Cours Mécanique Quantique

Emmanuel FROMAGER

Équation de Schrödinger dépendante du temps

I – Rappel : cas de la particule plongée dans un potentiel indépendant du temps

• En mécanique ondulatoire, l'Equation de Schrödinger dépendante du temps (ESDT) s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t)+V(\vec{r})\Psi(\vec{r},t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)\quad\forall(\vec{r},t)\in\mathbb{R}^3\times\mathbb{R}$$

Ainsi

$$\int_{\mathbb{R}^3}-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla^2\Psi(\vec{r},t)\right)|\vec{r}\rangle\,d\vec{r}+\int_{\mathbb{R}^3}V(\vec{r})\,\Psi(\vec{r},t)\,|\vec{r}\rangle\,d\vec{r}=i\hbar\int_{\mathbb{R}^3}\frac{\partial\Psi}{\partial t}(\vec{r},t)\,|\vec{r}\rangle\,d\vec{r}\qquad(1)$$

Comme $\underbrace{|\Psi(t)\rangle}_{\text{état quantique dépendant du temps}}=\int_{\mathbb{R}^3}\Psi(\vec{r},t)\,|\vec{r}\rangle\,d\vec{r}$, l'Eq. (1) s'écrit $\hat{T}|\Psi(t)\rangle+\hat{V}|\Psi(t)\rangle=i\hbar\frac{d}{dt}\underbrace{\int_{\mathbb{R}^3}\Psi(\vec{r},t)\,|\vec{r}\rangle\,d\vec{r}}_{|\Psi(t)\rangle}$

soit $\boxed{\hat{H}|\Psi(t)\rangle=i\hbar\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle}$ où $\hat{H}=\hat{T}+\hat{V}$ ⟵ opérateur hamiltonien

⚠ $\hat{H}$ ne dépend pas du temps ⟶ le système (ici la particule) est dit "conservatif" (par analogie avec la mécanique classique)

II – Résolution de l'ESDT pour un système conservatif

- $\hat{H}$ étant indépendant du temps et hermitien, il existe une base orthonormée $\{|u_i\rangle\}_i$ de vecteurs propres de $\hat{H}$ dans laquelle $|\psi(t)\rangle$ peut être décomposé soit

$$|\psi(t)\rangle = \sum_j c_j(t)\,|u_j\rangle \quad \text{avec } \forall j \quad \hat{H}|u_j\rangle = E_j|u_j\rangle$$

$$\hat{H}|\psi(t)\rangle = i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle \Rightarrow \sum_j c_j(t)\underbrace{\hat{H}|u_j\rangle}_{E_j|u_j\rangle} = \sum_j i\hbar\underbrace{\frac{dc_j}{dt}}_{\dot{c}_j(t)}|u_j\rangle$$

Ainsi $\boxed{c_j\,E_j = i\hbar\,\dot{c}_j \quad \forall j}$

soit $c_j(t) = c_j(0)\,e^{-(iE_j/\hbar)t}$

$$\Rightarrow \boxed{|\psi(t)\rangle = \sum_j c_j(0)\,e^{-\frac{iE_j t}{\hbar}}|u_j\rangle} \quad (2)$$

- Si l'état quantique initial $|\psi(0)\rangle = \sum_j c_j(0)|u_j\rangle$ est connu alors $|\psi(t)\rangle$ est parfaitement connu

⟶ déterminisme au sens de la mécanique quantique

- Il suffit de connaître tous les vecteurs propres de $\hat{H}$ pour résoudre l'ESDT

⇒ il faut donc résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps afin de résoudre l'ESDT.

- Supposons que l'état initial est un des états propres de $\hat{H}$ soit $|\psi(0)\rangle = |u_k\rangle$

alors $c_j(0) = \delta_{jk}$

⇒ d'après (2) $|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}|u_k\rangle$

ainsi $\hat{H}|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}\underbrace{\hat{H}|u_k\rangle}_{E_k|u_k\rangle}$

$$\hat{H}|\psi(t)\rangle = E_k|\psi(t)\rangle$$

⇒ $|\psi(t)\rangle$ reste état propre de $\hat{H}$ associé à E_k

→ on dit que $|u_k\rangle$ est un état <u>stationnaire</u>

<u>Remarque :</u> soit $\hat{U}(t) = e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}}$ ⟵ opérateur d'évolution

Comme $\hat{U}(t)|u_k\rangle = \sum_{j=0}^{+\infty}\left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right)^j\frac{1}{j!}|u_k\rangle$

$$= \sum_{j=0}^{+\infty}\left(-\frac{it}{\hbar}\right)^j\frac{1}{j!}\underbrace{\hat{H}^j|u_k\rangle}_{(E_k)^j|u_k\rangle} = e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}|u_k\rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{|\psi(t)\rangle = \sum_j c_j(0)\,\hat{U}(t)|u_j\rangle = \hat{U}(t)|\psi(0)\rangle}$$

III – Théorème d'Ehrenfest

- Soit $\hat{A}$ un opérateur indépendant du temps.

On étudie la variation au cours du temps de la valeur moyenne $\langle A\rangle(t) = \langle \psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle$ où $|\psi(t)\rangle$ est solution de l'ESDT

- $$\frac{d}{dt}\langle A\rangle(t) = \langle \frac{d\psi(t)}{dt}|\hat{A}|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\hat{A}|\frac{d\psi(t)}{dt}\rangle$$

où $$|\frac{d\psi(t)}{dt}\rangle = \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \frac{\hat{H}|\psi(t)\rangle}{i\hbar}$$

notation

et $$\langle\frac{d\psi(t)}{dt}| = \langle\frac{\hat{H}}{i\hbar}\psi(t)| = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^*\langle\hat{H}\psi(t)| = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^*\langle\psi(t)|\hat{H}$$

car $\hat{H} = \hat{H}^+$

$$= -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi(t)|\hat{H}$$

Ainsi $$\frac{d}{dt}\langle A\rangle(t) = -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi(t)|\hat{H}\hat{A}|\psi(t)\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle\psi(t)|\hat{A}\hat{H}|\psi(t)\rangle$$

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle(t) = \frac{1}{i\hbar}\langle\psi(t)|[\hat{A},\hat{H}]|\psi(t)\rangle$$

soit $$\boxed{\frac{d}{dt}\langle A\rangle(t) = \frac{1}{i\hbar}\langle[A,H]\rangle(t)} \quad (2)\text{ bis}$$

Application : Cas de la particule plongée dans un potentiel $V(\vec{r})$

$$\hat{A} \longrightarrow \begin{matrix}\hat{x}\\ \hat{y}\\ \hat{z}\end{matrix}$$

$$\frac{d\langle x\rangle(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\langle[x,H]\rangle(t)$$

où $$[\hat{x},\hat{H}] = [\hat{x},\hat{T}] + \underbrace{[\hat{x},\hat{V}]}_{0}$$

car $\hat{V}$ s'exprime en fonction de $\hat{x},\hat{y}$ et $\hat{z}$

et $[\hat{x},\hat{y}] = [\hat{y},\hat{z}] = [\hat{x},\hat{z}] = 0$

Comme $\hat{T} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)$

et $[\hat{x},\hat{p}_y^2] = [\hat{x},\hat{p}_z^2] = 0$

il vient
$$[\hat{x},\hat{H}] = [\hat{x},\frac{\hat{p}_x^2}{2m}]$$

Formule utile :

$$[\hat{A},\hat{B}\hat{C}] = \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A}$$
$$= \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A}$$

$$\boxed{[\hat{A},\hat{B}\hat{C}] = [\hat{A},\hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A},\hat{C}]}$$

ici $\hat{A} \longrightarrow \hat{x}$
$\hat{B} \longrightarrow \hat{p_x}$
$\hat{C} \longrightarrow \hat{p_x}$

soit $\left[\hat{x}, \frac{\hat{p_x}^2}{2m}\right] = \frac{1}{2m}\left(\underbrace{[\hat{x}, \hat{p_x}]}_{i\hbar}\hat{p_x} + \hat{p_x}\underbrace{[\hat{x}, \hat{p_x}]}_{i\hbar}\right)$

$\Rightarrow \quad [\hat{x}, \hat{H}] = \frac{i\hbar\,\hat{p_x}}{m}$

$\Rightarrow \quad \frac{d}{dt}\langle x\rangle(t) = \frac{1}{i\hbar}\,\langle \psi(t)|\,\frac{i\hbar\,\hat{p_x}}{m}\,|\psi(t)\rangle$

$$\boxed{\frac{d}{dt}\langle x\rangle(t) = \frac{\langle p_x\rangle(t)}{m}} \quad (3) \quad \longleftrightarrow \quad \frac{dx}{dt} = \frac{p_x}{m} \text{ en mécanique classique !}$$

• si $\hat{A} \longrightarrow \hat{p_x}, \hat{p_y}, \hat{p_z}$ alors, par exemple,

$\frac{d}{dt}\langle p_x\rangle(t) = \frac{1}{i\hbar}\,\langle [p_x, H]\rangle(t)$

où $[\hat{p_x}, \hat{H}] = \underbrace{[\hat{p_x}, \hat{T}]}_{0} + [\hat{p_x}, \hat{V}]$

puisque $[\hat{p_x}, \hat{p_y}] = [\hat{p_x}, \hat{p_z}] = 0$

$[\hat{p_x}, \hat{V}]|\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\left[V(\vec{r})\psi(\vec{r})\right]|\vec{r}\rangle\, d\vec{r}$

$- \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\; V(\vec{r})\left(-i\hbar\frac{\partial \psi(\vec{r})}{\partial x}\right)|\vec{r}\rangle$

où $\frac{\partial}{\partial x}\left[V(\vec{r})\psi(\vec{r})\right] = \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\frac{\partial \psi(\vec{r})}{\partial x}$

$[\hat{p_x}, \hat{V}]|\psi\rangle = -i\hbar\int_{\mathbb{R}^3}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)\psi(\vec{r})|\vec{r}\rangle\, d\vec{r} = -i\hbar\,\widehat{\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)}|\psi\rangle$

Définition

soit $\boxed{[\hat{p_x}, \hat{V}] = -i\hbar\,\widehat{\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)}}$

Ainsi $\frac{d}{dt}\langle p_x\rangle(t) = \frac{1}{i\hbar}\,\langle\psi(t)|\,-i\hbar\widehat{\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)}|\psi(t)\rangle$

soit $$\boxed{\frac{d}{dt}\langle p_x\rangle(t) = -\left\langle \frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle(t)} \quad (4) \quad \longleftrightarrow \quad \frac{dp_x}{dt} = F_x = -\frac{\partial V}{\partial x}$$

en mécanique classique !

__Commentaire:__ En combinant (3) et (4) il vient

$$\frac{d}{dt}\langle p_x\rangle(t) = \frac{d}{dt}\left[m\frac{d}{dt}\langle x\rangle(t)\right] = \boxed{m\frac{d^2}{dt^2}\langle x\rangle(t) = -\left\langle\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle(t)} \quad (5)$$

On pourrait parler de trajectoire de la particule si on avait dans le membre de droite de l'équation (5)

$$-\left.\frac{\partial V}{\partial x}\right|_{x=\langle x\rangle(t)} \longleftarrow$$ on considère un problème unidimensionnel ici.

or ce n'est pas le cas.

Exemple: si $V(x) = \alpha x^3$

$$\left\langle \frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle(t) = \langle 3\alpha x^2\rangle_{(t)} = 3\alpha \langle x^2\rangle(t)$$

$$\left.\frac{\partial V}{\partial x}\right|_{x=\langle x\rangle(t)} = 3\alpha\left(\langle x\rangle(t)\right)^2$$

$$\Rightarrow \left\langle \frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle(t) - \left.\frac{\partial V}{\partial x}\right|_{x=\langle x\rangle(t)} = 3\alpha\left[\langle x^2\rangle(t) - \langle x\rangle^2(t)\right]$$

$$= 3\alpha\underbrace{\left(\Delta x(t)\right)^2}$$

Cette quantité peut clairement être non nulle (cf inégalités d'Heisenberg)

Autre commentaire: si la particule est localisée dans une zone $\mathcal{D}$ de l'espace où l'énergie potentielle d'interaction varie peu alors

$$\left\langle \frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle(t) = \langle\psi(t)|\widehat{\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)}|\psi(t)\rangle = \int_{\mathbb{R}} dx \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)\psi(x,t)\underbrace{\langle\psi(t)|x\rangle}_{\psi^*(x,t)}$$

$$\left\langle \frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle(t) = \int_{\mathbb{R}} dx\, |\psi(x,t)|^2 \frac{\partial V}{\partial x}$$

$$= \int_{\mathcal{D}} dx\, |\psi(x,t)|^2 \frac{\partial V}{\partial x}$$

$$\simeq \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{x=\langle x\rangle(t)} \underbrace{\int_{\mathcal{D}} dx\, |\psi(x,t)|^2}_{\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle}$$

D'après (2) bis si $\hat{A} = \hat{\mathbb{1}}$

$$\langle A\rangle(t) \longrightarrow \langle\psi(t)|\psi(t)\rangle$$

donc $$\frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\psi(t)|\underbrace{[\hat{\mathbb{1}},\hat{H}]}_{0}|\psi(t)\rangle$$

$$= 0$$

si $|\psi(0)\rangle$ est normé alors $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 1 \ \forall t$

d'où $$\left\langle \frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle(t) \simeq \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{x=\langle x\rangle(t)}$$

En écrivant le domaine $\mathcal{D}$ sous la forme

$$\mathcal{D} = \left[x_0(t) - \frac{\delta x(t)}{2},\ x_0(t) + \frac{\delta x(t)}{2}\right]$$

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

$$\simeq x_0(t)\underbrace{\int_{\mathcal{D}} dx\, |\psi(x,t)|^2}_{1} \longleftarrow \text{si } \frac{\delta x(t)}{x_0(t)} \ll 1$$

de sorte que

$$\left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle (t) \simeq \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{x=x_0(t)} \longleftarrow$$ quantité "classique" pour une particule dont la trajectoire est donnée par $x_0(t)$.

<u>Conclusion importante</u> : la mécanique classique est incluse dans la mécanique quantique.

IV _ Théorème du Viriel

Cas de la particule dont l'énergie potentielle d'interaction vérifie la relation

$$\boxed{x \frac{\partial V}{\partial x} + y \frac{\partial V}{\partial y} + z \frac{\partial V}{\partial z} = n V(x,y,z)}$$

Exemples :

(1) oscillateur harmonique $V(x) = \frac{1}{2} k x^2$

$$x \frac{\partial V}{\partial x} = x . kx = kx^2 = 2V(x) \Rightarrow n = 2$$

(2) atome d'hydrogène $V(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$

$$\frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left(-\cancel{\frac{1}{2}}\right) \times \frac{\cancel{2}x}{(x^2+y^2+z^2)^{3/2}}$$

$$\Rightarrow x\frac{\partial V}{\partial x} + y\frac{\partial V}{\partial y} + z\frac{\partial V}{\partial z} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}(-1)\frac{(x^2+y^2+z^2)}{(x^2+y^2+z^2)^{3/2}} = -V(\vec{r})$$

$$\rightarrow n = -1$$

On applique le théorème d'Ehrenfest

avec $\hat{A} \longrightarrow \hat{\vec{r}} . \hat{\vec{p}} = \hat{x}\hat{p}_x + \hat{y}\hat{p}_y + \hat{z}\hat{p}_z$

notation

Il faut donc calculer

$$[\hat{\vec{r}}.\hat{\vec{p}}, \hat{H}] = \underbrace{[\hat{x}\hat{p}_x, \hat{H}]} + [\hat{y}\hat{p}_y, \hat{H}] + [\hat{z}\hat{p}_z, \hat{H}]$$

$$-[\hat{H}, \hat{x}\hat{p}_x] = -\Big(\underbrace{[\hat{H},\hat{x}]}_{= -\frac{i\hbar}{m}\hat{p}_x} \hat{p}_x + \hat{x} \underbrace{[\hat{H}, \hat{p}_x]}_{= [\hat{V}, \hat{p}_x] = +i\hbar \widehat{\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)}} \Big)$$

soit $[\hat{x}\hat{p}_x, \hat{H}] = \frac{i\hbar}{m}\hat{p}_x^2 - i\hbar\, \hat{x} \left(\widehat{\frac{\partial V}{\partial x}}\right)$

De même

$$[\hat{y}\hat{p}_y, \hat{H}] = \frac{i\hbar}{m}\hat{p}_y^2 - i\hbar\, \hat{y}\left(\widehat{\frac{\partial V}{\partial y}}\right)$$

$$[\hat{z}\hat{p}_z, \hat{H}] = \frac{i\hbar}{m}\hat{p}_z^2 - i\hbar\, \hat{z}\left(\widehat{\frac{\partial V}{\partial z}}\right)$$

d'où

$$[\hat{\vec{r}}.\hat{\vec{p}}, \hat{H}] = \frac{i\hbar}{m} \underbrace{\hat{p}^2}_{\downarrow\, 2m\hat{T}} - i\hbar \left[\hat{x}\left(\widehat{\frac{\partial V}{\partial x}}\right) + \hat{y}\left(\widehat{\frac{\partial V}{\partial y}}\right) + \hat{z}\left(\widehat{\frac{\partial V}{\partial z}}\right) \right]$$

or $\forall |\psi\rangle$

$$\left[\hat{x}\left(\widehat{\frac{\partial V}{\partial x}}\right)+\hat{y}\left(\widehat{\frac{\partial V}{\partial y}}\right)+\hat{z}\left(\widehat{\frac{\partial V}{\partial z}}\right)\right]|\psi\rangle=\int_{\mathbb{R}^3}\underbrace{\left(x\frac{\partial V}{\partial x}+y\frac{\partial V}{\partial y}+z\frac{\partial V}{\partial z}\right)}_{n V(x,y,z)}\psi(\vec{r})|\vec{r}\rangle$$

$$= n\hat{V}|\psi\rangle$$

$$\rightarrow [\hat{\vec{r}}.\hat{\vec{p}},\hat{H}] = i\hbar(2\hat{T}) - i\hbar(n\hat{V})$$

Ainsi pour n'importe quel état $|\psi(t)\rangle$ solution de l'ESDT

$$\frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\hat{\vec{r}}.\hat{\vec{p}}|\psi(t)\rangle = \langle\psi(t)|2\hat{T}-n\hat{V}|\psi(t)\rangle$$

Dans le cas particulier de la solution stationnaire $|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}|u_k\rangle$

$$\langle\psi(t)|\hat{\vec{r}}.\hat{\vec{p}}|\psi(t)\rangle = e^{+\frac{iE_k t}{\hbar}}.e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}\langle u_k|\hat{\vec{r}}.\hat{\vec{p}}|u_k\rangle$$

$$= \langle u_k|\hat{\vec{r}}.\hat{\vec{p}}|u_k\rangle \longleftarrow \text{indépendant du temps !}$$

$$\rightarrow \langle\psi(t)|2\hat{T}-n\hat{V}|\psi(t)\rangle = \langle u_k|2\hat{T}-n\hat{V}|u_k\rangle = 0$$

soit $\boxed{2\langle u_k|\hat{T}|u_k\rangle = n\langle u_k|\hat{V}|u_k\rangle}$ (6) $\longleftarrow$ Théorème du viriel en mécanique quantique !

où $(\hat{T}+\hat{V})|u_k\rangle = E_k|u_k\rangle$ (7)

En combinant (6) et (7) on obtient

$$E_k = \underbrace{\langle u_k|\hat{T}|u_k\rangle}_{\langle\hat{T}\rangle_{u_k}} + \underbrace{\langle u_k|\hat{V}|u_k\rangle}_{\langle\hat{V}\rangle_{u_k}}$$

notations

et $\langle\hat{V}\rangle_{u_k} = \frac{2}{n}\langle\hat{T}\rangle_{u_k}$

$$\rightarrow E_k = \langle\hat{T}\rangle_{u_k}\left[1+\frac{2}{n}\right]$$

$$\rightarrow \boxed{\langle\hat{T}\rangle_{u_k} = \frac{n}{2+n}E_k}$$

<u>Application :</u> Atome hydrogénoïde

$$V(\vec{r}) = \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \Rightarrow n=-1$$

L'état fondamental dit "1s" a pour énergie $E_{1s} = -\frac{1}{2}(Z\alpha)^2 mc^2$

où $\alpha \simeq \frac{1}{137} \longleftarrow$ constante de structure fine

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}$$

$$\langle \hat{T} \rangle_{1s} = -E_{1s} = \frac{1}{2}(Z\alpha)^2 mc^2 = \frac{\langle \hat{p}^2 \rangle_{1s}}{2m}$$

En définissant une "vitesse" effective pour l'électron 1s

$$v_{1s} = \sqrt{\frac{\langle \hat{p}^2 \rangle_{1s}}{m^2}}$$ il vient

$$\frac{\langle \hat{p}^2 \rangle_{1s}}{m^2} = (v_{1s})^2 = (Z\alpha)^2 c^2$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{v_{1s}}{c} = Z\alpha}$$

Si $Z = 92$ (numéro atomique de l'uranium)

$$\frac{v_{1s}}{c} \simeq 0{,}67 \longleftarrow$$ l'électron 1s est relativiste !

L'équation de Schrödinger doit alors être étendue au domaine relativiste $\longrightarrow$ équation de Dirac.