

Conservatoire National des Arts et Métiers  
*Service de Physique dans ses rapports avec l'industrie*

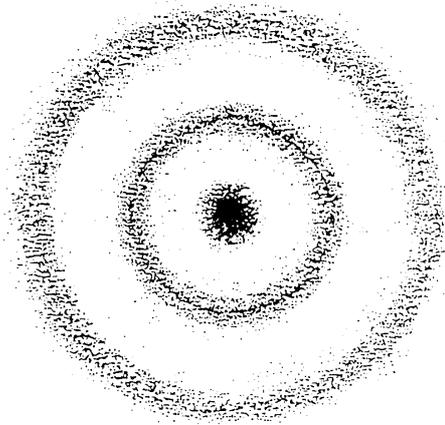
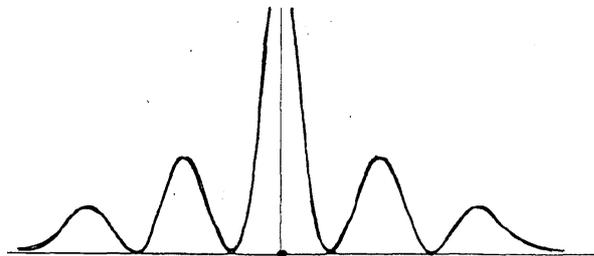
**PHR 101**

**"Principes et outils pour l'analyse et la mesure"**

---

**Chapitre 8**

*Mécanique quantique et probabilité*



***J.J. Bonnet***

Version du 28/11/06

## Introduction

Le mouvement des objets que nous observons autour de nous peut être décrit pour des systèmes isolés (indépendamment des interactions qu'ils exercent entre eux) en termes de lois générales fondées sur l'expérience. Ces lois ou principes sont :

1. la conservation de la **quantité de mouvement**
2. la conservation du **moment cinétique**
3. la conservation de l'**énergie**

Un formalisme basé sur ces lois de conservation, et intitulé **mécanique classique**, a été développé pour la description du mouvement des particules ; il suppose que les particules sont (1) **localisées** dans l'espace et (2) que nous pouvons les **observer sans perturber** leur mouvement de manière appréciable. Ces hypothèses sont généralement implicites plutôt qu'énoncées de manière précise et explicite. Le formalisme de la mécanique classique a été utilisé pour décrire et analyser le mouvement d'objets allant, dans l'échelle des tailles, des planètes aux électrons de la matière, en fait, la mécanique classique ne donne que des résultats approchés ; dans certains cas, elle se révèle totalement inadéquate.

A la fin du premier quart du vingtième siècle une révolution importante des concepts de la physique a totalement modifiée notre manière d'envisager le mouvement des particules atomiques et subatomiques. Bien que les lois de conservation de la quantité de mouvement, du moment cinétique et de l'énergie restent valables, on s'accorde maintenant sur le fait qu'une description détaillée du mouvement des particules atomiques, au sens de la mécanique classique, n'est pas possible. Par exemple, le fait expérimental de la **quantification de l'énergie et d'autres grandeurs physiques**, est une idée nouvelle qui n'apparaît pas en mécanique classique. Une théorie satisfaisante doit nous fournir la manière de calculer les niveaux d'énergie permis ainsi que la distribution spatiale des particules en question. L'interaction de la matière et du rayonnement en termes d'absorption et d'émission de photons est un autre concept qui doit être incorporé dans cette nouvelle théorie.

Pour ces raisons, un nouveau formalisme, intitulé **mécanique quantique**, a été développé. La **mécanique quantique**, sous sa forme actuelle, résulte de l'œuvre de nombreux physiciens. Au nombre de ceux qui ont développé la nouvelle mécanique à la fin des années vingt, les Allemands Max Born (1882-1969), Werner Heisenberg (1901-1976) et Erwin Schrödinger (1897-1961), l'Anglais Paul Dirac (1902-1984) et le français Louis de Broglie (1892-1985) comptent parmi les notables. L'armature théorique de la mécanique quantique repose sur une formulation mathématique élaborée, mais ses idées sont relativement simples.

### 8.1. – La mécanique ondulatoire : l'hypothèse de L. de Broglie (1924)

En 1924, Louis de Broglie a montré que la particules matérielles possèdent  
des propriétés **corpusculaires**

**et**

des propriétés **ondulatoires**

Comment passe-t-on de l'aspect **corpusculaire** à l'aspect **ondulatoire** ?

<b>Corpuscule</b>	<b>Onde</b>
Energie E	pulsation $\omega = 2 \Pi \nu$
quantité de mouvement $\vec{P}$	Vecteur d'onde $\vec{k}$
	$\left( \ \vec{k}\  = \frac{2\Pi}{\lambda} \right)$

Les relations de passage de l'aspect **corpusculaire** à l'aspect **ondulatoire** sont :

$$E = h\nu = \hbar \omega \quad (234)$$

$$\vec{P} = \hbar \vec{k} \quad (235)$$

avec  $\hbar = \frac{h}{2\Pi}$   $h \cong 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$  constante de Planck

En renversant ces relations, nous pouvons supposer que la longueur d'onde  $\lambda$  et la fréquence  $\nu$  du champ monochromatique associées à une particule de quantité de mouvement P et d'énergie E sont données par :

$$\lambda = \frac{h}{P} \quad \nu = \frac{E}{h} \quad (236)$$

Ces relations sont valables pour les **photons** **et** pour les **corpuscules matériels**. Il faut cependant faire très attention, on définit :



- les caractéristiques corpusculaires du photon à partir de l'onde
- les caractéristiques ondulatoires de la particule à partir des caractéristiques corpusculaires

Si notre hypothèse, telle qu'elle s'exprime dans les relations (234) et (235), est correcte, nous devons nous attendre à ce que, si le mouvement d'une particule est perturbé de telle sorte que le champ qui lui est associé ne puisse se propager librement, on observe des **interférences**, de la **diffraction** et de la **diffusion** des ondes de matière, comme dans le cas des **ondes mécaniques** et **électromagnétiques**. C'est bien ce qui se passe.

## 8.2. – Particules et paquets d'ondes

En nous servant des relations (236) nous pouvons représenter le **champ associé** à une **particule libre** de vitesse  $v$  se déplaçant avec une quantité de mouvement  $p$  et une énergie  $E = p^2/2m$ , par une **onde sinusoïdale** d'amplitude constante comme indiqué sur la Figure 79. La symétrie impose que l'amplitude soit la même en tout point de l'espace car il n'existe aucune force agissant sur la particule pour distordre le champ associé en certaines régions de l'espace plus qu'en d'autres. La **vitesse de phase** de la particule libre est

$$v_p = \lambda v = \frac{h}{p} \frac{E}{h} = \frac{E}{p} = \frac{p}{2m} = \frac{1}{2} v. \quad (237)$$

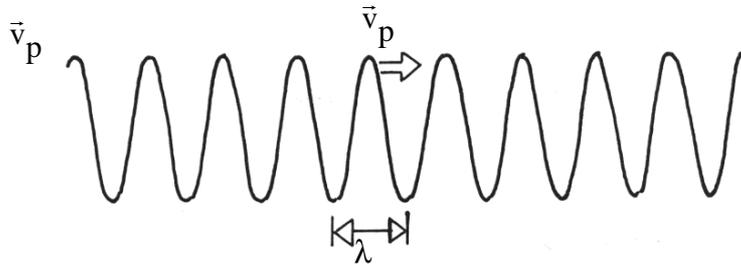


Figure 79

*Train d'onde continu correspondant à un paquet d'ondes non localisé*

La vitesse de phase du champ associé est donc égale à la moitié de la vitesse de la particule. Cette équation n'a cependant aucune conséquence expérimentale puisque nous ne pouvons mesurer directement la vitesse de phase d'une onde sinusoïdale pure. La seule vitesse que nous puissions mesurer est la **vitesse de groupe des ondes**. Le fait que l'amplitude du champ associé est uniforme dans tout l'espace suggère que le champ associé à une particule libre ne donne aucune information sur la localisation dans l'espace d'une particule libre de quantité de mouvement bien défini. En d'autres termes, ce champ associé est indépendant de la position de la particule ; l'observation du champ par une méthode quelconque ne révélerait pas la position de la particule.

## 8.3. – La relation d'incertitude de Heisenberg pour la position et la quantité de mouvement

Nous considérons la répartition spatiale de l'onde à un instant donné et nous l'étudions uniquement le long d'une droite parallèle à l'axe  $\overrightarrow{ox}$ .

En nous basant sur notre intuition et sur la connaissance que nous avons des champs et des ondes, nous savons qu'une particule localisée dans une certaine région  $\Delta x$  de l'espace doit correspondre à un champ associé dont l'amplitude ou l'intensité est grande dans cette région et très petite à l'extérieur. Un champ  $E(x)$  peut être renforcé dans une certaine région et atténué hors de cette région par

superposition d'ondes de différentes fréquences et longueurs d'onde dans un processus d'interférences. Le résultat est un paquet d'ondes comme le montre la figure 80.

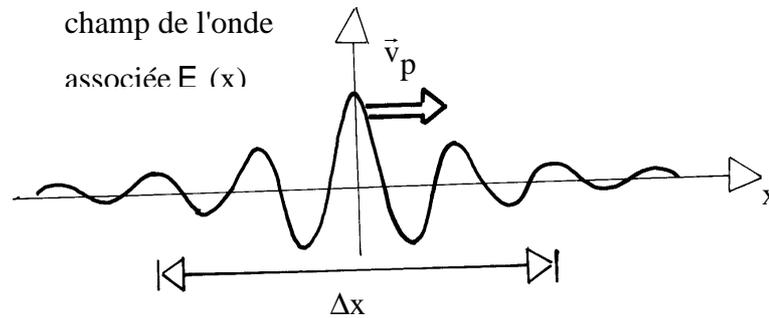


Figure 80

*Paquet d'ondes correspondant à une particule localisée dans une région de dimension  $\Delta x$  à un instant fixe*

Dans ces conditions nous obtiendrons une incertitude  $\Delta k_x$  sur la composante du vecteur d'onde  $k_x$  telle que :

$$\Delta k_x \approx \frac{1}{\Delta x} \quad (238)$$

ceci signifie qu'une décomposition spectrale de  $E(x)$  c'est-à-dire la transformée de Fourier  $A(k_x)$  de  $E(x)$  :

$$A(k_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(x) e^{-jk_x x} dx \quad (239)$$

donnera une variation en fonction de  $k_x$  qui sera notable uniquement dans l'intervalle  $\Delta k_x$ . Sur la figure 81 nous avons représenté l'allure de la variation de  $|A(k_x)|^2$  en fonction de  $k_x$ , nous verrons, en effet, dans le paragraphe 8.5 que c'est le carré de l'amplitude du "champ associé" qui a une signification physique.

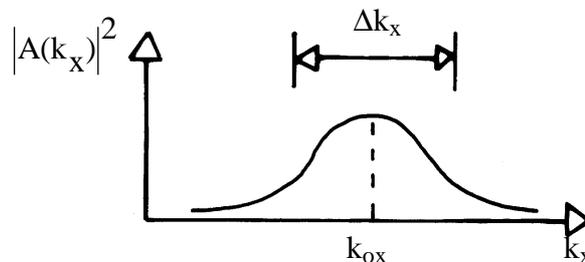


Figure 81

*Décomposition spectrale de la fonction spatiale*

En multipliant la relation (238) par  $\hbar$  on en déduit que la composante  $p_x = \hbar k_x$  du vecteur quantité de mouvement du photon a une incertitude.

$$\Delta p_x \approx \frac{\hbar}{\Delta x} \quad (240)$$

**L'incertitude de  $\Delta p_x$  sur la quantité de mouvement de l'onde (ou de la particule) varie en raison inverse de l'incertitude  $\Delta x$  avec laquelle on peut localiser cette onde (ou cette particule).**

Cette relation exprime l'un des faits fondamentaux de la nature.

Celle-ci reste valable pour des objets de grande dimension, tels que ceux dont traitent habituellement les ingénieurs, parce que l'incertitude prévue par la relation (240) est bien plus petite, pour un objet macroscopique, que les erreurs expérimentales sur les valeurs mesurées de  $x$  et  $p$ . **Cependant, pour des particules de dimensions atomiques, le concept de trajectoire n'a pas de signification car celle-ci ne peut être définie avec précision.** Une représentation du mouvement différente de la représentation de la physique classique est donc nécessaire. Pour les mêmes raisons, des concepts tels que vitesse, accélération et force sont d'un emploi limité en mécanique quantique. En revanche le concept d'énergie est de première importance car l'**énergie** est plus liée à l'"**état**" du système qu'à sa "trajectoire".

#### **8.4. – La relation d'incertitude de Heisenberg pour le temps et l'énergie**

En plus de la relation d'incertitude  $\Delta x \Delta p_x \sim \hbar$  entre une coordonnée et la composante de la quantité de mouvement d'une particule en mouvement, il existe une **relation d'incertitude entre le temps et l'énergie**. Supposons que nous voulions non seulement mesurer l'énergie d'une particule mais également l'instant auquel elle a cette énergie, si  $\Delta t$  et  $\Delta E$  sont les incertitudes sur les valeurs de ces deux grandeurs, Heisenberg a montré que :

$$\Delta t \Delta E \sim \hbar \quad (241)$$

Nous pouvons comprendre l'équation (241) de la manière suivante. Si nous voulons définir l'instant auquel une particule passe en un point donné, nous devons représenter cette particule par un pulse ou un paquet d'onde de très courte durée. Cependant il faut, pour construire un tel pulse, superposer des champs possédant un très grand nombre de fréquences différentes ; ceux dont l'amplitude est appréciable couvrent un domaine de fréquence  $\Delta \omega$  autour de la fréquence  $\omega$  liée à l'énergie de la particule par l'équation  $E = \hbar \omega$ . La théorie de superposition des ondes demande que :

$$\Delta t \Delta \omega \sim 1. \quad (242)$$

En multipliant par  $\hbar$  et en tenant compte de ce que  $E = \hbar\omega$  et  $2\pi\hbar = h$  on obtient l'équation (241).

La relation d'incertitude (241) nous impose de réviser notre concept d'états stationnaires. Considérons un électron dans l'état excité d'un atome. Après un certain temps, l'électron effectuera une transition radiative vers un autre état stationnaire de plus basse énergie. Nous n'avons, cependant, aucun moyen de prévoir avec certitude combien de temps l'électron restera dans l'état stationnaire avant d'effectuer la transition. Nous pouvons au plus discuter la probabilité par unité de temps d'un saut vers l'état de plus basse énergie. En conséquence, le **temps de vie de l'état excité**, c'est-à-dire la durée moyenne pendant laquelle l'électron y réside, n'est connue qu'avec une incertitude  $\Delta t$ . C'est pourquoi l'énergie de l'état stationnaire de l'électron n'est pas connue avec précision mais possède une certaine incertitude  $\Delta E$  donnée par l'équation (6).  $\Delta E$  est souvent désignée comme la **largeur en énergie** de l'état dont l'énergie a un maximum de probabilité de se trouver dans l'intervalle compris entre  $E - \frac{1}{2}\Delta E$  et  $E + \frac{1}{2}\Delta E$ . Plus est court le temps de vie d'un état excité, plus est grande l'incertitude sur l'énergie de cet état. Pour l'**état fondamental** dont le temps de vie est infini, (un système à l'**état fondamental** ne peut pas subir une transition vers un état stationnaire de plus basse énergie) on a  $\Delta t = \infty$ . Il en résulte  $\Delta E = 0$ ; **l'énergie de l'état fondamental peut être déterminée avec précision**.

Les deux exemples qui suivent ont pour but de montrer l'intérêt des relations d'incertitude que nous venons d'étudier.

### **Exemple 1 :** "largeur" et "durée de vie" des niveaux dans l'atome

Comme l'indique la figure 82, on considère un électron excité qui "arrive" à l'instant  $t$  sur un niveau d'énergie dans un atome. Il est possible expérimentalement de mesurer avec précision le "temps de séjour"  $\tau$  de cet électron sur le niveau avant qu'il se désexcite : on appelle ceci la "durée de vie" du niveau.

Or, cette "durée de vie" du niveau est liée à la "largeur"  $\Delta E$  du niveau par la relation d'incertitude de Heisenberg

$$\Delta E \cdot \tau \sim \hbar \quad (243)$$

$\Delta E$  est en quelque sorte une incertitude sur la valeur du niveau d'énergie dans l'atome qui devient "flou" et perd donc son caractère "niveau d'énergie".

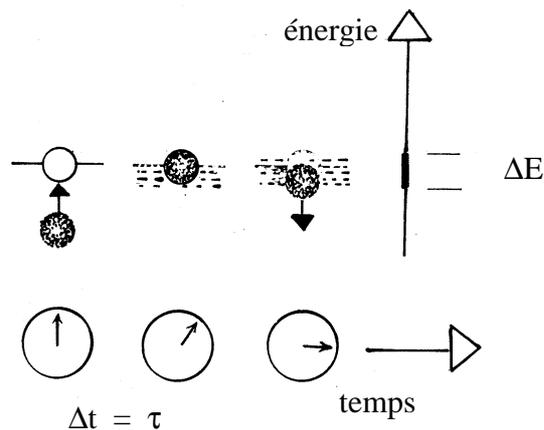


Figure 82 :

Si la "durée de vie" de l'électron excité sur un niveau atomique est  $\tau$  (seconde) il en résulte une incertitude  $\Delta E$  (joule) sur l'énergie de ce niveau avec  $\Delta E \cdot \tau \sim \hbar$ .

En physique atomique, l'ordre de grandeur des "durée de vie"  $\sim$  est

$$\tau \sim 10^{-9} \text{ s}$$

On vérifiera qu'il en résulte une incertitude sur l'énergie de l'ordre de

$$\Delta E = 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$$

### Exemple 2 :

On cherche à localiser un électron en acceptant pour sa quantité de mouvement  $p$  une incertitude :

$$(\Delta p)_{\max} = p$$

La relation d'incertitude "espace-quantité de mouvement" donne :

$$(\Delta x)_{\min} = \frac{\hbar}{p}$$

Or la relation onde-corpuscule de de Broglie :

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

permet de relier l'incertitude  $(\Delta x)_{\min}$  à la longueur d'onde  $\lambda$  associée à l'électron

$$(\Delta x)_{\min} = \frac{\hbar}{p} = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{\frac{h}{\lambda}} = \frac{\lambda}{2\pi}$$

ainsi, on trouve que l'incertitude minimale sur la position de l'électron ne peut être inférieure à  $\lambda/2\pi$ , c'est en quelque sorte "l'encombrement" de cet électron.

**En conclusion,** les relations d'incertitude sont une conséquence très générale de l'**interprétation probabiliste** de l'onde, c'est-à-dire de la dualité onde-corpuscule.

### 8.5. – Fonction d'onde et densité de probabilité

**Si nous ne pouvons pas parler de la trajectoire d'un électron ou de toute particule atomique, comment pouvons-nous décrire son mouvement ?**

L'information nécessaire pour répondre à cette question nous est fournie par le champ associé à la matière. Pour l'obtenir nous sommes guidés par notre connaissance des ondes. Nous nous rappelons que dans des ondes stationnaires, l'amplitude est fixée en tout point de l'espace. Aux points où l'amplitude est plus grande, le mouvement est plus intense.

Une situation similaire apparaît dans le cas des particules atomiques. Considérons, par exemple, le cas d'un électron dans un atome. L'électron ne se déplace jamais très loin du noyau ; il est pour l'essentiel confiné dans une petite région de l'espace de dimensions de l'ordre de  $10^{-9}$  m. En conséquence, le champ associé à l'électron peut être exprimé en termes d'ondes stationnaires localisées dans cette région, dont l'amplitude varie d'un point à l'autre dans cette région et devient pratiquement nulle à l'extérieur de cette région. Désignons par  $\psi(x)$  l'amplitude de ce champ associé. Pour des raisons historiques cette amplitude est  $\psi(x)$  couramment appelée la **fonction d'onde** bien que cette appellation soit trompeuse. Il serait peut-être meilleur de l'appeler simplement **amplitude du champ associé à la matière**.

Nous savons que l'intensité d'une onde est proportionnelle au carré de l'amplitude. En conséquence, l'intensité du champ associé est donnée par  $|\psi(x)|^2$ . La **fonction d'onde**  $\psi(x)$  s'exprime parfois par une fonction complexe, c'est-à-dire contenant  $j = \sqrt{-1}$ . La fonction complexe conjuguée s'obtient en remplaçant  $j$  par  $-j$ . On désigne la fonction complexe conjuguée de  $\psi$  par  $\psi^*$ . On a alors  $|\psi(x)|^2 = \psi^*(x) \psi(x)$ . Pour une fonction réelle  $\psi^* = \psi$ .

Nous pouvons maintenant considérer la signification physique qui peut être attachée à l'intensité du champ associé à la matière. Comme ce champ décrit le mouvement d'une particule, nous pouvons dire que les **régions de l'espace** dans lesquelles **la particule a le plus de chance de se trouver** sont celles dans lesquelles  $|\psi(x)|^2$  est maximum.

Par exemple, la fonction d'onde  $\psi(x)$  pour une particule confinée principalement à la région comprise entre A et B est représentée sur la Figure 83.

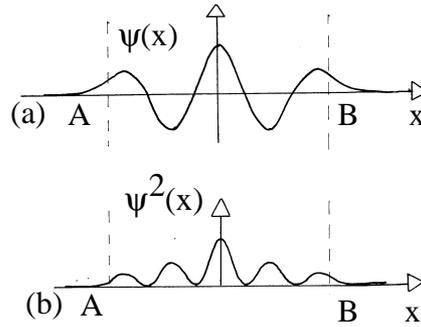


Figure 83

- (a) Fonction d'onde d'une particule se déplaçant entre A et B.  
 (b) Distribution de probabilité correspondant à la fonction d'onde décrite en (a)

Remarquons que  $\psi(x)$  décroît très rapidement à l'extérieur de la région AB alors que la fonction d'onde oscille à l'intérieur de cette région. Un exemple d'intensité du champ associé, donnée par  $|\psi(x)|^2$ , est indiquée sur la figure n°84.

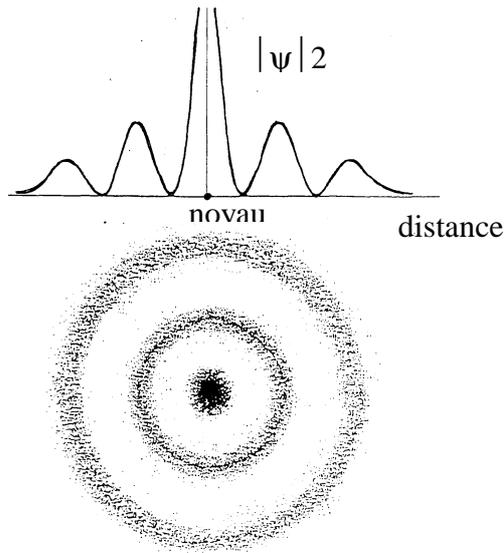


Figure 84

Distribution de probabilité pour un électron dans un atome

Pour être plus quantitatif, nous dirons que

**La probabilité de trouver la particule décrite par la fonction d'onde  $\psi(x)$  dans l'intervalle  $dx$  autour de  $x$  est  $|\psi(x)|^2 dx$ .**

En d'autres termes, la probabilité par unité de longueur de trouver la particule en  $x$  est

$$P(x) = |\psi(x)|^2$$

Cette grandeur est aussi appelée "**densité de probabilité**". Nous avons supposé pour simplifier que le mouvement est purement unidimensionnel. Dans le cas général d'un mouvement dans l'espace, la fonction d'onde (ou l'amplitude du champ associé à la matière) dépend des trois coordonnées  $x, y, z$  [c'est-à-dire  $\psi(x,y,z)$ ],  $|\psi(x,y,z)|^2 dx dy dz$  est alors la **probabilité de trouver la particule dans le volume  $dx dy dz$  autour du point de coordonnées  $x,y,z$**  ; ou encore

$$P = |\psi(x,y,z)|^2$$

est la **probabilité par unité de volume** ou **densité de probabilité** de trouver la particule en  $x,y,z$ . Supposons, par exemple, que nous calculions  $\psi$  pour un électron dans un atome et que nous représentions  $|\psi|^2$  comme dans la figure n°84, où N est le noyau, par un noircissement proportionnel à  $|\psi|^2$ . Les zones les plus sombres représentent alors les régions dans lesquelles la probabilité de trouver un électron est la plus grande. Cette affirmation représente le maximum de ce que nous puissions dire sur la localisation de l'électron dans l'atome, et il est impossible de parler d'orbites précises de l'électron.

### 8.6. Justification de l'équation de Schrödinger

On suppose que la **fonction d'onde**  $Y(x,t)$  représente la propagation de l'**onde correspondant à un corpuscule** de masse  $m$  et de vitesse  $\vec{u}$

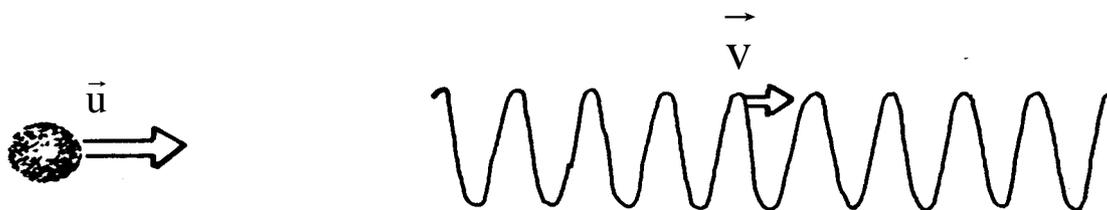


Figure 85

Attention ! il ne faut pas confondre la vitesse de propagation  $v$  de l'onde avec la vitesse  $u$  du corpuscule

la fonction d'onde  $Y(x,t)$  de cette onde associée a pour expression :

$$Y(x,t) = A \exp j (kx + \omega t) \quad (244)$$

ou encore

$$Y(x,t) = \psi(x) \cdot \exp j\omega t \quad (245)$$

En reportant ceci dans l'équation de propagation

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 Y}{\partial t^2} = 0 \quad (246)$$

On obtient :

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} [\exp j\omega t] - \frac{(-\omega^2)}{v^2} \psi(x) [\exp j\omega t] = 0 \quad (247)$$

En supposant multipliant par  $\exp(-j\omega t)$ , on peut simplifier la relation qui devient :

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) = 0 \quad (248)$$

or

$$\omega = 2\pi \underset{\substack{\downarrow \\ \text{fréquence de l'onde}}}{v} = 2\pi \frac{v}{\lambda} \quad (249)$$

d'où

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi(x) = 0 \quad (250)$$

La relation de de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{m u} \quad (251)$$

permet de faire apparaître la masse  $m$  et la vitesse  $\vec{u}$  de la particule dans l'équation de propagation qui devient

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \left(\frac{2\pi}{\frac{h}{mu}}\right)^2 \psi(x) = 0 \quad (252)$$

comme

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

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \left(\frac{mu}{\hbar}\right)^2 \psi(x) = 0 \quad (253)$$

Or, l'énergie de la particule  $E$  est liée à sa quantité de mouvement  $P$  par la relation :

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{(mu)^2}{2m} \quad (254)$$

d'où en reportant dans (253)

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0 \quad (255)$$

ou encore

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + E\psi(x) = 0 \quad (256)$$

**équation de Schrödinger** dans le cas particulier d'une particule

On peut encore ceci sous la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = E\psi(x) \quad (257)$$

Dans le cas d'une particule se déplaçant de façon quelconque (à trois dimensions)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial z^2} \right) = E\psi(x,y,z) \quad (258)$$

ou encore en utilisant l'opérateur Laplacien  $\Delta$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \quad (259)$$

Donc à partir de l'**équation de propagation** d'une **onde correspondant à une particule** nous avons justifié, tant bien que mal, qu'il existait une relation du type :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = E \cdot \psi(x) \quad (260)$$

cette équation relie la **fonction d'onde  $\psi(x)$  décrivant l'état quantique de la particule correspondant à l'énergie  $E$**  de cette particule (cas à une dimension), c'est d'ailleurs cette relation qui, à partir de la connaissance de la fonction d'onde  $\psi(x)$  décrivant le comportement de la particule, permet de connaître son énergie  $E$ .

### **8.7. L'équation de Schrödinger dans le cas général**

L'étape suivante dans notre recherche de l'amplitude du champ associé à la matière doit consister à trouver une règle permettant d'obtenir l'amplitude du champ ou la fonction d'onde  $\psi$  pour chaque problème dynamique. On peut être sûr que la fonction d'onde  $\psi(x)$  dépend de l'état dynamique de la

particule. Cet état dynamique est déterminé par les forces agissant sur la particule et par son **énergie totale**. Si les forces dérivent d'un potentiel, le mouvement est déterminé par **l'énergie potentielle**  $E_p(x)$  de la particule. On peut donc s'attendre à ce que la fonction d'onde  $\psi(x)$  dépende d'une certaine manière de **l'énergie potentielle** et donc de **l'énergie totale**,

$$E = \frac{p^2}{2m} + E_p(x) \quad (261)$$

de la particule. En fait, la règle pour obtenir  $\psi(x)$  est donnée sous forme d'une équation différentielle, appelée équation d'onde de Schrödinger, qui a été formulée en **1926** par **Erwin Schrödinger**. Cette équation (pour des problèmes stationnaires à une dimension) s'écrit :

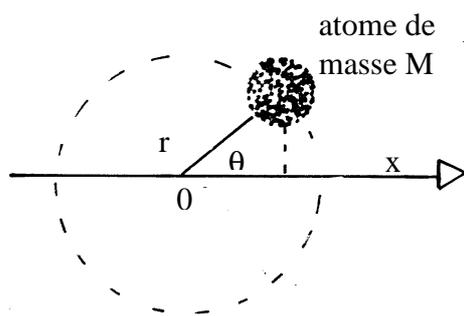
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + E_p(x)\psi = E\psi \quad (262)$$

où  $m$  est la masse de la particule. L'**équation de Schrödinger** est aussi fondamentale pour la **mécanique quantique** que l'équation de Newton  $F = dp/dt$  pour la mécanique classique ou les équations de Maxwell pour l'électromagnétisme. Clairement, les solutions  $\psi$  de (262) dépendent de la forme de l'énergie potentielle  $E_p(x)$ .

Si nous **résolvons l'équation de Schrödinger**, nous obtenons non seulement la **fonction d'onde**  $\psi(x)$  mais également **l'énergie des états stationnaires du système**.

## 8.8. Deux exemples d'utilisation de l'équation de Schrödinger

### 8.8.1. L'atome en mouvement circulaire uniforme



En mécanique quantique, l'énergie  $E_r$  de cet atome sera obtenue grâce à la résolution de l'équation de Schrödinger.

A partir de fonctions d'onde de la forme

$$\psi(\theta) = \frac{1}{\sqrt{\Pi}} \cos N \theta \quad (263)$$

↑  
nombre quantique de rotation égal à 0, 1, 2, 3, 4, ...

Figure 86

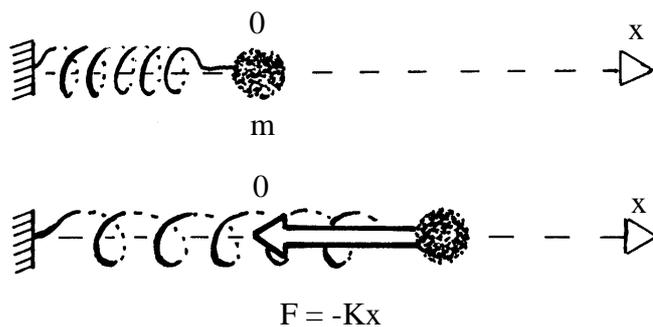
*Le mouvement de rotation s'étudie dans un système de coordonnées polaires*

On peut résoudre l'équation de Schrödinger, ce qui conduit à des valeurs quantifiées de l'énergie cinétique  $E_r$  de l'atome en rotation :

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} N \quad (264)$$

avec  $I = M r^2$  moment d'inertie de l'atome par rapport à O (centre de rotation)

### 8.8.2. L'atome (ou toute particule) en vibration le long d'un axe



La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à une quantification de l'énergie totale  $E_v$  de la particule de masse  $m$  en vibration

Figure 87

Tout se passe comme si l'atome était mis en oscillation grâce à un ressort de raideur  $K$ .

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_o \quad (265)$$

Nombre quantique de vibration  
0, 1, 2, 3, ...

Fréquence propre de vibration de la particule.  
On peut la relier à la pulsation propre  $\omega_o$

$$\omega_o = 2\pi\nu_o = \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (266)$$

$K$  est la constante de force de la particule ou raideur du ressort avec  $F = -Kx$

Ces deux résultats sont très importants en **physique moléculaire** ils montrent que toute étude qui concernent des particules, des atomes, des ondes etc... doit être "repensée" dans le cadre de la mécanique quantique avec utilisation de l'**équation de Schrödinger**.

## 8.9. Emission du photon et probabilité

### 8.9.1. Densité spectrale de puissance et fonction de corrélation : le théorème de Wiener-Khinchine

Le théorème de Wiener-Khinchine indique que la fonction de corrélation temporelle d'un signal  $R(t)$  et sa densité spectrale de puissance  $S(\omega)$  sont liées par une transformée de Fourier

$$S(\omega) = \frac{1}{\Pi} \int_{-\infty}^{+\infty} R(t) \exp(j\omega t) dt \quad (267)$$

Dans ce qui suit, nous allons voir qu'un exemple d'application de ce théorème est donné par la fonction d'autocorrélation temporelle correspondant à la probabilité que nous observions l'émission d'un photon à l'instant  $t$ .

### 8.9.2. Probabilité de présence du photon et courbe de Lorentz

Si nous savons qu'un atome est excité à l'instant zéro, la probabilité pour que nous observions l'émission du photon à l'instant  $t$  varie comme  $e^{-t/\tau}$ . Cette probabilité est donc proportionnelle au carré de l'amplitude du train d'onde classique :

$$E_0^2 = a^2 e^{-t/\tau} \quad (268)$$

Compte tenu de l'interprétation probabiliste de l'onde, le train d'onde amorti de l'électromagnétisme classique décrit correctement le comportement du photon d'émission spontanée : et nous pouvons associer à ce photon la fonction d'onde :

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0(t) \cdot e^{i\omega_0 t}, \text{ avec l'amplitude } \begin{cases} \mathcal{E}_0(t) = 0 \text{ pour } t < 0 \\ \mathcal{E}_0(t) = a e^{-t/2\tau} \text{ pour } t > 0 \end{cases} \quad (269)$$

Cette fonction  $\mathcal{E}(t)$  n'est pas une véritable fonction harmonique puisque son amplitude dépend du temps ; et nous devons, comme dans le paragraphe précédent, rechercher sa décomposition spectrale en fonctions harmoniques à l'aide de la transformation de Fourier. Nous effectuons donc le calcul de l'amplitude complexe  $A(\omega)$  dans ce nouveau cas :

$$A(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}_0(t) e^{i(\omega_0 - \omega)t} dt = \frac{1}{2\pi} \int_0^{+\infty} a e^{[i(\omega_0 - \omega) - (1/2\tau)]\tau} dt \quad (270)$$

$$= \frac{a}{2\pi} \frac{-1}{i(\omega_0 - \omega) - (1/2\tau)} \quad (271)$$

La probabilité de présence des photons est proportionnelle au carré du module de l'amplitude complexe :

$$|A(\omega)|^2 = A(\omega) A^*(\omega) = \frac{a^2}{4 \pi^2} \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + (1/4 \tau^2)} = \frac{a^2}{4 \pi^2} \frac{1}{\delta\omega^2 + (1/4 \tau^2)} \quad (272)$$

La variation de  $|A|^2$  en fonction de l'écart  $\delta\omega = \omega - \omega_0$  est représentée par une courbe fréquemment appelée courbe de Lorentz.  $|A|^2$  passe par un maximum lorsque  $\delta\omega = 0$ , et ne vaut plus que la moitié de ce maximum lorsque l'écart  $\delta\omega = 1/2 \pi$ . Le double de cet écart, soit la quantité  $\Delta\omega = 1/\pi$ , constitue la largeur à mi-hauteur de la courbe ; cet écart lui-même est parfois appelé la demi-largeur à mi-hauteur.

**Remarque 1.** On se méfiera cependant de ces appellations. Certains auteurs utilisent la locution "demi-largeur" comme un raccourci signifiant en fait la largeur à mi-hauteur.

**Remarque 2.** Si l'on veut normaliser la probabilité, on se rappellera que :

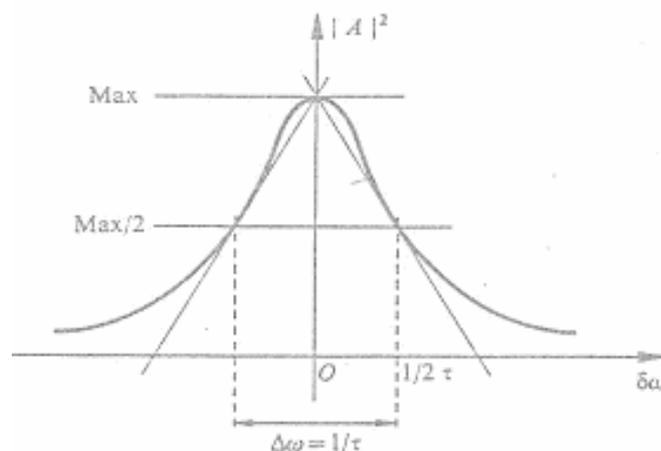
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + 1/4 \tau^2} = 2 \pi \tau \quad (273)$$

**Remarque 3.** On notera les deux tangentes à mi-hauteur qui se croisent au sommet et qui caractérisent bien la forme de la courbe de Lorentz.

Ce calcul nous conduit, là encore, à une incertitude sur la pulsation  $\omega$  et nous en tirerons les conclusions dans deux directions distinctes :

**a) En ce qui concerne les mesures de spectroscopie.** Du fait de l'amortissement du train d'onde, la fréquence spectrale produite par l'émission spontanée des atomes est entachée d'une certaine imprécision. Il y a là une cause naturelle d'élargissement de raies spectrales, indépendante des conditions d'observation expérimentales. La largeur à mi-hauteur  $\Delta\omega$  de la courbe de Lorentz (figure n°88) est encore appelée la largeur naturelle de la raie spectrale correspondante.

Cependant, dans les expériences courantes de spectroscopie, cette largeur naturelle reste négligeable devant la largeur Doppler due à l'agitation thermique des atomes et ce n'est pas elle qui limite la précision des mesures ; en effet, les durées de vie des niveaux d'énergie couramment observés sont rarement inférieures à la nanoseconde :  $\tau \geq 10^{-9}$  seconde.



*Figure 88 :  
Décomposition spectrale du train d'onde amorti (courbe de Lorentz)*

**b) En ce qui concerne les caractéristiques des photons.** De la même manière qu'au paragraphe précédent, nous pouvons interpréter la courbe de la figure n°88 comme représentant la probabilité  $|A|^2$  pour qu'un photon soit émis spontanément avec une énergie  $W = W_0 + \hbar \delta\omega$  ; et nous confirmons les conclusions du paragraphe précédent en notant la dispersion des valeurs possibles de  $W$  sur un intervalle de l'ordre de grandeur  $\Delta W = \hbar \Delta\omega = \frac{\hbar}{\tau}$ . Bien que dans ce nouveau problème l'extension temporelle de l'onde soit théoriquement infinie, elle se trouve, en effet, pratiquement limitée à une durée de quelques  $\tau$ . Ceci tient au fait que nous supposons connu l'instant d'excitation de l'atome, et que nous sommes ainsi capables de dater l'émission spontanée du photon avec une quasi-certitude à l'intérieur d'un intervalle de temps  $\delta t$  valant quelques  $\tau$  (la probabilité, par exemple, pour que l'émission spontanée du photon se produise au-delà de la durée  $10 \tau$  vaut  $e^{-10} \approx 1/20\,000$  ; elle est tout à fait négligeable).

Et dans ce problème comme dans le précédent, l'incertitude  $\delta W$  sur l'énergie varie en raison inverse de l'incertitude  $\delta t$  avec laquelle nous sommes capables de dater le passage du photon :  $\delta W \cdot \delta t \sim \hbar$ .

Ce résultat est absolument général, et il ne dépend pas de la forme particulière du trains d'onde étudié. Un raisonnement qualitatif permet de comprendre pourquoi : la transformation de Fourier permet d'exprimer l'onde  $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0(t) e^{i\omega_0 t}$  à partir de fonctions harmoniques :  $A(\omega) e^{i\omega t}$ , dont la somme reconstitue donc une amplitude  $\mathcal{E}_0(t)$  importante sur un intervalle de durée  $\delta t$  mais au contraire très faible en dehors de cet intervalle. Cela signifie que les relations de phase entre ces fonctions harmoniques conduisent à une interférence constructive au temps  $t_0$  centre de l'intervalle de temps  $\delta t$ . Mais lorsque le temps croît à partir de  $t_0$ , les différentes fonctions harmoniques de fréquences différentes se déphasent les unes par rapport aux autres, et c'est ce qui conduit au bout d'un certain temps, à des interférences destructives donnant une amplitude  $\mathcal{E}_0$  très faible. Si la différence des pulsations entre deux de ces fonctions harmoniques vaut  $\delta\omega$ , elles se trouveront au bout du temps  $\delta t$  déphasées de l'angle  $\delta\omega \cdot \delta t$  ; pour que les interférences demeurent constructives pendant la durée  $\delta t$ , il faut donc que cet angle de déphasage ne soit pas trop grand :  $\delta\omega \cdot \delta t \sim 1$  radian et en multipliant par  $\hbar$  :  $\delta W \cdot \delta t \sim \hbar$ .

