MQI: Cours 6

Particule dans l’espace:
« Fonctions d’onde »
&
Equation de Schrödinger

Rappels: Mécanique Analytique

✦ En Mécanique « **hamiltonienne** » (systèmes conservatifs voir cours Méca. Analytique) :

- une particule est représentée par un « point » $(\vec{q}, \vec{p})$ dans **l'espace des phases**, où $\vec{q}$ représente **la position** dans l'espace et $\vec{p}$ représente **l'impulsion** de la particule.
- Le moment cinétique (orbital) est le vecteur $\vec{L} = \vec{q} \wedge \vec{p}$,
- l'Hamiltonien $H(\vec{q}, \vec{p})$ dans le cas où la particule est soumise à un potentiel $V(\vec{q})$ est défini par $$H(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{2m}\,\vec{p}^2 + V(\vec{q}).$$
- Toute « **observable classique (de mécanique)** » est une fonction $f(\vec{q}, \vec{p})$.
- Les équations du mouvement sont données par les équations de Hamilton:

$$\begin{cases} \dfrac{d\vec{q}}{dt} = \vec{\nabla}_p H(\vec{q}_t, \vec{p}_t) \\ \dfrac{d\vec{p}}{dt} = -\vec{\nabla}_q H(\vec{q}_t, \vec{p}_t) \end{cases}$$

✦ A chaque instant t « **l'état classique** » de la particule est défini par le point $(\vec{q}_t, \vec{p}_t)$.

➡ Les observables classiques **fondamentales** sont la **position** $\vec{q}$ et **l'impulsion** $\vec{p}$.

Espace des états & observables d’une particule dans l’espace

Espace des états & observables: postulats

Particules: <u>Postulat 1</u>

« **L'espace des états quantiques** » d'une particule (sans spin et dans l'espace géométrique habituel) est l'espace de Hilbert $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3) = \{\psi\colon\ \mathbb{R}^3 \mapsto \mathbb{C} \mid \int |\psi(\vec{r})|^2\, d^3\vec{r} < \infty\}$ muni du produit scalaire $\langle\psi|\phi\rangle = \int \psi(\vec{r})^* \phi(\vec{r})\, d^3\vec{r}$.

<u>Remarque</u>: dans le cas où on se limite à « un problème à **une dimension** d'espace » alors on a seulement $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}) = \{\psi\colon \mathbb{R} \mapsto \mathbb{C} \mid \int |\psi(x)|^2\, dx < \infty\}$ avec $\langle\psi|\phi\rangle = \int \psi(x)^* \phi(x)\, dx$.

Particules: <u>Postulat 2</u>

Les observables (quantiques) **de position** et **d'impulsion** sont représentées par les opérateurs vectoriels (3 composantes hermitiennes) $\vec{Q} = (\hat{Q}_x, \hat{Q}_y, \hat{Q}_z)$ et $\vec{P} = (\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z)$ tels que:

$$\vec{Q} : \psi \in \mathcal{H} \mapsto \big(\vec{Q}\psi\big)(\vec{r}) = \vec{r}\,\psi(\vec{r}) \text{ et } \vec{P} : \psi \in \mathcal{H} \mapsto \big(\vec{P}\psi\big)(\vec{r}) = -i\,\hbar\,\vec{\nabla}\psi(\vec{r})$$

<u>Remarque</u>: A une dimension d'espace on a seulement:

$$\hat{Q} : \psi \mapsto \big(\hat{Q}\psi\big)(x) = x\,\psi(x) \text{ et } \hat{P}\colon \psi \mapsto \big(\hat{P}\psi\big)(x) = -i\hbar\frac{d\psi}{dx}$$

Espace des états & observables: remarques (1)

Remarques sur les premiers postulats

Remarque 1: vocabulaire
Les « états quantiques » $\psi(\vec{r})$ ou ψ(x) sont appelés des « **fonctions d'onde** ».

Remarque 2: caractère hermitien des opérateurs
On peut montrer que les opérateurs « position » et « impulsion » sont bien hermitiens (ou auto-adjoints).

Preuve (une dimension d'espace)

$$\langle\psi|\hat{Q}^\dagger|\phi\rangle = \langle\phi|\hat{Q}|\psi\rangle^* = \left(\int x\ \phi(x)^*\psi(x)\,dx\right)^* = \int x\,\psi(x)^*\,\phi(x)\,dx = \langle\psi|\hat{Q}|\phi\rangle \Rightarrow \boxed{\hat{Q} = \hat{Q}^\dagger}$$

$$\langle\psi|\hat{P}^\dagger|\phi\rangle = \langle\phi|\hat{P}|\psi\rangle^* = \left(-i\hbar\int \phi(x)^*\psi'(x)dx\right)^* = i\hbar\left(\underbrace{[\phi(x)^*\psi(x)]_{-\infty}^{+\infty}}_{\phi(\pm\infty)=\psi(\pm\infty)=0} - \int \phi'(x)^*\psi(x)\ dx\right)^* = \langle\psi|\hat{P}|\phi\rangle$$

$$\boxed{\hat{P} = \hat{P}^\dagger}$$

Espace des états & observables: remarques (2)

Remarques sur les premiers postulats

<u>Remarque 3</u>: Les opérateurs « **position** » et « **impulsion** » **ne commutent pas**.

- A 3 dimensions d'espace on a:

$$[\hat{Q}_j \,, \hat{P}_k] = i\hbar \, \delta_{jk} \, I_{\mathcal{H}}$$

- A 1 dimension d'espace on a:

$$[\hat{Q} \,, \hat{P}] = i\hbar \, I_{\mathcal{H}}$$

<u>Preuve</u> (une dimension)

$$([\hat{Q} \,, \hat{P}] \, \psi)(\mathrm{x}) = (\hat{Q}\hat{P}\psi)(x) - (\hat{P}\hat{Q}\psi)(x) = -i\hbar \left(x \, \psi'(x) - \frac{d}{dx}(x \, \psi(x)) \right) = i\hbar \, \psi(x) \Rightarrow \boxed{[\hat{Q} \,, \hat{P}] = i\hbar \, I_{\mathcal{H}}}$$

Espace des états & observables: remarques (3)

Remarques sur les premiers postulats

Remarque 4: Spectre de valeurs propres des opérateurs $\hat{Q}_j$ et $\hat{P}_k$

Contrairement au cas des espaces de dimension finie, certains opérateurs « auto-adjoints » en dimension infinie peuvent avoir un spectre « **continu** »: c'est le cas des opérateurs $\hat{Q}_j$ et $\hat{P}_k$.

Exemple à 1D:

- L'opérateur $\hat{Q}$ a pour spectre $\mathbb{R} = \{x \in \mathbb{R}\}$,
- L'opérateur $\hat{P}$ a pour spectre $\mathbb{R} = \{p \in \mathbb{R}\}$,
- Mais dans ces cas les « vecteurs propres » n'appartiennent plus à l'espace de Hilbert initial:

$$\hat{P}\psi(x) = p\,\psi(x) \Leftrightarrow -\mathrm{i}\hbar\frac{d\psi}{dx} = p\,\psi(x) \Leftrightarrow \psi(x) = \psi_0 e^{i\,p\,x/\hbar}$$

et $\int |\psi(x)|^2\,dx = +\infty \implies \psi \notin L^2(\mathbb{R})$ (on verra la signification physique)

Les Notations de Dirac permettent de « contourner » la difficulté mathématique (voir cours 4)

Espace des états & observables: remarques (4)

Remarques sur les premiers postulats

Remarque 5: Interprétation **probabiliste** de la « **fonction d'onde** »

- Dans l'espace à 3D, si la « **fonction d'onde** » $\psi(\vec{r})$ **est normalisée**, soit $\int |\psi(\vec{r})|^2 \, d^3\vec{r} = 1$, la quantité $\rho(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$ représente la « **densité de probabilité** » d'observer la particule au voisinage du point $\vec{r}$, c'est-à-dire que $\mathrm{dP} = |\psi(\vec{r})|^2 d^3\vec{r}$ est « l'élément de probabilité » pour trouver la particule dans le volume élémentaire $d^3\vec{r}$ autour du point $\vec{r}$.

- Dans l'espace à 1D, si la « fonction d'onde » $\psi(x)$ **est normalisée**, soit $\int |\psi(x)|^2 \, dx = 1$, c'est la quantité $\rho(x) = |\psi(x)|^2$ qui joue le rôle de densité de probabilité sur la droite réelle.

Remarque 6: Calcul de la valeur moyenne de la position (exemple à 1D)

Soit $\psi(x)$ normalisée, $\langle \psi | \hat{Q} | \psi \rangle = \int \psi(x)^* \big(\hat{Q}\psi\big)(x) \, dx = \int x \, |\psi(x)|^2 \, dx$

[Expression « classique » de calcul de valeur moyenne de « x » si $\rho(x) = |\psi(x)|^2$ est la densité de probabilité.]

Espace des états & observables: Hamiltonien

Particules: Postulat 3 (Hamiltonien)

L'Hamiltonien quantique est bâti à partir de celui classique (« Principe de correspondance »)

Cas 3D

Classique

$$H(\vec{q},\vec{p}) = \frac{1}{2m}\vec{p}^2 + V(\vec{q})$$

Quantique

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\vec{P}^2 + V(\vec{Q})$$

$$\vec{P}^2 = (-i\hbar\vec{\nabla})^2 = -\hbar^2\Delta$$
$$= -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

$$\hat{H}:\ \psi(\vec{r}) \mapsto \hat{H}\psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r})$$

Cas 1D

Classique

$$H(q,p) = \frac{1}{2m}p^2 + V(q)$$

Quantique

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{P}^2 + V(\hat{Q})$$

$$\hat{H}:\ \psi(x) \mapsto \hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}(x) + V(x)\psi(x)$$

Equation de Schrödinger,
Courant de probabilité

Equation de Schrödinger

✦ Equation de Schrödinger, dite aussi équation de Schrödinger « dépendante du temps »

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi}$$

Cas 1D

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

Cas 3D

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

✦ Equation de Schrödinger dite « stationnaire » (équation aux valeurs/vecteurs propres)

$$\boxed{\hat{H}\psi = E\psi}$$

Cas 1D

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Cas 3D

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

E: valeur propre (énergie possible)
ψ vecteur propre associé à E.

Equation de Conservation - Courant de probabilité(1)

Cas 3D

Posons: $\rho(\vec{r},t) = |\psi(\vec{r},t)|^2$ et $\vec{j}(\vec{r},t) = \frac{\hbar}{2im}\left(\psi^*\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\psi^*\right)$

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi} \Rightarrow \boxed{\frac{\partial\rho}{\partial t} + div\,\vec{j} = 0}$$

« Equation de conservation de la probabilité »

$\vec{j}(\vec{r},t)$ est la densité de « courant de probabilité »

Cas 1D

Posons: $\rho(x,t) = |\psi(x,t)|^2$ et $\mathrm{j}(x,t) = \frac{\hbar}{2im}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x} - \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\right)$

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi} \Rightarrow \boxed{\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0} \Rightarrow$$

$\mathrm{j}(x,t)$ est la densité de « courant de probabilité » à 1D

(Preuve diapo suivante)

Equation de Conservation - Courant de probabilité (2)

Preuve (1D) de: $i\hbar \dfrac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \Longrightarrow \dfrac{\partial \rho}{\partial t} + \dfrac{\partial j}{\partial x} = 0$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(x,t) + V(x)\psi(x,t) \Rightarrow -i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t}(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}(x,t) + V(x)\psi^*(x,t)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t}(x,t) = -\frac{\hbar}{2im}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(x,t) + \frac{1}{i\hbar}V(x)\psi(x,t)$$

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial t}(x,t) = \frac{\hbar}{2im}\frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}(x,t) - \frac{1}{i\hbar}V(x)\psi^*(x,t)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial \psi}{\partial t}\psi^* + \psi\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \frac{\hbar}{2im}\left(\psi\frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} - \psi^*\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right) = -\frac{\partial j}{\partial x}$$

Si $\mathrm{j}(x,t) = \dfrac{\hbar}{2im}\left(\psi^*\dfrac{\partial \psi}{\partial x} - \psi\dfrac{\partial \psi^*}{\partial x}\right)$

Etats propres de $\vec{P}$ & Courant de probabilité

Cas 3D

$$\vec{P}\psi(\vec{r}) = -i\hbar\vec{\nabla}\psi(\vec{r}) = \vec{p}\,\psi(\vec{r}) \Leftrightarrow \psi(\vec{r}) = \psi_0 e^{i\,\vec{p}.\vec{r}/\hbar}$$

Alors:

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2im}\left(\psi^*\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\psi^*\right) = \frac{\vec{p}}{m}|\psi_0|^2$$

$\frac{\vec{p}}{m} \equiv$ vitesse classique

$$\rho = |\psi|^2 = |\psi_0|^2$$

Les états propres de $\vec{P}$ **ne sont pas « normalisables »** car ils correspondent à des « **ondes planes** », c'est-à-dire des densités ρ constantes dans l'espace associées à des courants se déplaçant à vitesse constante.

Cas 1D

$$\hat{P}\psi(x) = p\,\psi(x) \Leftrightarrow \psi(x) = \psi_0 e^{i\,p\,x/\hbar}$$

Alors:

$$\mathrm{j}(x,t) = \frac{\hbar}{2im}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x} - \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\right) = \frac{p}{m}|\psi_0|^2$$

FIN COURS 3