

Chapitre 1

Sources de la mécanique quantique

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

1.1 FONCTION D'ONDE

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

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

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

a) Onde associée

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

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

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

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

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

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

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

b) Paquet d'ondes

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

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

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

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

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

c) Longueur d'onde de Louis de Broglie

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.1.2 Équation de Schrödinger pour une particule libre

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

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

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

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

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

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

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

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

1.1.3 Règles de correspondance

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

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

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

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

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

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

► Particule dans un potentiel scalaire

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.1.4 Règle générale de formation de l'équation de Schrödinger

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

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

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

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

► Atome d'hydrogène

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

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

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

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

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

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

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

1.1.5 Propriétés de l'équation de Schrödinger

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

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

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

1.1.6 L'équation de Schrödinger comme postulat

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

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

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