1.6.4 Equation de Schrödinger

Source : [B3]

L'équation de Schrödinger décrit l'évolution dans le temps du vecteur d'état (ket $|\psi(t)>$ en notation de Dirac) d'un objet quantique en fonction de l'observable *H(t)*, opérateur associé à l'énergie totale du système (son hamiltonien). Dans des systèmes statiques (comme la structure d'une molécule) elle décrit cette structure (exemple : molécule NH_3 dans *Superposition d'états, cohérence et décohérence*).

Equation *fondamentale* de la Mécanique quantique (dont elle fait partie des postulats), elle prédit les évolutions et les états stables d'un système à l'échelle atomique - et en théorie à une échelle quelconque – en ignorant l'existence du spin, et ce à partir des hypothèses suivantes :

1. Pour l'évolution des particules dans l'espace et le temps on remplace la notion de trajectoire par celle d'*état quantique fonction du temps t*.
2. Cet état quantique de corpuscule est caractérisé par une fonction d'onde $\psi(\boldsymbol{r}, t)$ qui contient *toutes les informations possibles* sur cet état à l'instant *t* et pendant toute l'évolution (réduction et décohérence finale non comprises).

   La fonction d'onde d'un système caractérise donc le *déterminisme quantique* de son état. L'évolution de celui-ci se fait à quantité d'informations constante : aucune n'est perdue, aucune n'est ajoutée, seules changent les variables d'état.

   > Pour les électrons d'un atome, nous verrons au paragraphe *Structure d'un atome* qu'il y a une relation entre position (orbitale) et niveau d'énergie.
   >
   > Sa taille atomique et ses contours flous rendent le corpuscule invisible.
   >
   > A part le spin, il n'y a pas de variable supplémentaire (cachée, car non prise en compte dans l'équation de Schrödinger) qui pourrait nous apprendre quelque chose de plus sur ce corpuscule : on dit que la Mécanique quantique est *complète*. Elle décrit avec des équations *tout* ce qu'on peut savoir sur l'évolution d'un système à l'échelle atomique. Il faut donc se résigner à ne « voir » un corpuscule de l'échelle atomique qu'en considérant son état quantique donné par sa fonction d'onde, être mathématique.
   >
   > Deux électrons (d'atome ou libres) ont même masse et même charge électrique, caractéristiques qui sont constantes et identiques pour tous les électrons, donc ne sont pas des variables, donc ne font pas partie de leur état quantique. A un instant donné, on peut distinguer ces électrons seulement par une différence d'état quantique, c'est-à-dire une différence de position, d'énergie ou de spin. Même remarque pour deux protons ou d'autres paires de particules : *deux particules de même type sont toujours identiques, interchangeables, elles ne diffèrent que par une ou plusieurs valeurs de variables de leur état quantique*.

3. La fonction $\psi(\boldsymbol{r}, t)$ prend ses valeurs dans le corps des nombres complexes.

   Elle est interprétée comme une *amplitude de probabilité de présence* :
   la probabilité $dP(\boldsymbol{r}, t)$ pour qu'une particule soit à l'instant *t* dans un volume $d^3r=dxdydz$ autour de la position $\boldsymbol{r}$ (r_x, r_y, r_z) est :

   $dP(\boldsymbol{r}, t) = C|\psi(\boldsymbol{r}, t)|^2 d^3r$, où *C* est une constante de normalisation.

4. La valeur de $\psi(\boldsymbol{r}, t)$ donnée par l'équation de Schrödinger est une combinaison linéaire de *valeurs propres* appartenant à un ensemble prédéfini {*a*} pour chaque expérience, chacune associée à un vecteur propre $\psi_a(\boldsymbol{r})$ de la manière suivante :

   Si à l'instant t_0 de la mesure $\psi(\boldsymbol{r}, t_0) = \psi_a(\boldsymbol{r})$, la mesure donnera sûrement *a*.

5. A un instant t_0, la probabilité P_a de trouver en mesurant la valeur propre a résulte de la décomposition de $\psi(\boldsymbol{r}, t_0)$ dans la base $\psi_a(\boldsymbol{r})$:

$$\psi(\boldsymbol{r}, t_0) = \sum_a c_a \psi_a(\boldsymbol{r}), \quad \text{d'où } P_a = \frac{|c_a|^2}{\sum_a |c_a|^2}$$

6. Immédiatement après une mesure qui a donné la valeur *a*, la fonction d'onde du corpuscule est :

$$\psi(\boldsymbol{r}, t_0) = \psi_a(\boldsymbol{r})$$

7. L'évolution dans le temps de l'état d'un système est régie par l'équation fondamentale de Schrödinger, qui s'écrit (en notation de Dirac) :

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

   où :

   - *i* est le nombre complexe unité de l'axe des nombres imaginaires : $i^2=-1$;
   - $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ où *h* est la constante de Planck *h* = 6.6261 .10^{-34} joule .seconde ;
   - ***r*** est le vecteur des coordonnées d'un point ;
   - $|\psi(t) >$ est le ket de la fonction d'onde $\psi(\boldsymbol{r}, t)$, dont le carré de la norme $\rho(\boldsymbol{r}, t) = |\psi(\boldsymbol{r}, t)|^2$ est la *densité de probabilité* : la probabilité de trouver le système dans un volume infinitésimal d^3r autour du point ***r*** est $dP = \rho(\boldsymbol{r}, t) d^3 r$.
   - *H(t)* est l'observable de l'énergie totale du système.

   En notation traditionnelle utilisant l'opérateur laplacien $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, cette équation s'écrit :

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

   où *V(**r**, t)* est l'énergie potentielle - ou zéro si aucune n'intervient.

Solutions

L'équation de Schrödinger admet, pour chaque instant *t*, un ensemble de solutions telles que la somme des probabilités correspondant aux divers points de l'espace soit égale à 1 (le système dont on prévoit l'évolution est nécessairement quelque part). La solution représentant l'évolution sera une combinaison linéaire de toutes les solutions, combinaison ayant la propriété d'être de carré sommable.

Remarque sur la précision des résultats de l'équation de Schrödinger
Les résultats de position ou de vitesse de l'équation de Schrödinger sont imprécis par nature : ils n'indiquent qu'une probabilité dans un petit volume autour de la valeur considérée.

Considérations philosophiques

- Cette équation décrit une évolution à symétrie temporelle : si par la pensée on inverse le signe du temps, on « passe le film de l'évolution à l'envers ». La nature conserve donc, par cette équation, la « mémoire » de l'évolution qu'elle a subie, c'est-à-dire l'information descriptive de l'état de départ, auquel on pourrait (par la pensée) revenir. Voir dans le paragraphe *Conservation de l'information d'un système matériel fermé* le sous-titre *Unitarité de la Mécanique quantique*.
- Cette équation est du premier ordre par rapport au temps *t* et complètement déterministe : les mêmes conditions initiales produisent le même ensemble de solutions, c'est-à-dire la même évolution dans le temps et l'espace. *L'équation de Schrödinger décrit donc une évolution déterministe*.

*Parallèle avec l'équation du mouvement **F** = m**a** de Newton*
L'équation de Schrödinger décrit l'évolution temporelle et spatiale d'un corpuscule en Mécanique quantique ; elle joue le même rôle que les équations du mouvement de Newton qui déterminent une trajectoire en mécanique classique, équations elles aussi déterministes et symétriques par rapport au temps. Les deux équations sont fondamentales, Newton à l'échelle macroscopique, Schrödinger à l'échelle atomique.

Mais un résultat de l'équation de Schrödinger est un vecteur d'état $|\psi(t) >$ fonction du temps, d'où on peut déduire la densité de probabilité de présence de l'objet en chaque point de l'espace à chaque instant *t*. *Ce n'est pas une trajectoire* ; à un instant donné l'objet n'est pas en un point précis, mais en tous les points à la fois d'un voisinage de ce point, où la probabilité de le trouver est maximale et diminue avec l'éloignement ; et l'instant suivant, son mouvement l'emportera un peu plus loin.

Contrairement, donc, aux interprétations erronées que l'on trouve ici et là sur ses résultats, l'équation de Schrödinger est parfaitement déterministe. Mais ses solutions qui s'appliquent à un déplacement ne décrivent pas une trajectoire de particule, elles décrivent l'évolution de son vecteur d'état en fonction du temps, dont on peut déduire à tout instant donné une position nécessairement floue de probabilité maximum.

Combinaison linéaire d'états, superposition et imprécision
Le caractère linéaire de l'équation de Schrödinger fait que toute combinaison linéaire de ses vecteurs solutions (associés à des fonctions d'onde) est aussi une solution, à condition que sa probabilité de présence dans l'espace tout entier soit 1.
Il en résulte :

- La possibilité pour un état quantique d'être la somme (cas particulier d'une combinaison linéaire) de deux états ou plus. Exemple : l'état d'un électron qui serait à deux endroits à la fois. On dit qu'un tel état est une *superposition d'états*.
- La possibilité pour une fonction d'onde d'être combinaison linéaire d'une infinité de fonctions d'onde dont la superposition définit un *paquet d'ondes de probabilité* accompagnant une particule en mouvement. La position de cette particule à un

instant donné a alors un caractère flou ; imprécise, elle ne peut être définie à mieux qu'une demi-largeur près du paquet d'ondes qui l'accompagne.

Combinaison linéaire d'une infinité de fonctions d'onde (superposition)

Une solution de l'équation de Schrödinger combinaison linéaire d'un nombre *infini* de fonctions d'onde, où le coefficient (« poids ») de chaque fonction est tel que la probabilité de présence dans l'espace entier est 1, peut se traduire par l'interprétation suivante, due à Feynman : *pour aller d'un point A à un point B, un corpuscule emprunte simultanément toutes les trajectoires possibles entre ces deux points*, chaque trajectoire étant affectée d'une probabilité correspondant à son poids dans la combinaison linéaire : on dit qu'il y a *superposition* des trajectoires-solutions.

Une combinaison linéaire d'un nombre *infini* de fonctions d'onde permet aussi de passer des états *de position* d'une particule à ses états *d'impulsion*, ou inversement. Cette possibilité purement mathématique de deux descriptions différentes traduit l'unicité de la réalité physique : ces deux types d'états d'une particule sont conséquences des mêmes lois de mouvement et de la même énergie totale ; ce sont donc des formulations de la même fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ dans deux bases différentes d'espaces vectoriels de fonctions.

Equation de Schrödinger et relativité

L'équation de Schrödinger suppose un *espace non relativiste* où l'énergie cinétique est de la forme $\frac{p^2}{2m}$ et p est l'impulsion (ou la quantité de mouvement : masse x vitesse mv). Paul Dirac a donné en 1928 une expression en *Relativité restreinte* de sa fonction d'onde, et montré que l'électron a une grandeur caractéristique, le *spin*, en plus des trois nombres quantiques connus à l'époque : voir *Modèle atomique*.

Prix Nobel

Pour sa contribution à la Mécanique quantique, Erwin Schrödinger reçut le prix Nobel de physique 1933, partagé avec Paul Dirac.

Différence entre les états d'une particule à un instant donné en physique traditionnelle et en physique quantique

En physique traditionnelle, à un instant donné t une particule est dans un état décrit par 6 coordonnées d'un espace des états : 3 pour la position + 3 pour la vitesse. Mais en physique quantique, l'état de la particule à l'instant t décrit par l'équation de Schrödinger a une infinité de positions spatiales et une infinité de moments cinétiques (donc de vitesses, car la masse est invariable). Si on pouvait voir la particule à cet instant-là elle paraîtrait floue, sa netteté à une position donnée dépendant de la probabilité de présence dans un voisinage de cette position.

Complément sur l'équation de Schrödinger : voir *La Mécanique quantique, outil mathématique de l'échelle atomique*.

1.6.5 Les 6 postulats de la Mécanique quantique

Source : [B3]

1er postulat :
A un instant t_0 fixé, l'état d'un système physique est défini par la donnée d'un ket $|\psi(t_0)> \in E$, où E est l'espace des états.

E étant un espace vectoriel, ce premier postulat implique le *principe de superposition* : <u>une combinaison linéaire de vecteurs d'état est un vecteur d'état</u>.

2^{e} postulat :
Toute grandeur physique mesurable ***A*** est décrite par un opérateur *A* agissant dans *E* ; cet opérateur est une observable.

3^{e} postulat :
La mesure d'une grandeur physique ***A*** ne peut donner comme résultat qu'une des valeurs propres de l'observable *A* correspondante.

Toute valeur propre pouvant résulter d'une mesure est affectée d'une *probabilité* si elle est discrète, et d'une *densité de probabilité* si elle est continue (4^{e} postulat, ci-dessous). L'équation de Schrödinger, elle, est déterministe au sens traditionnel.

4^{e} postulat (cas d'un spectre discret, dégénéré ou non) :
Lorsqu'on mesure la grandeur physique ***A*** d'un système dans l'état $|\psi>$ normé, la probabilité d'obtenir comme résultat la valeur propre a_n de l'observable *A* correspondante est :

$$P(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |<u_n^i|\psi>|^2$$

où g_n est le degré de dégénérescence de a_n et $\{|u_n^i>\}$ $(i = 1, 2 \ldots g_n)$ est une base orthonormée du sous-espace propre E_n associé à la valeur propre a_n.

4^{e} postulat (cas d'un spectre continu et non dégénéré) :
Lorsqu'on mesure la grandeur physique ***A*** d'un système dans l'état $|\psi>$ normé, la probabilité $dP(\alpha)$ d'obtenir un résultat compris entre α et $\alpha + d\alpha$ est :

$$dP(\alpha) = |<v_\alpha|\psi>|^2 d\alpha$$

où $|v_\alpha>$ est le vecteur propre correspondant à la valeur propre α de l'observable *A* associée à ***A***

5^e^ postulat : Si la mesure de la grandeur physique ***A*** sur un système dans l'état $|\psi >$ donne le résultat a_n, l'état du système immédiatement après la mesure est la projection normée

$$\frac{P_n|\psi>}{\sqrt{<\psi|P_n|\psi>}}$$

de $|\psi >$ sur le sous-espace propre associé à a_n.

6^e^ postulat : L'évolution dans le temps du vecteur d'état $|\psi(t) >$ est régie par l'équation de Schrödinger $i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t) >= H(t)|\psi(t) >$, où *H(t)* est l'observable associée à l'énergie totale du système.

Remarques :

- La mesure d'une variable introduit un caractère probabiliste (postulats 3 et 4).
- L'équation de Schrödinger est déterministe et invariante par renversement du sens du temps (changement de *t* en *-t* : postulat 6). Elle définit l'état d'un système en fonction du temps, ce qui peut conduire, par exemple, à un état stationnaire combinaison linéaire d'états, ou à une particule en mouvement dont chaque position est floue car définie par un paquet d'ondes (superposition de particules au voisinage de la position considérée, chacune avec sa probabilité).

1.6.5.1 Impossibilité de décrire des phénomènes sans symétrie temporelle

La Mécanique quantique remplace les trajectoires exactes de la mécanique classique par des zones de présence floues sans renoncer à la symétrie temporelle. Cette symétrie entraîne une limitation lourde de conséquences : basée sur l'équation fondamentale de Schrödinger ci-dessus et la symétrie CPT, la Mécanique quantique, est inadaptée à la description de phénomènes où le temps ne peut aller que du présent vers le futur, notamment ceux qui sont irréversibles.

Pourtant, ces phénomènes sont nombreux à l'échelle de la physique quantique. Exemples :

- Désintégration spontanée de particules par radioactivité, où une particule désintégrée ne peut spontanément se recomposer ;
- Désexcitation d'un atome qui revient à son état d'énergie fondamental en émettant un photon, et qui ne peut de lui-même s'exciter de nouveau pour revenir à l'état précédent ;
- Mesure d'un résultat, qui interfère nécessairement avec le système mesuré, nous l'avons déjà signalé : *toute mesure de physique quantique entraîne une irréversibilité*. Il y a là un problème que la physique quantique a donc été obligée de prendre en compte en dépassant l'équation fondamentale de Schrödinger.

Nous dirons plus bas quelques mots sur l'irréversibilité au sens Mécanique quantique et au sens thermodynamique.

Insistons sur un point : l'équation de Schrödinger décrit l'évolution dans le temps et l'espace d'un système *tant que celle-ci est réversible*. Elle ne décrit pas l'évolution irréversible qu'est la décohérence, qui transforme une superposition d'états en un état unique choisi parmi les valeurs propres de l'observable du dispositif. *Ce choix d'état unique est stochastique, la Mécanique quantique prévoyant la fréquence d'apparition de chaque valeur possible*.

1.6.5.2 Inadaptation à la gravitation et à son espace courbe relativiste

La Mécanique quantique suppose aussi un espace *plat*, donc l'absence d'effet gravitationnel de courbure de l'espace, résultant de la présence d'une masse selon la Relativité générale. Les efforts des scientifiques depuis les années 1930 pour développer une physique à la fois quantique et relativiste n'ont abouti qu'à des progrès théoriques, invérifiables du fait des énergies mises en œuvre.

Il est possible, comme le suggère [B67] pages 475 et suivantes, que la décohérence spontanée - choix stochastique d'un état parmi tous ceux qui existent simultanément en superposition - provienne (en l'absence d'autres causes comme l'agitation thermique) de l'influence perturbatrice de la gravitation, avec sa courbure d'espace ; la gravitation est la seule des 4 forces fondamentales à pouvoir agir sur l'état quantique cohérent lorsqu'on passe de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. Cette possibilité est vraisemblable au vu des conclusions de l'expérience de décohérence faite au laboratoire LKB de l'Ecole Normale Supérieure [B52], mais nous n'avons pas encore de théorie unifiant la Mécanique quantique et la Relativité (voir le paragraphe *Validité des lois de la Mécanique quantique à l'échelle macroscopique*).