

CHAPITRE 25 : INTRODUCTION A LA MECANIQUE QUANTIQUE

I. Dualité onde-particule

1. Deux descriptions de la lumière

Historiquement, deux descriptions de la lumière ont été établies :

- Huygens : lumière = onde
 - Newton : lumière = particules
- les deux expliquent les lois de Descartes.

Au XIX^{ème} siècle, la théorie ondulatoire triomphe :

- interférences, diffraction
- équations de Maxwell : lumière = \vec{E}, \vec{B}

2. Le photon ou la revanche de la vision corpusculaire

Au XX^{ème} siècle, Einstein réhabilite la théorie corpusculaire :

- effet photoélectrique (cf. PC81)
 - photons : $E = h\nu = \hbar\omega$ où $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
- ↳ quantité de mouvement :

$$\text{N.B. : } h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \quad p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \quad \text{où } k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Les deux visions sont complémentaires, la lumière a un double aspect : on parle de dualité onde-particule.

3. Relation de Louis de Broglie (1924, Nobel 1929)

Au début du XX^{ème} siècle, la mécanique de Newton échoue à expliquer les propriétés des atomes, électrons, ...

Modèle planétaire de l'atome : bof !

Niels Bohr a introduit une condition de quantification.

Il postule qu'il existe $n \in \mathbb{N}^*$, $L_{oz} = n\hbar$.

Alors, $a = a_0 n^2$

$$\text{où } a_0 = \frac{\hbar^2}{m \left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \right)}$$



$$\text{et } E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \quad \text{où } Z^2 = \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2$$

Cette relation est confirmée par l'expérience. (spectroscopie)

Louis de Broglie postule que les particules ont un aspect ondulatoire.

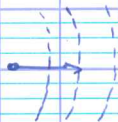
Postulat de Louis de Broglie

A toute particule libre d'énergie E et de quantité de mouvement \vec{p} , on associe une onde

plane progressive harmonique de fréquence

$\nu = \frac{E}{h}$ et de longueur d'onde $\lambda = \frac{h}{p}$ se

propageant dans la direction du mouvement.



$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{\frac{h\nu}{\lambda}} \\ E &= h\nu = h \frac{E}{h\lambda} \end{aligned}$$

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

$$E = \hbar \omega$$

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}, t) &= A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{O}\mathbf{M} - \omega t)} \\ &= A e^{i\left(\frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{O}\mathbf{M} - \frac{E}{\hbar} t\right)} \end{aligned}$$

Ainsi,
$$\underline{\Psi(\mathbf{r}, t) = A e^{\frac{i}{\hbar} (\vec{p} \cdot \vec{O}\mathbf{M} - Et)}$$

Attention, les formules sont les mêmes pour les photons d'une part et les particules ayant une masse d'autre part. Néanmoins, p et E ne sont pas liées par la même formule.

- Photons : $E = pc$

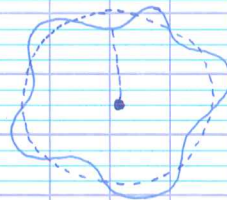
- Particules massives : $E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\left(\frac{p}{m}\right)^2 = \frac{p^2}{2m}$

Conséquence :

$$2\pi a = n\lambda = n \frac{h}{p}$$

$$ap = n \frac{h}{2\pi}$$

$$\underline{L_{Oz} = n\hbar}$$



On retrouve la condition de Bohr.

4. Manifestations du caractère ondulatoire de la matière

(cf. FIGURE 1)

En tant qu'onde, les particules peuvent être l'objet de diffraction.

L'hypothèse de de Broglie est confirmée.

5. Échelle des phénomènes quantiques

i. Lancer d'une craie

$$m = 10 \text{ g}$$

$$v = 10 \text{ m.s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{0,010 \cdot 10} = 6,626 \cdot 10^{-35} \text{ m}$$

L'aspect ondulatoire est inopérant.

ii. Grain de poussière

$$m = 10^{-15} \text{ kg}$$

$$v = 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$$

$$\lambda = 6,6 \cdot 10^{-13} \text{ m}$$

L'aspect ondulatoire reste inopérant.

iii. Électron accéléré par différence de potentiel

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$$

$$p = mv = \sqrt{2eUm}$$

$$\lambda = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

L'aspect ondulatoire apparaît si l'électron rencontre des objets de taille atomique.

II. Interprétation des ondes de de Broglie (H. Born, 1926, Nobel 1954)

1. Interférences particule par particule

A. Rappel d'optique

$$E = \underline{s}_1 + \underline{s}_2$$

$$I = \frac{1}{2} \underline{s} \underline{s}^* \\ = \frac{1}{2} (\underline{s}_1 + \underline{s}_2)(\underline{s}_1 + \underline{s}_2)^*$$

$$\text{donc } I = \frac{1}{2} |\underline{s}_1|^2 + \frac{1}{2} |\underline{s}_2|^2 + \underbrace{\frac{1}{2} (\underline{s}_1 \underline{s}_2^* + \underline{s}_2 \underline{s}_1^*)}_{\text{interférences}}$$

B. Une expérience d'interférences avec de la lumière (biprisme) (cf. FIGURE 2)

$$i = \frac{\lambda}{2\theta} \quad \theta = (n-1)\alpha$$

L'expérience a été reprise en envoyant des photons un par un.

$$\text{A.N. } i = 87 \mu\text{m}$$

Pour traverser le montage ($\sim 1\text{m}$), un photon met $\Delta t \approx \frac{1\text{m}}{c} \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{s}$.

$$\Delta t \ll 100 \text{ ns}$$

$\Rightarrow \Rightarrow$ y a un seul photon à la fois dans l'interféromètre.

(cf. FIGURE 3)

On voit bien les franges apparaissent avec l'interfrange prévue.

C. Une expérience d'interférences avec de la matière (cf. FIGURE 4)

On utilise un faisceau d'électrons.

On a un biprisme à électrons.

$$2\beta = 8 \cdot 10^{-6} \text{ rad.}$$

Les électrons sont associés à une onde : $\lambda = \frac{h}{p}$.

$$p = \sqrt{2emU}, \text{ d'où } \lambda = 5,5 \text{ nm.}$$

$$\text{donc } i = \frac{\lambda}{2\beta} = 675 \text{ nm.}$$

$$\text{grossissement : } i' = 2000i = 1350 \cdot 10^3 \text{ nm} = 1,35 \text{ mm.}$$

Un électron est émis toutes les ns.

$$\text{Le temps de traversée est } \Delta t = \frac{L}{v} = \frac{1,5}{1,3 \cdot 10^8} = 10^{-8} \text{ s.}$$

Il y a un seul électron à la fois dans le montage.

On observe bien l'interfrange attendu.

Le caractère ondulatoire des électrons est confirmé.

2. Analyse des expériences d'interférences particule par particule (cf. encadré)

- Lumière et matière : comportements analogues.
- Franges d'interférences : aspect résolument ondulatoire
- Aspect indivisible de l'excitateur du récepteur :
fondamentalement corpusculaire.
 - > Dualité onde-corpuscule.
 - > Abandon du concept de trajectoire
 - > Aspect aléatoire, $\vec{r}(t)$ et probabilité de présence de X .

3. Fonction d'onde

(cf. encadré)

- * $|\Psi|^2$: densité de probabilité. ("probabilité · unité de volume")
- * $\int_{\text{espace}} |\Psi|^2 d\tau = 1$ (la particule est forcément quelquepart dans l'espace)
(= condition de normalisation, permet de calculer des probabilités).

* Cas 1d : $\Psi = \Psi(x, t)$.

$$dP = \underbrace{|\Psi(x, t)|^2}_{\text{probabilité d'être dans } [x, x + dx]}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1.$$

4. Lien avec le concept d'orbitale en chimie

(cf. encadré)

5. Principe de superposition

(cf. encadré)

On choisit c_1 et c_2 afin que Ψ soit toujours normalisée.

→ Postulat indispensable à l'explication d'interférences (cf. II.2).

$$\begin{aligned} |\Psi|^2 &= \Psi \Psi^* \\ &= (c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2) (c_1^* \Psi_1^* + c_2^* \Psi_2^*) \\ &= |c_1 \Psi_1|^2 + |c_2 \Psi_2|^2 + \underbrace{c_1 \Psi_1 c_2^* \Psi_2^* + c_1^* \Psi_1^* c_2 \Psi_2}_{\text{interférences}} \end{aligned}$$

onde de de Broglie.

Exemple : $\psi = A_1 e^{i \frac{1}{\hbar} (\vec{p}_1 \cdot \vec{r} - E_1 t)} + A_2 e^{i \frac{1}{\hbar} (\vec{p}_2 \cdot \vec{r} - E_2 t)}$

Si on mesure la quantité de mouvement, on trouve aléatoirement p_1 ou p_2 avec les probabilités $|A_1|^2$ ou $|A_2|^2$.

6. Paquets d'ondes libres

(cf. FIGURE 5)

Pour une onde de de Broglie, ($\psi = A e^{i(kx - \omega t)}$)

$|\psi|^2 = |A|^2$ n'est pas intégrable donc pas normalisable.

↳ intégrale diverge

↳ limite dans l'espace.

Ces ondes permettent de construire des ondes réalistes.

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

$|A(k)|^2 dk$ donne la probabilité pour que la particule possède une quantité de mouvement dans $[hk, h(k+dk)]$.

7. Relation de dispersion et vitesse de groupe.

Pour des particules de masse m :

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (\text{absence d'énergie potentielle, « libres »).$$

$$\hbar k \quad \hbar \omega = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$$

Ainsi, on en déduit la relation de dispersion :

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

v_y n'a pas d'importance, on cherche seulement v_y .

$$v_y = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar 2k}{2m} = \frac{\hbar k}{m}$$

$$\hbar k = mv_y \quad p = mv_y$$

↓

$$mv_{\text{part}} = mv_y$$

$$\text{Ainsi, } v_{\text{part}} = v_y = \frac{\hbar k}{m}$$

Le résultat est satisfaisant : la zone où se concentre la probabilité de présence de la particule se déplace à la vitesse de la particule. (cf. FIGURE 5)

8. Relation d'incertitude de Heisenberg (1927, Nobel 1932)

(cf. FIGURE 6)

Ni la position, ni la quantité de mouvement ne sont parfaitement connues à cause des largeurs Δx et Δk pour les densités de probabilité.

$$\Delta x \Delta k \geq 1/2$$

Ainsi, on exprime l'inégalité de Heisenberg :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\text{Souvent, } \Delta x \Delta p \approx \frac{\hbar}{2}$$

→

On s'utilise de manière heuristique pour faire cohabiter la mécanique quantique et la mécanique classique.

III. Equation de Schroedinger (1925)

1. Postulat

Soit une particule de masse m évoluant sous l'effet d'un champ d'énergie potentielle $U(\mathbf{r}, t)$. Sa fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}, t)$ évolue au cours du temps selon :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\mathbf{r}, t) + U(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

- Comme un PFD dans la mécanique de Newton.
- Ce n'est pas une force que l'on considère mais une énergie potentielle U appelée « potentiel »
 $U(\mathbf{r}) = qV(\mathbf{r})$
- Si des conditions initiales et des conditions de bords sont données, $\Psi(\mathbf{r}, t)$ est une solution unique.

On définit un opérateur, l'Hamiltonien H

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

L'équation de Schroedinger devient :

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

En mécanique classique, $H = \mathcal{E}_c + U$
 $= \frac{p^2}{2m} + U$

Si l'on remplace $\vec{p} \rightarrow i\hbar \vec{\nabla}$, H en mécanique classique devient H en mécanique quantique.

2. Cas d'une particule libre

$$U = 0$$

Schroedinger devient : $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = i\hbar \frac{d\psi}{dt}$

Pour $\psi = A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} (i\vec{k})^2 \psi = i\hbar (-i\omega) \psi$$

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

donc $\frac{p^2}{2m} = E$.

C'est bien cohérent avec II.7.

3. Courant de probabilité

On note $\rho(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$. La densité de probabilité ρ évolue spatialement mais respecte une loi de conservation.

Il existe sans doute une relation telle que :

$$\text{div}(\vec{j}) + \frac{d\rho}{dt} = 0$$

A. Cas d'une OPH

$$\psi = A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{O}R - \omega t)}$$

$$\vec{j} = \rho \vec{v}_g$$

Ainsi, on définit le **vecteur densité de courant \vec{j}** :

$$\vec{j} = \rho \vec{v}_{\text{part}} = |\psi|^2 \frac{\hbar \vec{k}}{m}$$

Alors, $\int_S \vec{j} \cdot d\vec{S}$ est un flux de probabilité.

$dP = \int_S \vec{j} \cdot d\vec{S} dt$ est la probabilité que la particule traverse dS pendant dt .

B. Expression générale de \vec{j} (HP)

$$\vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*)$$

Grâce à l'équation de Schrödinger, on peut vérifier :

$$\text{div}(\vec{j}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

En reportant, dans l'expression de \vec{j} , $\psi = A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{O}R - \omega t)}$, on retrouve $\vec{j} = |\psi|^2 \frac{\hbar \vec{k}}{m}$.

IV. Etats stationnaires

1. Equation de Schroedinger aux états stationnaires (cf. encadré)

$$\Psi(\mathcal{M}, t) = \phi(\mathcal{M}) e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

$$H\phi(\mathcal{M}) = E\phi(\mathcal{M})$$

E est une valeur propre de H .

On parle d'« états propres du hamiltonien ».

Dans un tel état, l'énergie est parfaitement connue, elle vaut E .

Pour un état stationnaire,

$$\rho = \Psi\Psi^* = \phi(\mathcal{M}) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \times \phi^*(\mathcal{M}) e^{\frac{iEt}{\hbar}} = |\phi(\mathcal{M})|^2.$$

La densité de probabilité est figée.

On peut alors vérifier que $\text{div}(\vec{j}) = 0$.

Démonstration : On cherche Ψ de la forme $\Psi(\mathcal{M}, t) = \phi(\mathcal{M})g(t)$.

$$\frac{-\hbar^2}{2m} (\Delta\phi)g(t) + U(\mathcal{M})\phi(\mathcal{M})g(t) = i\hbar\phi(\mathcal{M})g'(t)$$

$\frac{1}{\phi g}$ ↙

$$\frac{-\hbar^2}{2m\phi} \Delta\phi + U(\mathcal{M}) = i\hbar \frac{g'(\mathcal{M})}{g(t)}$$

ne dépend que de \mathcal{M} ne dépend que de t

* donc $\exists E$ tel que $\frac{-\hbar^2}{2m\phi} \Delta\phi(\mathcal{M}) + U(\mathcal{M}) = E$ et $i\hbar \frac{g'(\mathcal{M})}{g(t)} = E$.

donc $g'(\mathcal{M}) - \frac{E}{i\hbar}g(t) = 0$

donc $g(t) = Ce^{-\frac{iEt}{\hbar}}$.

N.B.: En effet, sinon, on aurait aussi une exponentielle réelle qui tendrait vers $+\infty$ ou $-\infty$, or ψ est normalisée, ce n'est donc pas possible.

On peut montrer que $E \in \mathbb{R}$.

* donc
$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \phi + U\phi = E\phi$$

\rightarrow à résoudre selon U .

2. Signification d'un état stationnaire

N.B.: U est l'énergie potentielle en H .
 E est l'énergie de la particule.

$$\psi = \phi e^{-i\omega t} \quad \text{avec} \quad \omega = \frac{E}{\hbar}$$

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

3. Quelques propriétés mathématiques

- * ϕ est continue.
- * $\forall H$ tel que $U(x) < +\infty$, ϕ' est continue en x .
- * si $U(x) \rightarrow +\infty$, $\phi(x) = 0$.
- * Si U est paire, on peut chercher ϕ en \mathbb{R}_+ supposant paire ou impaire. (il faut faire les 2).

4. Evolution d'une combinaison d'états stationnaires (cf. encadré)

Démonstration :

Pour $t=0$, on vérifie que $\psi(x,0) = c_1\phi_1 + \dots + c_n\phi_n$.
La condition initiale est satisfaite.

N.B.: même idée qu'avec les cordes vibrantes.

De plus, chaque terme est solution de l'équation de Schrödinger, et cette équation est linéaire, donc un tel $\psi(x,t)$ est bien solution.

5. Oscillations de Rabi

$$\psi = c_1 \phi_1 e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} + c_2 \phi_2 e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}}$$

$$* \int |\phi_1|^2 dx = 1 \quad \text{et} \quad \int |\phi_2|^2 dx = 1.$$

$$* \int \phi_1 \phi_2^* dx = 0 \quad (\text{produit hermitien}).$$

$$* \int |\psi|^2 dx = \int |c_1|^2 \overset{1}{|\phi_1|^2} dx + \int |c_2|^2 \overset{1}{|\phi_2|^2} dx$$

$$= c_1 c_2^* \int \phi_1 \phi_2^* e^{-i(\dots)} + \text{complexe conjugué.}$$

La normalisation de ψ s'exprime par $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$.

ψ n'est pas un état stationnaire, son énergie est mal connue (elle peut valoir E_1 ou E_2) et ρ évolue dans le temps.

$$\rho = \psi \psi^* (= |\psi|^2)$$

$$= |c_1 \phi_1|^2 + |c_2 \phi_2|^2 + c_1 c_2^* \phi_1 \phi_2^* e^{\frac{i(E_2 - E_1)t}{\hbar}} + \text{c. conjugué.}$$

$$\text{or} \quad c_1 c_2^* \phi_1 \phi_2^* = |c_1 c_2^* \phi_1 \phi_2^*| e^{i\theta}$$

$$\text{donc} \quad \rho = \underbrace{|c_1 \phi_1|^2}_{\rho_1} + \underbrace{|c_2 \phi_2|^2}_{\rho_2} + \underbrace{|c_1 c_2 \phi_1 \phi_2|}_{\sqrt{\rho_1 \rho_2}} 2 \cos \left(\frac{E_2 - E_1}{\hbar} t + \theta \right).$$

$$\text{Alors, } \rho = \rho_1 + \rho_2 + 2\sqrt{\rho_1 \rho_2} \cos \left(\frac{E_2 - E_1}{\hbar} t + \theta \right).$$

Par interférence de ϕ_1 et ϕ_2 , la densité de probabilité ρ oscille avec la pulsation

$$\omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$$



Ainsi, on définit la pulsation de Bohr ω :

$$E_2 - E_1 = \hbar\omega.$$

Le nuage électronique oscille, il y a un lien avec l'absorption et l'émission de photons de pulsation ω .