II L'équation de Schrödinger

- Equation d'Onde
- Particule libre
- Interprétation probabiliste
- Potentiels en escalier

(Suit essentiellement Cohen Chapitre 1 y compris compléments G_I, H_I, J_I)

Relations de de Broglie

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \qquad \lambda = \frac{2\pi}{|k|} = \frac{h}{p}$$

Comment inventer une équation d'onde ?

Equation d'Onde $\left(\frac{1}{c^2}\partial_t^2 - \partial_x^2 - \partial_y^2 - \partial_z^2\right)A = 0$

Onde plane $A = A_0 e^{-i(\omega t - \vec{k}.\vec{x})}$

$$\longrightarrow \omega = \frac{i}{A}(\partial_t A) \quad \text{et} \quad k_x = -\frac{i}{A}(\partial_x A)$$

$$k_x^2 = -\frac{1}{A}\partial_x^2 A$$

(Remarque : il existe d'autres possibilités pour k_x^2, etc....)

$$k^2 = -\frac{1}{A}\Delta A$$

$$\Longrightarrow \quad E \rightarrow \frac{i\hbar}{\psi}\partial_t\psi$$

$$k_x \longrightarrow -\frac{i\hbar}{\psi}\partial_x\psi$$

$$p^2 \longrightarrow -\frac{\hbar^2}{\psi}\Delta\psi$$

particule relativiste $E^2 - c^2p^2 - c^4m^2 = 0$

$$\longrightarrow \quad -\hbar^2\partial_t^2\phi + c^2\hbar^2\Delta\phi - c^4m^2\phi = 0$$

Equation de Klein-Gordon

particule non relativiste dans un potentiel

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r},t)$$

$$\longrightarrow \quad \boxed{i\hbar\,\partial_t\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V(\vec{r},t)\psi = \hat{H}\psi.}$$

Equation de Schrödinger

- équation linéaire
- satisfait les relations de de Broglie
- l'opérateur $\hat{H}$ est Hermitien (ou Auto-Adjoint) ce qui garantit la conservation de la probabilité, que ses valeurs propres sont réelles, que ses vecteurs propres constituent une base de l'espace.

C.p 22

Particule libre

$$i\hbar \partial_t \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi$$

$$\psi(\vec{r},t) = A\, e^{-i\omega t}\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{avec} \quad \omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

qui correspond à : $E = \frac{p^2}{2m}$

Solution générale :

$$\psi(\vec{r},t) = \int d^3k \;\; g(\vec{k}) \;\; \frac{e^{-i\omega t + \vec{k}\cdot\vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}}$$

$g(\vec{k})$ = transformée de Fourier de $\psi(\vec{r}, t=0)$

Interprétation probabiliste : $\left\{\begin{array}{l}\text{densité de probabilité}\\ \text{courant de probabilité}\end{array}\right.$

$\psi(\vec{r},t)$ solution de $i\hbar\partial_t\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V(\vec{r})\psi$.

normalisée : $\int d\vec{r}\ |\psi(\vec{r},t)|^2 = 1$ $\longrightarrow$ on va montrer que si c'est vrai à 1 instant, vrai tout le temps.

$\rho(\vec{r},t) = |\psi(\vec{r},t)|^2 =$ densité de proba : proba de trouver la particule en $\vec{r}$ à l'instant t.

$\longrightarrow$ équation de continuité

$$\partial_t\rho(\vec{r},t) + \vec{\nabla}\cdot\vec{J}(\vec{r},t) = 0$$

$\vec{J}$ = courant de probabilité

$$-i\hbar\partial_t\bar{\psi} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\bar{\psi} + V\bar{\psi}$$

$$\rho = \bar{\psi}\psi$$

$$i\hbar\partial_t\rho = \left(i\hbar\partial_t\bar{\psi}\right)\cdot\psi + \bar{\psi}(i\hbar\partial_t\psi)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\bar{\psi}(\Delta\psi) - \psi(\Delta\bar{\psi})\right]$$

$$\rightarrow \partial_t\rho + \frac{\hbar}{2mi}\left[\bar{\psi}(\Delta\psi) - \psi(\Delta\bar{\psi})\right] = 0$$

$$\rightarrow \partial_t\rho + \frac{\hbar}{2mi}\vec{\nabla}\cdot\left[\bar{\psi}(\vec{\nabla}\psi) - \psi(\vec{\nabla}\bar{\psi})\right] = 0$$

$$\longrightarrow \vec{J} = \frac{\hbar}{2mi}\left[\bar{\psi}(\vec{\nabla}\psi) - \psi(\vec{\nabla}\bar{\psi})\right]$$

$$= \frac{1}{m}\,\mathrm{Im}\left[\hbar\,\bar{\psi}(\vec{\nabla}\psi)\right]$$

$$\frac{d}{dt}\int d^3\vec{r}\ |\psi(\vec{r},t)|^2 = \int d^3\vec{r}\ \partial_t\rho(\vec{r},t) = -\int d^3\vec{r}\ \vec{\nabla}\cdot\vec{J} = -\iint_\infty d\vec{S}\cdot\vec{J} = 0$$

si ψ s'annule à l'∞.

Pour une onde plane

$$\psi = A e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} e^{-i\omega t}$$

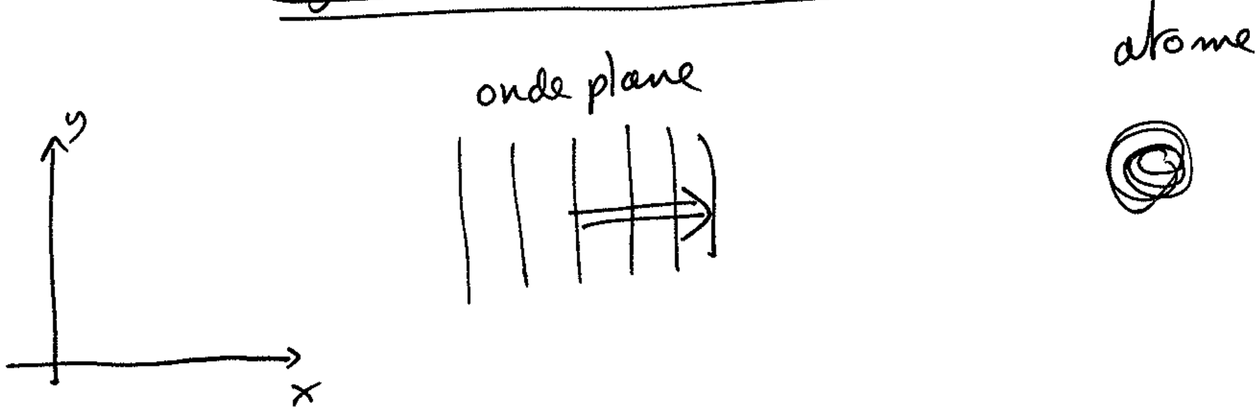
$$\rho = |\psi|^2 = |A|^2 = \text{cste}$$

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im}\left[\bar{A} e^{+i\omega t} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \cdot i\vec{k} A e^{-i\omega t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \right]$$

$$= \frac{\hbar \vec{k}}{m} |A|^2 = \frac{\vec{p}}{m} |A|^2 = \vec{v} \rho .$$

une onde plane décrit une particule étalée partout, qui se déplace à la vitesse $\vec{v}$.

Born : étude des collisions
Origine de l'interprétation probabiliste



équation à résoudre

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

↳ localisé autour de O.

$$\psi(\vec{r},t) = e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \varphi(\vec{r})$$

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

conditions au bord : pour $x \to -\infty$ $\varphi = A e^{ikx}$

→ une partie de l'onde continue tout droit
→ une partie diffusée

à grande distance de l'atome

$$\varphi(\vec{r}) \simeq \underbrace{A e^{ikx}}_{\text{onde incidente}} + \underbrace{\int d^3k \; \alpha(\vec{k})\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}}_{\text{onde diffusée}}$$

avec $\boxed{\frac{\hbar^2|\vec{k}|^2}{2m} = \hbar\omega}$

<u>Born</u> : • M.Q. décrit simultanément <u>toutes</u> les diffusions possibles
• Mais dans le labo, é diffusé dans une direction donnée.
⟹ M.Q. décrit les <u>probabilités</u> de diffusions dans les directions $\vec{k}$.

$$P(\text{diffusion ds direction } \vec{k}) \simeq |\alpha(\vec{k})|^2$$

Paquet d'Onde à 1 dimension

(A) Vitesse de Phase et Vitesse de Groupe

Onde $e^{-i\omega(k)t} e^{ikx}$

$\omega(k)$ = relation de dispersion

exemple : particule quantique $\omega = E/\hbar = \frac{p^2}{2m\hbar} = \hbar \frac{k^2}{2m}$

$k = p/\hbar$

$\boxed{\text{vitesse de phase} = \frac{\omega(k)}{k} \left(= \frac{\hbar k}{2m} = \frac{p}{2m} \right) = \text{vitesse de déplacement des crêtes des ondes}}$

Paquet d'Onde

$$A(t,x) = \int dk \; g(k-k_0) \, e^{-i\omega(k)t} \, e^{ikx}$$

$\longrightarrow$ se ramener à une intégrale gaussienne.

$g(k-k_0)$: centré sur k_0
de faible largeur Δ

$$g(k-k_0) \simeq e^{-\frac{(k-k_0)^2}{2\Delta^2}}$$

$$\omega(k) = \omega(k_0) + \omega'(k-k_0) + \frac{\omega''}{2}(k-k_0)^2$$

$\boxed{\omega' = \text{vitesse de groupe}}$

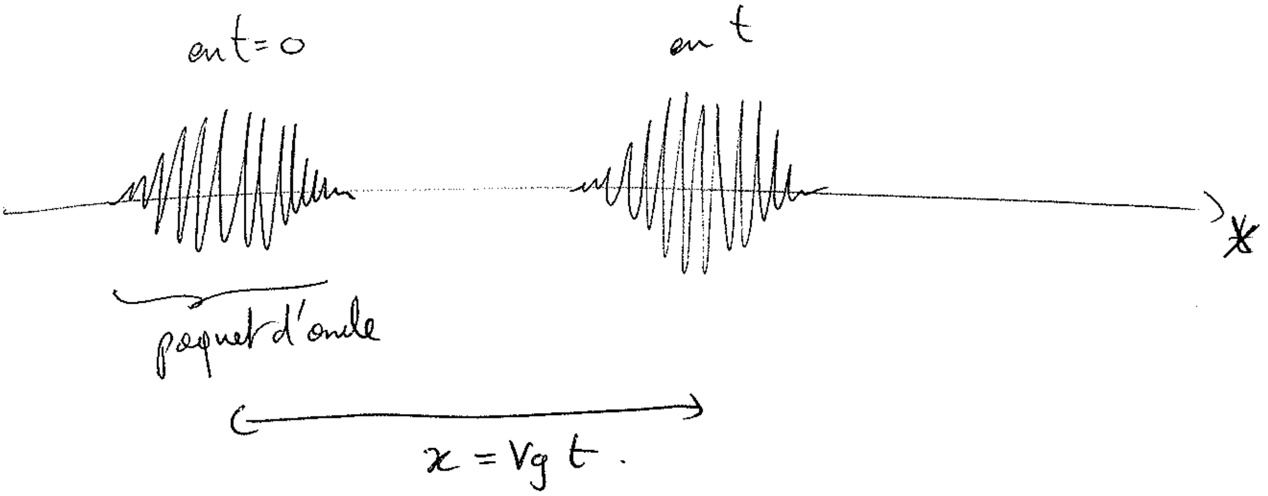
ω'' = dispersion

$$\longrightarrow A(t,x) \simeq e^{-i\omega(k_0)t}\, e^{ik_0 x} \underbrace{\int dk\, g(k-k_0)\, e^{-i(k-k_0)[\omega' t + x]}}_{=\,G(\omega' t - x)\,\simeq\, e^{-\frac{(\omega' t - x)^2}{2}\Delta^2}}$$

(on néglige ω'' car Δ très petit).

$$\boxed{\longrightarrow \text{le centre du paquet d'onde se déplace à la vitesse } V_g = \text{vitesse de groupe} = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \omega'}$$

particule quantique $\frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = V_{classique}$



Note $\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \; e^{-\alpha^2(\xi+\beta)^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha}$ si $\begin{cases} -\pi/4 < \arg\alpha < +\pi/4 \\ Re(\alpha^2) > 0 \\ \beta \in \mathbb{C} \end{cases}$

Paquet d'onde Gaussien à 1 dim

à t=0 : $$\psi(x,0) = \frac{\sqrt{a}}{(2\pi)^{3/4}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \; e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2} e^{ikx}$$

$$= \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{1/4} e^{ik_0x} e^{-x^2/a^2}$$

$$|\psi(x,0)|^2 = \sqrt{\frac{2}{\pi a^2}} \; e^{-2x^2/a^2}$$

$$\int dx \, |\psi(x,0)|^2 = \sqrt{\frac{2}{\pi a^2}} \cdot \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{a^2}{2}} = 1$$

à t : $$\psi(x,t) = \frac{\sqrt{a}}{(2\pi)^{3/4}} \int dk \; e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2} e^{i\left[kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t\right]}$$

$$= \left(\frac{2a^2}{\pi}\right)^{1/4} \frac{e^{i\varphi}}{\left(a^4 + \frac{4\hbar^2t^2}{m^2}\right)^{1/4}} \; e^{ik_0x} \; e^{-\frac{\left(x - \frac{\hbar k_0}{m}t\right)^2}{a^2 + \frac{2i\hbar t}{m}}}$$

$$|\psi(x,t)|^2 = \sqrt{\frac{2}{\pi a^2}} \; \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4\hbar^2t^2}{m^2a^4}}} \; e^{-\frac{2a^2\left(x - \frac{\hbar k_0}{m}t\right)^2}{a^4 + \frac{4\hbar^2t^2}{m^2}}}$$

$$\begin{cases} \Delta x(t) = \dfrac{a}{2}\sqrt{1 + \dfrac{4\hbar^2t^2}{m^2a^4}} = \displaystyle\int dx \, (x-\bar{x})^2 |\psi(x,t)|^2 \\ \Delta p(t) = \dfrac{\hbar}{a} = \displaystyle\int dk \, (p-\bar{p})^2 |\tilde{\psi}(k,t)|^2 \end{cases}$$

$\longrightarrow$ étalement du paquet d'onde

Interprétation : à $t=0$ $\Delta x = a/2 \Longrightarrow \Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \longrightarrow \Delta p = \frac{\hbar}{a}$

$\longrightarrow$ distribution de vitesses $\Delta V = \frac{\Delta p}{m} = \frac{\hbar}{ma} \longrightarrow$ étalement.

Potentiel stationnaire : $V(\vec{r})$

- séparation des variables

$$i\hbar\,\partial_t \psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V(\vec{r})\,\psi$$

$$\psi(\vec{r},t) = \varphi(\vec{r})\,\chi(t)$$

$$\longrightarrow \quad i\hbar\,\frac{1}{\chi(t)}\,\partial_t \chi(t) = \frac{1}{\varphi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\vec{r})\right] + V(\vec{r})$$

$$\longrightarrow \quad \chi(t) = A\,e^{-i\omega t}.$$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\vec{r}) + V(\vec{r})\,\varphi(\vec{r}) = \overbrace{\hbar\omega}^{E}\,\varphi(\vec{r})}$$

Equation de Schrödinger indépendante du temps.

Remarque : Dans un potentiel central. $V(\vec{r}) = V(r)$
(exemple : potentiel coulombien, oscillateur harmonique à 3D).

$\longrightarrow$ séparation de variables $\varphi(\vec{r}) = R(r)\,Y_\ell^m(\theta,\varphi)$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\,\frac{1}{r}\,\frac{d^2}{dr^2}(rR) + \frac{\ell(\ell+1)}{2m}\frac{\hbar^2}{r^2}R + V(r)R = ER$$

$\hookrightarrow$ équation à une dimension
différentielle