordonnée relative* $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ ainsi que la masse réduite :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (7.12)$$

Notre équation devient

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} + V(r) \right] \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E_T \Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (7.13)$$

On y voit apparaître :

1. L'énergie cinétique du centre de masse du système ou la masse peut être vue comme celle d'une "particule virtuelle".

2. L'énergie cinétique et potentielle relative des deux particules

Grâce à ces nouvelles variables, on peut appliquer la méthode de séparation des variables pour factoriser Ψ comme

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \varphi(\vec{r}) \quad (7.14)$$

où \vec{K} est le vecteur d'onde décrivant le mouvement du centre de masse². L'énergie totale est ainsi la somme de l'énergie du centre de masse additionné à celle des particules : $E_T = E_{CM} + E$.

La *fonction d'onde du mouvement relatif* $\varphi(\vec{r})$ est la solution de l'équation de Schrödinger du mouvement relatif³ :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} + V(r) \right] \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}) \quad (7.15)$$

où l'énergie E du mouvement relatif est reliée à l'énergie totale par la relation

$$E = E_T - \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \quad (7.16)$$

Pour étudier un système de deux particules, il suffit de calculer leur masse réduite et d'écrire l'équation de Schrödinger associée (après la résoudre est moins rigolo).

7.4 L'atome d'hydrogène

Soit un système d'un électron de masse m_e de charge $-e$ et d'un proton de masse m_p de charge e . En écrivant directement la fonction d'onde du mouvement relatif, on trouve

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}) \quad (7.17)$$

Ce qui ressemble fort à l'équation de Schrödinger en 3D dans un potentiel coulombien (où $Z = 1$) si ce n'est que la masse de la "particule" est⁴

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p} \right) \quad (7.18)$$

où le rapport $\frac{m_e}{m_p} \approx \frac{1}{1836}$.

L'équation de Schrödinger ressemblant fortement à celle du Ch6, on peut trouver ses solutions par analogies. Définissons les unités effectives :

$$\left\{ \begin{array}{lcl} a_\mu & = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{\mu e^2} & = \frac{m_e}{\mu} a_0 \\ \text{Ryd}_\mu & = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_\mu} & = \frac{\mu}{m_e} \text{Ryd} \end{array} \right. \quad (7.19)$$

Ceci considère intuitivement que quand on considère que le mouvement du proton peut a deux effets : la système a tendance à devenir un peu plus large (il se détend vu que comme il peut bouger il prend plus de place) et, par son déplacement, il sera un peu plus "mou" ce qui justifie une diminution d'énergie.

2. Comme en classique, le centre de masse effectue un MRU de vitesse $\hbar\vec{K}/M$.

3. Sa résolution donne la partie "interne" de l'énergie.

4. Approximation au premier ordre autour de 0.

Grâce aux unités effectives, on retrouve exactement la forme trouvée au chapitre précédent et forcément, le spectre d'énergie d'un atome d'hydrogène est donné par ⁵ :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \text{Ryd}_\mu \approx -\frac{1}{n^2} \left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right) \text{Ryd} \quad (7.20)$$

7.5 Systèmes hydrogénoïdes

Un système *hydrogénoïde* est un système composé de deux particules de charges opposées qui n'interagissent que par l'interaction coulombienne. En pratique, ces systèmes comportent une particule de charge $-e$ et une autre de charge Ze ($Z \geq 1$). Ces systèmes ont une énergie quantifiée :

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \text{Ryd}_\mu \quad (7.21)$$

Un bel exemple est le *positronium*, constitué d'un électron et de son anti-particule ; le positron. Ayant exactement la même masse, la masse réduite est ici exacte et vaut

$$\mu = \frac{1}{2} m_e \quad (7.22)$$

7.6 État de Rydberg

L'expression $E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \text{Ryd}_\mu$ reste valable pour de très grande valeurs de n ; les états très excités de l'atome d'hydrogène sont les *états de Rydberg*⁶. Lorsqu'on a un tel n , $l = n - 1$ est de grande dimension, on a alors :

$$\langle r \rangle_{nm-1} \approx n^2 a_0 \quad (7.23)$$

Pour $n \approx 500$, le rayon moyen de ces états est de l'ordre de grandeur de $0,01 \text{ mm}$!

7.7 Systèmes de particules identiques

Tous les électrons sont identiques entre eux, considérer un système de n particules différentes n'a qu'un intérêt limité ; systèmes à deux ou trois corps ont inévitablement plusieurs fois la même particule. Lorsque deux particules identiques sont proches l'une de l'autre, on ne pourra plus les identifier car ils ont tous deux une probabilité de présence non nulles en les mêmes points, c'est le *principe d'indiscernabilité*.

Considérons deux particules identiques 1 et 2 dont l'hamiltonien est donné par :

$$H(1, 2) = T(1) + T(2) + V(1, 2) \quad (7.24)$$

où $T(1)$ et $T(2)$, les opérateurs d'énergie cinétique, ont la même forme car les particules ont la même masse ; ils ne diffèrent que de leur coordonnée, dépendant de 1 ou 2. Le potentiel d'interaction est lui aussi symétrique :

$$V(1, 2) = V(2, 1) \quad (7.25)$$

Il en résulte que l'hamiltonien est symétrique $H(1, 2) = H(2, 1)$. Considérons-en une fonction propre :

$$H(1, 2)\Psi(1, 2) = E\Psi(1, 2) \quad (7.26)$$

5. C'est d'ailleurs une très bonne approximation !

6. En excitant progressivement les atomes d'hydrogène avec un laser.

Les valeurs propres ne sont en général pas dégénérée. On a également, en permutant 1 et 2 :

$$H(2, 1)\Psi(2, 1) = E\Psi(2, 1) \quad (7.27)$$

Comme H est ici symétrique $H(1, 2)\Psi(2, 1) = E\Psi(2, 1)$. On voit que $\Psi(1, 2)$ et $\Psi(2, 1)$ sont fonctions propres du même opérateur avec la même valeur propre ; comme l'énergie n'est pas dégénérée, $\Psi(2, 1)$ doit être proportionnel à $\Psi(1, 2)$:

$$\Psi(2, 1) = C\Psi(1, 2) \quad (7.28)$$

En permutant les indice $\Psi(1, 2) = C\Psi(2, 1)$. En remplaçant l'une dans l'autre :

$$\Psi(2, 1) = C^2\Psi(1, 2) \quad (7.29)$$

La fonction propre étant normée, on a donc obligatoirement $C = \pm 1$ ce qui signifie que Ψ est soit symétrique, soit antisymétrique : $\begin{cases} \text{Symétrique} & \Leftrightarrow \Psi_S(2, 1) = \Psi_S(1, 2) \\ \text{Antisymétrique} & \Leftrightarrow \Psi_S(2, 1) = -\Psi_S(1, 2) \end{cases}$.

Un théorème non démontré ici (théorie des groupes) dit que les fonctions propres sont soit complètement symétrique, soit complètement antisymétrique. Les densité de probabilités seront par contre toujours symétriques. Cet effet symétrique n'est pas observable directement, mais cause des effets indirects importants.

7.7.1 Postulat d'antisymétrisation de Pauli

Les états physiques d'un système de particules identiques qui sont soit des électrons, soit des protons, soit des neutrons sont décrits par des fonctions d'ondes antisymétriques.

Même si des solutions mathématiques symétriques existent, elles sont dénuées de sens physique.

De ce postulat découle le principe d'exclusion de Pauli : la probabilité d'avoir deux particules au même endroit est nulle :

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = -\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = 0 \quad (7.30)$$

Ceci explique la structure en couche des atomes. Les fonctions d'ondes complètement antisymétriques porte le doux nom de *fermions*. Cf. slide 12/13 & syllabus page 112/113 pour plus d'infos !