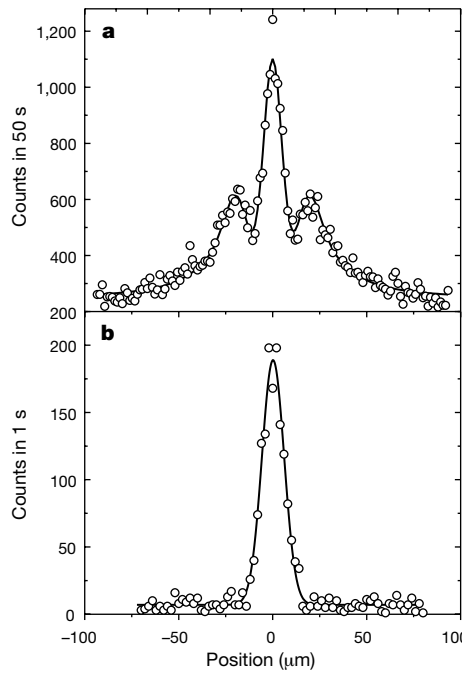
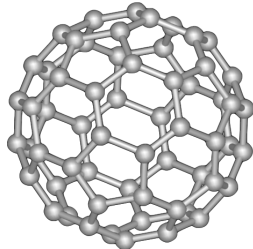


Mécanique quantique

Chapitre 1 - Fonction d'onde et équation de Schrödinger

R. Feynman¹ - Mécanique quantique : *"Le comportement atomique étant tout à fait différent de notre expérience du monde, il est très difficile de s'y habituer et il apparaît singulier et mystérieux à tout le monde, aussi bien au physicien expérimenté qu'au novice. Même les experts ne le comprennent pas de la façon dont ils le voudraient."*

C₆₀



avec le réseau

sans le réseau

Figure 2 Interference pattern produced by C₆₀ molecules. **a**, Experimental recording (open circles) and fit using Kirchhoff diffraction theory (continuous line). The expected zeroth and first-order maxima can be clearly seen. Details of the theory are discussed in the text. **b**, The molecular beam profile without the grating in the path of the molecules.

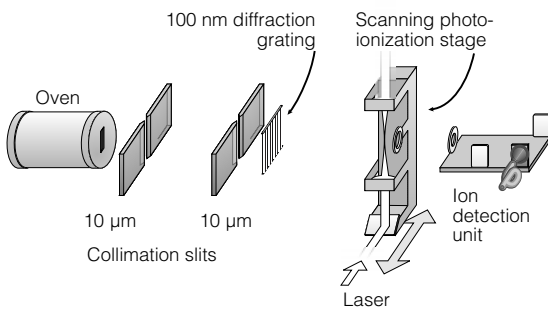


Figure 1 Diagram of the experimental set-up (not to scale). Hot, neutral C₆₀ molecules leave the oven through a nozzle of 0.33 mm × 1.3 mm × 0.25 mm (width × height × depth), pass through two collimating slits of 0.01 mm × 5 mm (width × height) separated by 1.04 m, traverse a SiN_x grating (period 100 nm) 0.1 m after the second slit, and are detected via thermal ionization by a laser 1.25 m behind the grating. The ions are then accelerated and directed towards a conversion electrode. The ejected electrons are subsequently counted by a Channeltron electron multiplier. The laser focus can be reproducibly scanned transversely to the beam with 1-μm resolution.

FIGURE 1 – Dans l'article "Wave-particle duality of C₆₀ molecules" - Volume 401 - Nature 1999, M. Arndt et al. observent la figure de diffraction obtenue en faisant passer des molécules de fullerene (molécules comportant 60 atomes de carbone - figure en haut à gauche) par un réseau de pas 100nm.

Les phénomènes décrits par la mécanique quantique peuvent être observés et caractérisés par des dispositifs expérimentaux. Dans quelles conditions doit-on tenir compte des aspects quantiques dans l'étude des phénomènes physiques ?

1. co-lauréat du Prix Nobel de Physique en 1965.

I. Fonction d'onde

On rappelle les équations de **Planck-Einstein** qui font le lien entre les caractéristiques du photon et celle de l'onde électromagnétique :

Rappel : photon : particule
de masse nulle

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

$$E = \hbar \omega$$

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ constante de Planck réduite

\vec{k} : vecteur d'onde, $\|\vec{k}\| = \frac{2\pi}{\lambda}$

OPPM : $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$

1. Description d'une particule quantique

On considère une particule décrite classiquement comme un point matériel de masse m , de vitesse $v \ll c$ (non relativiste). La description de cette particule nécessite de faire appel à la mécanique quantique lorsque les dimensions des problèmes envisagés sont du même ordre de la **longueur d'onde de Broglie**² associée à cette particule :

$$\lambda_{DB} = \frac{h}{mv}$$

Rq : $p = mv$ et $\lambda = \frac{2\pi}{k}$
 $\Rightarrow p = \frac{h}{2\pi} k$

Ordres de grandeur :

- Dans le cas de l'électron dans l'atome d'hydrogène, un calcul classique pour une trajectoire circulaire de rayon $a \simeq 10^{-10}$ m donne :

$$m \frac{v^2}{a} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a^2} \Rightarrow v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 a m}}$$

$$h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

La longueur d'onde de Broglie associée à l'électron est donc de :

$$\lambda_{DB} = \frac{h\sqrt{4\pi\epsilon_0 a m}}{m e}$$

$$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

A.N : $\lambda_{DB} = 4,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

On trouve λ_{DB} de l'ordre de 10^{-10} m également : cette situation doit être traitée à l'aide de la mécanique quantique.

- Dans l'expérience présentée précédemment, les molécules de fullerene ont vitesse moyenne $v = 220 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, on a :

$$p = mv = \frac{h}{\lambda_{DB}}$$

$$m = \frac{60 \times 12 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23}} = 1,2 \cdot 10^{-24} \text{ kg} \quad (\gg m_{\text{electron}})$$

$\lambda_{DB} = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ \rightarrow ici λ_{DB} est faible car m est "grande" mais le pas du réseau (100 nm) est suffisamment petit pour qu'on puisse observer des phénomènes quantiques.

2. Louis de Broglie prix Nobel de physique en 1929 à 37 ans. Il a postulé en 1924 que toute particule matérielle pouvait être également considérée comme une onde.

On décrit alors la particule :

- par sa masse m ;
- par son **énergie potentielle** qui décrit son interaction avec l'extérieur. Il s'agit en général de l'énergie potentielle électrostatique :

$$\mathcal{E}_p = qV_{elec}$$

V_{elec} désignant le potentiel électrostatique (en V).

On rappelle la définition de l'électron-Volt : $1eV = 1,6 \cdot 10^{-19} J$, énergie fournie à une charge e accélérée par une différence de potentiel (ddp) de 1V. Dans ce chapitre, l'énergie potentielle est malheureusement notée V mais il ne faudra pas oublier la charge q pour l'exprimer.

- par la donnée de $\psi(\vec{r}, t)$ **fonction d'onde**³ associée à la particule quantique (\vec{r} désignant ici le vecteur position). Il s'agit d'une fonction à valeurs complexes telle que :

$$dP = |\psi(M, t)|^2 d\tau$$

sans dimension → $dP = |\psi(M, t)|^2 d\tau$ ← volume $m^{-3/2}$

désigne la **probabilité** de trouver la particule dans un volume $d\tau$ autour du point M .

$|\psi(M, t)|^2$ est appelée **densité de probabilité**.

Dans les problèmes à une dimension spatiale, on écrira le plus souvent :

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

sans dimension → $dP = |\psi(x, t)|^2 dx$ ← longueur $m^{-1/2}$

La fonction d'onde ψ fait partie de la famille des **fonctions de carré sommable**. En particulier (normalisation) :

$$\int_{\text{espace}} |\psi|^2 d\tau = 1$$

2. Équation de Schrödinger (1926)

En 1926, il propose son équation (limite non relativiste d'une première équation relativiste), puis résout quantité de problèmes (niveaux de l'atome d'hydrogène notamment). Il s'agit d'un **postulat** de la mécanique quantique (elle ne se démontre pas). Par la suite, des corrections relativistes ont été apportées dans l'équation de Dirac et plus tard une reformulation avec l'électrodynamique quantique (Feynman - Schwinger - Tomonaga)

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

L'équation de Schrödinger est **linéaire** : si ψ_1 et ψ_2 sont deux solutions, $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ est également solution (**principe de superposition**).

3. États stationnaires

Dans ce qui suit, l'énergie potentielle $V(M, t) = V(x)$ et la fonction d'onde $\psi(x, t)$ est solution de l'équation :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + \underbrace{V(x)}_{\text{énergie}} \psi(x, t)$$

On cherche la fonction d'onde sous la forme :

$$\psi(x, t) = \varphi(x) f(t) \quad (\text{onde stationnaire})$$

3. E. Schrödinger prix Nobel de physique en 1933.

Rq : $\left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right] = \frac{[\hbar^2]}{[m]} [\psi] = \frac{[P]^2}{[m]} [\psi]$ car $p = \hbar k$

3 énergie $(E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m})$

— On peut écrire la condition de normalisation :

$$\int_{\mathcal{D}} |\psi(x, t)|^2 = 1$$

$$\Rightarrow |f(t)|^2 \int_{\mathcal{D}} |\varphi(x)|^2 dx = 1$$

Le module $|f(t)|^2$ est donc une constante indépendante du temps. On choisit :

$$|f(t)|^2 = 1 \text{ et } \int_{\mathcal{D}} |\varphi(x)|^2 dx = 1$$

$$|f(t)| = 1$$

$$\hookrightarrow f(t) = e^{i\alpha(t)}$$

Par conséquent :

$$|\psi(x, t)|^2 = |\varphi(x)|^2$$

La densité de probabilité d'un état stationnaire est indépendante du temps.

— On peut également obtenir ce résultat en injectant $\psi(x, t) = \varphi(x)f(t)$ dans l'équation de Schrödinger. La méthode de la séparation des variables permet d'écrire :

$$i\hbar \frac{f'(t)}{f(t)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\varphi''(x)}{\varphi(x)} + V(x)$$

Le terme de gauche ne dépend que du temps t , alors que celui de droite ne dépend que de x : ils sont tous les deux égaux à une constante homogène à une énergie (comme V) :

$$E = \hbar\omega$$

On a alors :

$$f(t) = e^{-i\omega t} = e^{-iE/\hbar t}$$

Et on obtient l'**équation de Schrödinger indépendante du temps** :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + V(x)\varphi(x) = E\varphi(x)$$

La forme matricielle de cette équation s'écrit :

$$\mathcal{H}\varphi = E\varphi$$

\mathcal{H} appelé opérateur
Hamiltonien

Remarque : L'état stationnaire étudié a la même forme mathématique que les états stationnaires que nous avons utilisés lors de l'étude d'une cavité (électromagnétisme). Ici, cependant, un état stationnaire est un état d'énergie \mathcal{E} fixée pour lequel la densité de probabilité est indépendante du temps. Les fonctions d'onde sont en général des superpositions d'états stationnaires (voir III), qui ne sont alors pas stationnaires ($|\psi_1 + \psi_2|^2 \neq |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2$).

II. Particule libre

1. Résolution de l'équation de Schrödinger

On considère une particule de masse m dans une zone où l'énergie potentielle V ne dépend pas de x . Comme elle est définie à une constante près, on choisit :

$$V = 0$$

On parle alors de **particule libre**. L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

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

Avec :

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

$\varphi(x)$ est alors solution de l'équation différentielle :

$$\varphi''(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi(x) = 0$$

On pose (relation de dispersion) :

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

Les solutions s'écrivent alors :

$$\varphi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}$$

Soit :

$$\psi(x) = A e^{i(kx - \omega t)} + B e^{-i(kx + \omega t)}$$

Les solutions sont des OPPM (les deux sens de propagation sont envisageables suivant le problème étudié). La relation de dispersion peut se retrouver à l'aide des **relations de de Broglie** (qui font le lien entre les caractéristiques de l'onde et de la particule) :

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}$$

$$E = \hbar\omega$$

L'énergie étant uniquement sous forme d'énergie cinétique ($V = 0$) :

$$E = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Comme en électromagnétisme les OPPM constituent des outils pratiques pour les calculs qui posent des problèmes liés à leur extension infinie. En particulier, ces solutions ne sont pas de carré sommable et l'intégrale $\int_{\mathcal{D}} |\psi|^2 dx$ diverge.

2. Paquet d'ondes

On rappelle les **inégalités d'Heisenberg** vues en première année :

$$\Delta k \cdot \Delta x \geq \frac{1}{2}$$

$$\Delta \omega \cdot \Delta t \geq \frac{1}{2}$$

Δx traduisant ici l'**indétermination** sur la position x : la mesure de x ne donne pas un résultat certain mais un résultat aléatoire suivant une certaine loi de probabilité. Δx correspond à l'écart-type :

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$$

On utilise aussi les inégalités d'Heisenberg sous forme d'égalité pour des calculs d'ordre de grandeur. On a déjà écrit :

$$\Delta t \cdot \Delta \nu \simeq 1$$

On pourra aussi utiliser :

$$\Delta p \cdot \Delta x \simeq \hbar$$

Dans le cas d'une OPPM :

$$\Delta x \rightarrow \infty \Rightarrow \Delta k \rightarrow 0$$

Pour tenir compte de la valeur finie de Δx , on peut écrire $\psi(x, t)$ sous la forme d'un paquet d'onde comme en électromagnétisme :

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(k) e^{i(kx - \omega(k)t)} dk$$

— Ce paquet d'onde se propage à la vitesse de groupe :

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}$$

On a dans le cas d'une particule libre :

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \Rightarrow v_g = \frac{\hbar k}{m}$$

En écrivant $p = \hbar k$, la vitesse de groupe correspond classiquement à la vitesse de déplacement de la particule.

— La largeur Δk de la distribution $g(k)$ est liée à l'étendue spatiale Δx correspondant à la zone où la probabilité de trouver la particule est forte et on a :

$$\Delta k \cdot \Delta x \geq \frac{1}{2}$$

3. Courant de probabilité

Dans le cas d'une particule chargée, le déplacement de la particule entraîne l'apparition d'un courant. On pourrait ainsi relier $|\psi|^2$ au vecteur densité de courant :

$$\vec{j} = \rho_m \vec{v} \quad \text{C. m}^{-3} \cdot \text{vitesse}$$

On peut effectivement définir un **vecteur densité de courant de probabilité** :

$$\vec{J} = |\psi|^2 \frac{\hbar \vec{k}}{m}$$

$\underbrace{\quad}_{\text{m}^{-3}} \quad \underbrace{\quad}_{\text{homogène à une vitesse}}$

III. Superposition d'états

L'équation de Schrödinger étant linéaire, ψ est une combinaison linéaire de solutions ψ_i .

1. Interférence avec des électrons

Article : A. Tonomura et al. "Demonstration of single electron buildup of an interference pattern." American Journal of Physics, volume 57, février 1989.

Un faisceau d'électrons accélérés par une différence de potentiel de 50kV est dirigé vers un ensemble de trois électrodes. L'électrode centrale cylindrique est portée à un potentiel supérieur de 10V aux potentiels des deux autres électrodes. Les électrons peuvent a priori prendre deux chemins possibles (comme dans le dispositif des trous d'Young).

On a alors :

$$\psi = \psi_1 + \psi_2$$

Soit une densité de probabilité :

$$|\psi|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \psi_1\psi_2^* + \psi_1^*\psi_2$$

Il apparaît un terme d'interférences $\psi_1\psi_2^* + \psi_1^*\psi_2$ comme dans l'expérience réalisée en optique. L'impact de chaque électron arrivant sur le détecteur est repéré par l'émission de lumière de fluorescence. L'enregistrement d'un grand nombre d'impacts reconstruit la figure d'interférence obtenue en optique (youtube : single-electron double slit wave experiment).

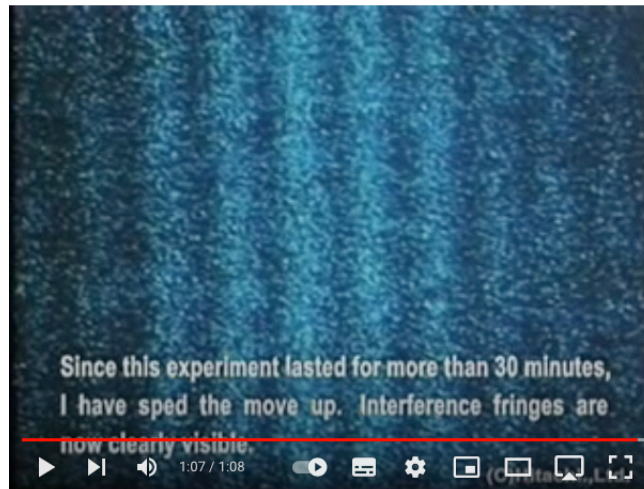


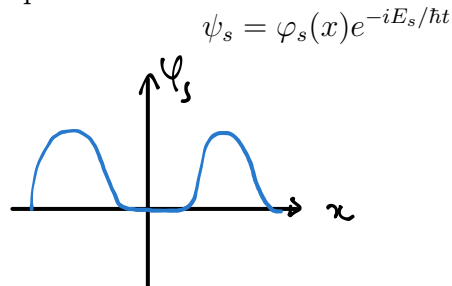
FIGURE 2 – Capture d'écran de la vidéo de l'expérience réalisée par A. Tonomura et collaborateurs.

2. Exemple de la molécule d'ammoniac

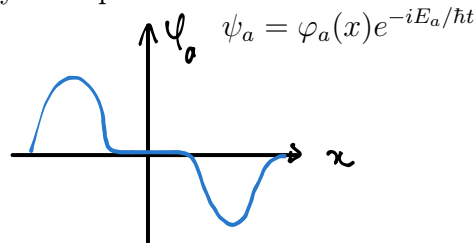
La molécule d'ammoniac NH_3 a une géométrie particulière qui peut subir une inversion. En notant x la position du barycentre des hydrogènes on obtient deux états propres : un état symétrique et un état antisymétrique avec :

$$E_s < E_a$$

La fonction d'onde symétrique :



La fonction d'onde antisymétrique :



On écrit un état résultant de la superposition de ces deux états stationnaires :

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s + \psi_a)$$

On a :

$$|\psi|^2 = \frac{1}{2} (\varphi_a^2 + \varphi_s^2 + 2\varphi_a\varphi_b \cos(\Omega t))$$

avec

$$\Omega = \frac{E_a - E_s}{\hbar}$$

On parle de l'inversion de parapluie de la molécule NH_3 , la fréquence associée à l'inversion est de 23,87 GHz, elle a permis la réalisation du MASER à ammoniac (M comme Microwave, prédécesseur du LASER) par C. H. Townes - prix Nobel de physique en 1964.