

Les principes de la Mécanique Quantique

La **mécanique classique** est celle que l'on applique aux objets *macroscopiques*. On peut ainsi, à partir de principes, déterminer la position et la vitesse d'un objet.

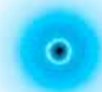
Lorsqu'on étudie des système microscopiques, la mécanique classique ne permet plus d'expliquer les phénomènes qui s'y produisent. On utilise alors la **mécanique quantique**, qui ne s'applique qu'aux objets *microscopiques*. Cette fois-ci l'énergie est quantifiée, c'est-à-dire qu'elle ne peut prendre que des valeurs discrètes.

Mécanique classique



Objet à une position donnée possédant une vitesse donnée

Mécanique quantique



Probabilité de trouver l'objet dans un volume de l'espace à un temps donné

I Description probabiliste d'un système

A. Fonction d'onde

En mécanique quantique, la position d'une particule à un temps donné ne peut être déterminée qu'en termes de probabilité.

Pour cela, chaque particule est représentée par une **fonction d'onde**. Cette fonction $\Psi(x,y,z,t)$ permet de déterminer la probabilité de trouver une particule dans une certain portion de l'espace à un temps donné. La valeur de la probabilité est égale au carré du module de la fonction d'onde.

$$dP(x,y,z,t) = |\Psi(x,y,z,t)|^2 dx dy dz$$

Exemple : une orbitale est la portion de l'espace où la probabilité de trouver un électron, défini par sa fonction d'onde, est de 95~99 %, soit $\Psi^2 = 0,95\sim 0,99$.

Elle permet aussi de déterminer toutes les informations mesurables de la particules. Elle intervient dans l'**équation de Schrödinger**, qui permet de calculer, entre autres, l'énergie d'un système microscopique. On peut aussi utiliser la fonction d'onde pour calculer la valeur moyenne d'une certaine variable.

B. Dualité onde/corpuscule

On observe que la lumière se comporte soit comme une onde, soit comme une particule. Ces états sont en fait indissociables, on dit que la lumière possède une **dualité onde/corpuscule**. **Louis de Broglie** a étendu ce concept à toutes les particules. On peut donc décrire n'importe quelle particule comme une onde et comme un corpuscule.

Une particule et une onde ne se comportent pas de la même manière :

- ➔ **Les particules** : possèdent une masse m propre, une position x propre et une quantité de mouvement mesurable telle que $p = mv$.
- ➔ **Les ondes** : ont une longueur d'onde λ , une amplitude A et une fréquence ν qui vaut $\nu = c/\lambda$ pour la lumière.

➔ On observe alors que les ondes se superposent et se passent au travers tandis que les particules rebondissent et subissent des collisions.

C. Contraintes des fonctions d'onde

Les fonctions d'onde doivent respecter certaines contraintes.

1) Simplification du signe et des complexes

Une fonction d'onde est définie à un facteur près, de module carré 1. C'est quoi ce charabia? Cela veut dire que l'on peut ignorer le signe de la fonction d'onde, et les nombres complexes, simplifiant son équation.

Démonstration :

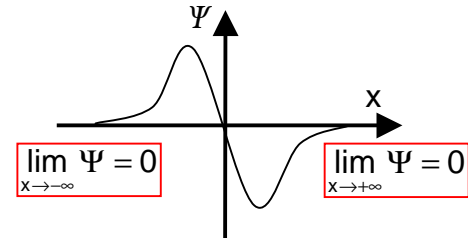
Soit une fonction Ψ' qui possède un signe et un nombre complexe, on peut l'écrire : $\Psi' = -e^{i\alpha}\Psi$
 Son module carré vaut alors : $|\Psi'|^2 = |-e^{i\alpha}\Psi|^2 = |\Psi|^2$

2) Intégrale dans tout l'espace

L'intégrale du carré du module d'une fonction d'onde vaut 1 dans tout l'espace. En effet la probabilité de trouver la particule dans l'Univers est de 1.

$$\iiint_{\text{espace}} |\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz = \iiint_{\text{espace}} dP(x, y, z, t) = P_{\text{Univers}} = 1$$

La fonction d'onde doit posséder une intégrale finie, inférieure à 1. Cela veut dire que Ψ tend vers 0 lorsque x, y ou z tendent vers l'infini.



3) Système stationnaire

Il arrive que la variable de temps n'intervient pas explicitement dans la fonction d'onde. On dit alors que le système est **stationnaire**. En résolvant l'équation de Schrödinger on ignorera cette variable. Cela a plusieurs conséquences.

L'énergie d'un tel système est parfaitement définie. Une intervention extérieure transformera la fonction d'onde en fonction du temps.

4) Indépendance de position

Les variables d'une fonction d'onde ne dépendent pas forcément toutes de variables de position.

5) Notation de Dirac

Les fonctions d'onde définissent un espace de Hilbert, doté d'un produit scalaire. Si vous avez compris, c'est bien ! Il faut seulement retenir l'égalité suivante :

$$\langle \Psi | \Psi' \rangle = \int_{\text{espace}} \Psi^* \Psi' d\tau$$

Remarque : La notation $\langle \Psi | \Psi' \rangle$ s'appelle la **notation de Dirac**. La partie gauche est appelée partie *bra*, et la partie droite *ket*.

D. Mesure d'une grandeur

1) Opérateurs

Chaque grandeur mesurable A d'un système microscopique est associée à un **opérateur \hat{A}** . En effet, en mécanique quantique une grandeur ne possède pas une valeur précise à cause de la fonction d'onde, qui est sinusoïdale.

On assimile alors la valeur A qui est la **moyenne quantique** (ou la valeur attendue) si l'on mesurait simultanément tous les \hat{A} .

Les opérateurs possèdent une certaine valeur, selon la grandeur qu'ils représentent :

Signe	Grandeur	Valeur de l'opérateur	Signification
f(x) notamment le potentiel V(x)	Grandeur relative à la position	$f(\hat{x}) = f(x)$	Les coordonnées de l'espace ne changent pas. Heureusement !
p_x	Quantité de mouvement	$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \times \frac{\partial}{\partial x}$	La vitesse d'une particule ne peut pas être déterminée précisément en mécanique quantique.
E	Énergie	$\hat{\mathcal{H}}$ Opérateur Hamiltonien (dépendant ou pas du temps)	L'énergie est quantifiée. Elle ne dépend pas du temps dans un système stationnaire.

Remarque : $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

2) Grandeur d'une particule

La grandeur A d'un système quantique de fonction d'onde Ψ s'écrit :

$$\langle A \rangle_{\Psi} = \langle \Psi | \hat{A} \Psi \rangle = \int_{\text{espace}} \Psi^* (\hat{A} \Psi) d\tau$$

Pour certaines grandeurs, la valeur attendue est toujours la même, quelles que soient la position et le temps, pour le système considéré. On parle alors de **valeur propre**, et Ψ est une **fonction propre de l'opérateur \hat{A}** .

3) Opérateur Hamiltonien

Dans un système stationnaire, l'énergie E ne dépend pas du temps. On lui associe l'**opérateur Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$** , ne dépendant ici pas du temps.

L'énergie est égale à la somme des énergies cinétique et potentielle, ici de la particule. En opérateur, cela donne :

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}$$

On obtient alors l'**équation de Schrödinger**, qui nous donne l'énergie d'un système. Pour un système stationnaire, on a :

$$E\Psi = \hat{H}\Psi$$

II_ Équation de Schrödinger

A. Mise en forme de l'équation

1) Détermination des termes

On cherche à déterminer l'énergie d'un système stationnaire (indépendant du temps et ayant une énergie définie). L'énergie d'un système dépend de l'énergie cinétique T et de l'énergie potentielle V : $E = T + V$

V dépend des interactions de la particule avec d'autres particules, elle est particulière à chaque fonction d'onde. T peut s'écrire : $T = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$

On met ces termes sous la forme d'opérateurs, et on obtient :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m} + \hat{V} = \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{V} = \frac{-\hbar^2}{2m} \hat{\Delta} + \hat{V}$$

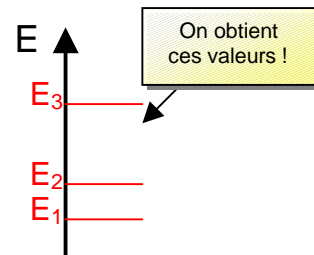
Où Δ est l'**opérateur Laplacien**

2) Écriture de l'équation

Dans un système stationnaire, l'énergie est définie, elle possède donc une ou plusieurs valeurs propres. On peut écrire :

$$E_n \Psi_n = \hat{H} \Psi_n$$

La résolution de cette équation nous donnera les différentes valeurs que l'énergie du système peut prendre, c'est-à-dire la valeur quantifiée des **niveaux d'énergie**.

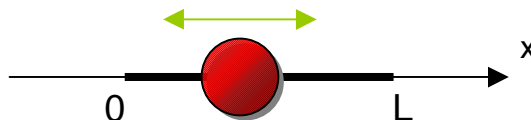


L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit donc :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \hat{\Delta} \Psi + (V - E) \Psi = 0$$

B. Résolution de l'équation indépendante du temps et à une dimension de l'espace

On considère une particule ne pouvant se déplacer que sur l'axe x, confinée à un segment de longueur L.



Le système considéré est évidemment la particule. Sa fonction d'onde ne dépend que de x. Elle n'interagit pas avec d'autres particules, son énergie potentielle est donc constante, on la fixe nulle.

► Écriture de l'équation de Schrödinger

Son équation de Schrödinger s'écrit :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \hat{\Delta} \Psi - E \Psi = 0 \Leftrightarrow \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi - E \Psi = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \alpha^2 \Psi = 0$$

$$\text{Où } \alpha^2 = \frac{2m \times E}{\hbar^2}$$

► **Recherche de solution**

On cherche alors une équation de l'équation différentielle. Si Ψ est une fonction exponentielle, on a $\Psi = e^{\lambda x}$.

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \alpha^2 \Psi = 0 \Leftrightarrow \lambda^2 e^{\lambda x} + \alpha^2 e^{\lambda x} = 0 \Leftrightarrow e^{\lambda x} (\lambda^2 + \alpha^2) = 0$$

Une exponentielle est toujours supérieure à 0. On a alors $\lambda^2 + \alpha^2 = 0$, soit $\lambda = \pm \alpha$.

Cette solution nous permet d'écrire la fonction d'onde de la particule :

$$\Psi = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}$$

La particule ne peut pas se trouver à l'extrémité du segment, $\Psi(0) = 0$. Cette condition nous dit que $A = -B$. On écrit alors :

$$\Psi = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x} = A(e^{i\alpha x} - e^{-i\alpha x}) = 2iA \sin(\alpha x) = C \sin(\alpha x)$$

► **Recherche de la fonction d'onde et des énergies associées**

On sait que $\Psi(L) = 0$, cela signifie que $\sin(\alpha L) = 0$, soit $\alpha L = k\pi$. On remplace alors α :

$$\alpha^2 L^2 = k^2 \pi^2 \Leftrightarrow \frac{2m \times E}{\hbar^2} \times L^2 = k^2 \pi^2 \Leftrightarrow E = \frac{\left(\frac{k\pi}{L} \times \hbar\right)^2}{2m}$$

Et on obtient la valeur des différentes énergies quantifiées :

$$E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{L^2 \times 8m} \quad k \in \mathbb{N}$$

Où k est un entier, différent de 0 (sinon la particule n'existerait pas), et dont le signe est sans importance. C'est un **nombre quantique**, car il permet de quantifier les différentes énergies.

Les différents niveaux d'énergie E_k associés aux fonctions d'onde Ψ_k correspondent à différents états du système. E_1 est l'**état fondamental**. On observe que les niveaux d'énergie sont de plus en plus éloignés à mesure que k augmente.

► **Détermination de C**

L'équation de la fonction d'onde s'écrit :

$$\Psi_k = C \sin\left(\frac{k\pi}{L} \times x\right)$$

Le probabilité de trouver la particule dans la portion délimitée par le segment est de 1, on écrit alors :

$$\begin{aligned} P = 1 &= \int_0^L |\Psi_k|^2 dx = C^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{k\pi}{L} x\right) dx = C^2 \left(\int_0^L \frac{1}{2} dx - \int_0^L \frac{1}{2} \cos\left(\frac{2k\pi}{L} x\right) dx \right) \\ &= C^2 \left(\left[\frac{x}{2}\right]_0^L - \frac{1}{2} \left[\frac{L}{2k\pi} \times \sin\left(\frac{2k\pi}{L} x\right) \right]_0^L \right) \\ &= C^2 \times \frac{L}{2} \Leftrightarrow C = \sqrt{\frac{2}{L}} \end{aligned}$$

On obtient donc l'écriture de la fonction d'onde :

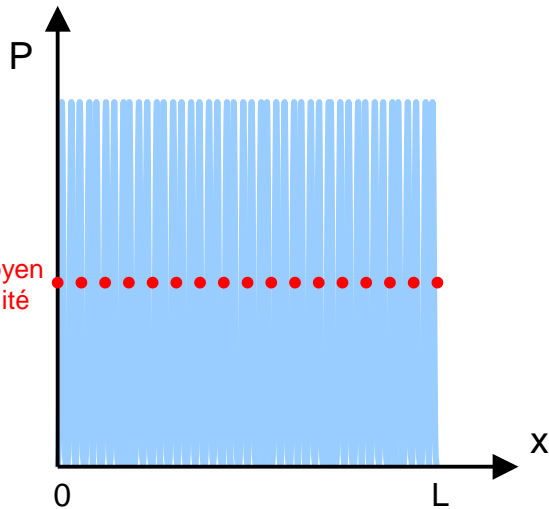
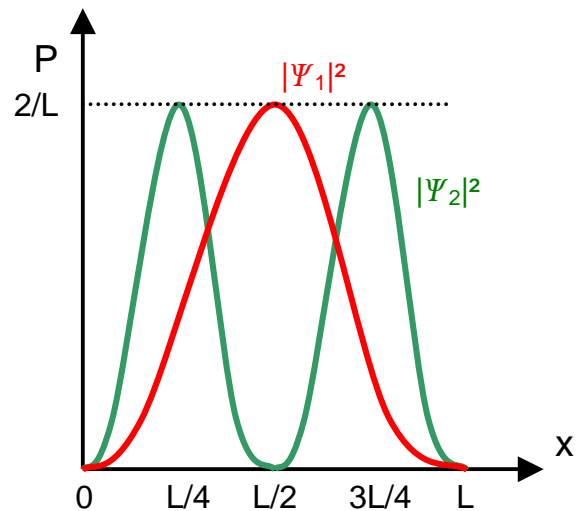
$$\Psi_k = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{k\pi}{L} x\right)$$

► **Probabilité de présence**

On peut maintenant déterminer la probabilité de présence de la particule dans la portion de l'espace considérée.

$$P_k = |\Psi_k|^2 = \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{k\pi}{L} x\right)$$

Remarque : on obtient des résultats similaires pour une liaison chimique à $k+1$ atomes.



Pour un système macroscopique, k est très grand ; l'écart entre deux niveaux d'énergie consécutifs est alors infime. Son énergie n'est alors plus quantifiée, et la probabilité d'avoir un objet à une position donnée est constante.

► **Détermination de la position**

La position de la particule devrait être de la forme :

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_\Psi &= \langle x | \hat{x} \Psi \rangle = \int_0^L \Psi^* \hat{x} \Psi dx = \int_0^L x \times \Psi^2 dx = \frac{2}{L} \int_0^L x \times \sin^2\left(\frac{k\pi}{L} x\right) dx \\ &= \frac{1}{L} \int_0^L x dx - \frac{1}{L} \int_0^L x \times \cos\left(\frac{2k\pi}{L} x\right) dx \\ &= \frac{L}{2} - \frac{1}{L} \int_0^L x \times \cos\left(\frac{2k\pi}{L} x\right) dx \end{aligned}$$

→ Résolution par parties :

$$\text{Soit } u = x \quad v' = \cos\left(\frac{2k\pi}{L} x\right)$$

$$u' = 1 \quad v = \frac{L}{2k\pi} \sin\left(\frac{2k\pi}{L} x\right)$$

L'équation est de la forme $\int uv'$, on peut écrire : $[uv] = \int uv' + \int u'v$

On a donc :

$$\int_0^L x \times \cos\left(\frac{2k\pi}{L}x\right) dx = \left[x \frac{L}{2k\pi} \sin\left(\frac{2k\pi}{L}x\right) \right]_0^L - \int_0^L \frac{L}{2k\pi} \sin\left(\frac{2k\pi}{L}x\right) dx$$

$$= \left[x \frac{L}{2k\pi} \sin\left(\frac{2k\pi}{L}x\right) \right]_0^L - \frac{L}{2k\pi} \left[-\frac{L}{2k\pi} \cos\left(\frac{2k\pi}{L}x\right) \right]_0^L$$

$$= 0$$

Ainsi la moyenne quantique de la position de la particule est $\langle x \rangle_\Psi = L/2$. On détermine de la même manière $\langle p_x \rangle_\Psi = 0$.

C. Compléments sur les opérateurs

► Linéarité

En mécanique quantique, les opérateurs sont linéaires, cela signifie :

$$\hat{A}(a\Psi + b\Psi') = a(\hat{A}\Psi) + b(\hat{A}\Psi')$$

► Hermiticité

L'opérateur associé à une grandeur observable est dit **Hermitique**. Mais bien sûr !

$$\langle \Psi | \hat{A}\Psi' \rangle = \langle \hat{A}\Psi | \Psi' \rangle \text{ et } (\langle A \rangle_\Psi)^* = \langle A \rangle_{\Psi'}$$

$$(\langle \Psi | \Psi' \rangle)^* = \langle \Psi' | \Psi \rangle$$

► Orthogonalité

Les fonctions propres d'un opérateur Hermitique sont orthogonales et orthonormées. Elle définissent un repère.

Démonstration :

On a

$$\Psi_k = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{k\pi}{L}x\right) \Psi_{k'} = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{k'\pi}{L}x\right)$$

On cherche à démontrer que Ψ_k et $\Psi_{k'}$ sont orthogonales, c'est-à-dire que $\langle \Psi_k | \Psi_{k'} \rangle = 0$. Par calcul, cela nous donne :

$$\langle \Psi_k | \Psi_{k'} \rangle = \int_0^L \Psi_k^* \Psi_{k'} = \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{k\pi}{L}x\right) \times \sin\left(\frac{k'\pi}{L}x\right) dx$$

On trouve que $\sin(a)\sin(b) = 0,5 [\cos(a-b) - \cos(a+b)]$, d'où :

$$\frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{k\pi}{L}x\right) \times \sin\left(\frac{k'\pi}{L}x\right) = \frac{1}{L} \int_0^L \cos\left(\frac{[k-k']\pi}{L}x\right) dx - \frac{1}{L} \int_0^L \cos\left(\frac{[k+k']\pi}{L}x\right) dx$$

On sait que k et k' sont des entiers, alors $k-k'=l$ et $k+k'=l'$ sont aussi des entiers.

$$\frac{1}{L} \int_0^L \cos\left(\frac{l\pi}{L}x\right) dx - \frac{1}{L} \int_0^L \cos\left(\frac{l'\pi}{L}x\right) dx = \frac{1}{L} \left[\frac{L}{\pi \times l} \sin\left(\frac{l\pi}{L}x\right) \right]_0^L - \frac{1}{L} \left[\frac{L}{\pi \times l'} \sin\left(\frac{l'\pi}{L}x\right) \right]_0^L = 0$$

→ Les vecteurs sont orthogonaux. Tout ça pour ça ...

► Compatibilité et commutabilité

Si deux grandeurs A et B sont **compatibles**, alors leurs opérateurs ont les même fonctions propres. Deux opérateurs compatibles sont aussi **commutables**, c'est-à-dire qu'on peut les intervertir dans une équation.

$$\hat{A}(\hat{B}\Psi) = \hat{B}(\hat{A}\Psi)$$

On peut aussi dire que leur **commutateur** est nul :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$$

► Indépendance

Deux grandeurs indépendantes ont des valeurs indépendantes. Soit Ψ_a une fonction propre de A et Ψ_b une fonction propre de B.

$$(\hat{A} + \hat{B})\Psi_a \Psi_b = (\hat{A}\Psi_a)\Psi_b + (\hat{B}\Psi_a)\Psi_b = a\Psi_a \Psi_b + b\Psi_a \Psi_b = (a+b)\Psi_a \Psi_b$$

D. Principe d'incertitude d'Heisenberg

En mécanique quantique, il est impossible de mesurer simultanément la position et la vitesse d'une particule avec une précision infinie.

$$\Delta x \Delta p_x \simeq \hbar$$

En effet, x et p_x sont incompatibles.

Démonstration : On applique le commutateur de leurs opérateurs à une fonction Φ

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}_x]\Phi &= \left[x \frac{\hbar}{i} \times \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) - \frac{\hbar}{i} \times \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) x \right] \Phi = x \frac{\hbar}{i} \times \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) - \frac{\hbar}{i} \times \left(\frac{\partial \Phi x}{\partial x} \right) \\ &= x \frac{\hbar}{i} \times \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) - \frac{\hbar}{i} \times \Phi - x \frac{\hbar}{i} \times \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \\ &= -\frac{\hbar}{i} \times \Phi \neq 0 \end{aligned}$$

E. Extension à trois dimensions

Pour une particule limitée à un segment de longueur L, on avait :

$$\hat{H}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \times \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\Psi_x = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{k_x \pi}{L} x\right)$$

$$E_x = \frac{k_x^2 \hbar^2}{8m \times L}$$

On considère maintenant une particule confinée à un cube de côtés de longueur L. L'opérateur Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \times \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$$

Les coordonnées de l'espace sont indépendantes, on a alors :

$$\Psi_{k_x, k_y, k_z} = \Psi_x \Psi_y \Psi_z = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{V}} \sin\left(\frac{k_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{k_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{k_z \pi}{L} z\right)$$

$$\text{et } E = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{8m \times L^2}$$

Où V est le volume du cube ($V = L^3$).

