

Chapitre I

Mécanique quantique : rappel des notions utiles

1. Atome d'hydrogène : modèles pré-quantiques

La mécanique quantique est née, entre autres, des difficultés à faire coïncider des observations spectroscopiques (absorption ou émission de lumière) avec un modèle physique classique de l'atome, même pour le plus simple d'entre eux, l'atome d'hydrogène.

1.1. Modèle de Rutherford

Dans ce premier modèle « planétaire » classique, l'électron présente un mouvement circulaire uniforme de rayon r et à la vitesse v autour du proton.

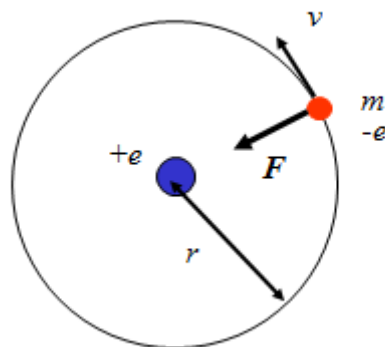


Fig. 1. Modèle « planétaire » de l'atome d'hydrogène

La force centrale F d'attraction coulombienne du proton et de l'électron de charges respectives $+e$ et $-e$ donne la relation :

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$$

L'énergie totale E est la somme de l'énergie cinétique T des deux particules, pratiquement égale à celle de l'électron (le noyau pouvant être considéré comme immobile au centre de masse de l'atome) et de l'énergie potentielle électrique V de l'ensemble des deux charges :

$$E = T + V$$

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

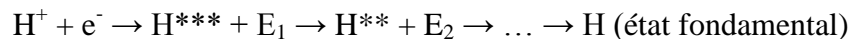
En éliminant v entre ces deux relations il vient :

$$E = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Comme aucune condition ne pèse sur r , l'énergie de l'atome peut, selon ce résultat, prendre, de façon continue, toutes les valeurs allant de 0, pour r infini (ceci correspond à adopter pour origine des énergies celle de l'atome ionisé) jusqu'à $-\infty$ quand r tend vers zéro. Ce résultat est manifestement absurde : il doit évidemment exister une valeur minimale E_0 de l'atome, correspondant à son état le plus stable (*état fondamental*). En outre, les expériences de spectroscopie ont montré que l'énergie des atomes ne peut varier de façon continue entre 0 et E_0 .

1.2. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Lors d'une décharge électrique provoquée par un champ électrique intense dans du dihydrogène gazeux, des molécules sont ionisées, dissociées, et des atomes ionisés sont produits. Les protons se recombinent ensuite avec les électrons pour donner l'atome dans son état fondamental, en passant par un certain nombre d'états excités d'énergie intermédiaire, chaque étape s'accompagnant d'émission d'une quantité E_i énergie lumineuse



On a pu ainsi constater, d'une part, qu'il existe effectivement une borne inférieure de l'énergie, E_0 , qui correspondrait à une orbite du modèle de Rutherford de rayon $r = a_0$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0,529 \text{ \AA}$$

où $\hbar = h/2\pi$, h étant la constante de Planck $6,62606 \cdot 10^{34}$ J.s.

D'autre part, les seules valeurs possibles de l'énergie de l'atome sont de la forme :

$$E_n = \frac{1}{n^2} E_0$$

où n est un nombre entier non nul.

L'atome de Rutherford rend compte de ces résultats à condition d'admettre que les seules orbites possibles pour l'électron ont un rayon r tel que :

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

C'est le *modèle de Bohr* (1913). Mais cette condition *ad hoc* ne trouve aucune justification dans la physique classique. Une description cohérente des atomes et, plus généralement des phénomènes microphysiques nécessitera une remise en question radicale de la notion de particule matérielle, inspirée par des difficultés comparables que rencontra la théorie de la lumière. C'est pourquoi nous évoquerons tout d'abord ces problèmes.

2. La lumière : aspects ondulatoire et corpusculaire

Depuis l'Antiquité, la lumière a été considérée tantôt comme constituée d'un flot de corpuscules tantôt comme une onde se propageant à partir de la source lumineuse. Le problème restait entier au début du XVIII^{ème} siècle, Huyghens étant partisan d'une nature ondulatoire, Newton d'une nature corpusculaire. De fait, les données expérimentales se réduisaient alors à l'optique dite « géométrique » (réflexion et réfraction) et s'interprétaient aussi bien avec des ondes qu'avec des corpuscules. Au début du XIX^{ème} siècle, la découverte des interférences et de la diffraction sembla pour un temps avoir définitivement réglé la question en faveur de la théorie ondulatoire, d'autant plus que Maxwell mit en évidence la nature de la grandeur physique en vibration : un champ électrique \mathcal{E} couplé avec un champ magnétique. On pouvait donc écrire l'équation de l'onde lumineuse en chaque point x, y, z sous la forme

$$\mathcal{E}(x,y,z) = \mathcal{E}_0(x,y,z) \cos(2\pi\nu t + \varphi).$$

Cependant, d'autres expériences se montrèrent incompatibles avec une nature ondulatoire de la lumière. Dans l'effet photoélectronique, par exemple, l'énergie lumineuse est utilisée pour extraire des électrons d'un métal comme le zinc. Or le phénomène n'est pas observé avec de la lumière de fréquence ν inférieure à un seuil ν_0 , quelle que soit la puissance reçue à la

surface du métal. En revanche, l'effet photoélectronique se produit si $\nu > \nu_0$, même si la puissance de la source est très faible. Ces résultats ne peuvent s'interpréter qu'en admettant que l'énergie lumineuse n'est pas toujours uniformément répartie dans l'espace comme celle d'une onde, mais peut se manifester en un point précis pour être transférée à un électron du métal. La lumière se comporte ici comme un ensemble de corpuscules d'énergie (Planck et Einstein, 1905):

$$E = h \nu$$

La liaison entre ces deux aspects de la lumière peut s'opérer en analysant une expérience de diffraction de la lumière émise par une source S par un petit orifice (Fig. 2).

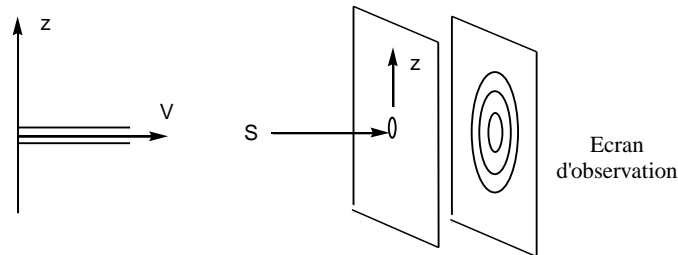


Fig. 2 Diffraction de la lumière ; à gauche énergie potentielle en fonction de z

Lors de cette expérience, il apparaît sur l'écran d'observation des franges brillantes (fortement éclairées) et des franges sombres (faiblement éclairées), selon l'énergie lumineuse reçue par unité de temps et de surface. Dans la théorie ondulatoire, l'éclairement est proportionnel à $\mathcal{E}_0^2(x,y,z)$ carré de l'amplitude au point considéré ; dans la théorie corpusculaire, il est proportionnel au nombre de corpuscules ($h\nu$) reçus par unités de temps et de surface. Supposons que la puissance de la source S soit assez faible pour que les photons soient émis un par un, par exemple toutes les secondes. On ne peut prévoir exactement le point d'impact d'un de ces photons, mais $\mathcal{E}_0^2(x,y,z)$ donne la « densité volumique de la probabilité » P de sa présence en tout point, cette probabilité dans un volume élémentaire dv étant :

$$dP = \mathcal{E}_0^2(x,y,z) dv.$$

L'amplitude de l'onde électromagnétique apparaît comme la *fonction d'onde* de chaque *corpuscule*.

Remarquons que la lumière peut être traitée de façon corpusculaire, à condition que les contraintes (conditions aux limites) soient de grande dimension par rapport à la longueur d'onde lumineuse. C'est le cas, en général de l'optique géométrique où les faisceaux lumineux sont délimités par des diaphragmes relativement grands (en dehors de l'« effet de

bord »). Ce n'est plus le cas avec de petits orifices, comme dans l'expérience de diffraction de la figure 1.

Plus précisément, dans tout l'espace extérieur à l'écran du diaphragme et dans son orifice, les photons ne sont soumis à aucune force : l'énergie potentielle y est nulle. L'écran, supposé opaque est au contraire une région d'énergie infinie. L'énergie potentielle V selon z dans le plan de l'écran est représentée dans la partie gauche de la figure 1. La largeur du « puits de potentiel carré infiniment haut » ainsi constitué conditionne le caractère ondulatoire ou corpusculaire prédominant. Avec un puits large devant la longueur d'onde on peut considérer que l'on a un faisceau, un « pinceau » de corpuscules avec une trajectoire précise. Dans le cas contraire, l'aspect ondulatoire s'impose et la notion de trajectoire s'évanouit.

3. Les électrons et autres particules : aspect corpusculaire et ondulatoire

3.1. Hypothèse de de Broglie : onde associée à un corpuscule

Les considérations précédentes sur la lumière ont inspiré à de Broglie (1924) l'hypothèse d'une certaine analogie des électrons et des photons. Une analogie formelle de la relation d'équivalence de l'énergie et de la masse d'un corpuscule, $E = mc^2$ et l'énergie $E = h\nu$ du photon de vitesse c , conduirait à

$$mc^2 = h\nu$$

d'où on peut postuler une relation de même forme pour un corpuscule de masse au repos m et de vitesse v

$$mv^2 = h\nu$$

soit $\lambda = \frac{h}{mv}$

qui associe une onde de longueur λ à tout corpuscule matériel. Cette hypothèse se trouvera vérifiée directement par la mise en évidence de diffractions de particules (électrons, neutrons) et indirectement par le développement d'une théorie nouvelle, la *mécanique ondulatoire* ou *mécanique quantique* qui permet une description cohérente des phénomènes de l'échelle atomique. Remarquons dès à présent que la condition de Bohr se trouve justifiée : dans une orbite « permise », c'est-à-dire stable dans le temps, l'onde associée à l'électron ne doit pas

donner lieu à des interférences destructrices lorsqu'il tourne autour du noyau. Il faut donc que la circonférence de l'orbite, $2\pi r$, soit égale à un nombre entier de longueurs d'onde :

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mv}$$

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

3.2. Fonction d'onde associée à un corpuscule

On peut alors écrire l'onde associée à un corpuscule sous la forme, analogue à celle de l'onde lumineuse :

$$\Phi(x,y,z) = \psi(x,y,z, (t)) \cos (2\pi vt + \phi) \quad (1)$$

Si ψ , amplitude de l'onde ne dépend pas du temps t , on a un *système stationnaire*. Cependant cette analogie reste partielle, car ψ n'est pas une grandeur physique et n'a pas de signification en soi. En revanche, comme pour le photon, le carré du module de cette fonction d'onde est la *densité volumique de probabilité de présence* ρ de la particule (ou plus simplement *densité électronique* pour un électron) au point x, y, z .

$$\rho = \Psi^2(x,y,z)$$

La *probabilité de présence* dans un volume dv au voisinage de ce point est

$$dP = \psi^2(x,y,z) dv.$$

. Comme la probabilité de présence du corpuscule dans tout l'espace est de 1, on doit avoir

$$\iiint_{\infty} \psi^2(x, y, z) dv = 1$$

C'est la condition de *normalisation* de la fonction d'onde.

Fonction d'onde Ψ d'un électron

$\psi(x,y,z)$, amplitude en chaque point de l'espace de l'onde associée à un électron *n'a pas d'interprétation physique*.

Son carré est la densité volumique de probabilité de présence de l'électron (ou densité électronique) en ce point :

$$\rho = \Psi^2(x,y,z)$$

La probabilité dP de présence dans un volume dv autour de ce point est donc :

$$dP = \psi^2(x,y,z) dv$$

Ceci impose pour Ψ la condition de normalisation

$$\iiint_{\infty} \psi^2(x, y, z) dv = 1$$

Comme le photon, l'électron s'accommode d'un traitement classique si les conditions aux limites ont de grandes dimensions devant la longueur d'onde associée. On peut ainsi décrire avec les équations classiques le mouvement de faisceaux d'électrons dans un tube cathodique, par exemple. En revanche, l'électron dans un atome d'hydrogène est soumis au potentiel

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

« puits hyperbolique infiniment profond » (Fig. 3) où l'électron est « piégé » dans une cavité de rayon a_0 à l'état fondamental, avec une énergie potentielle de -27.2 eV.

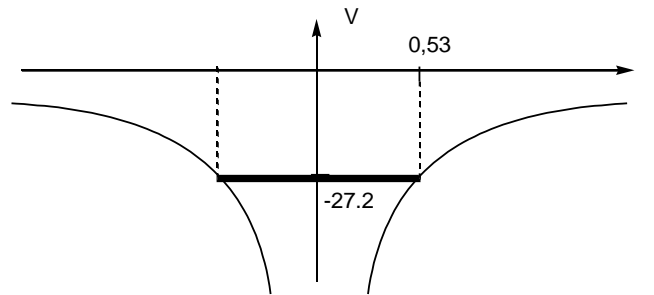


Fig. 3. Énergie potentielle de l'électron dans l'atome d'hydrogène ; valeur à l'état fondamental (eV)

On a alors :

$$mva_0 = \frac{h}{2\pi}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = 2\pi a_0$$

La longueur d'onde associée est de l'ordre de grandeur de a_0 , d'où la nécessité d'un traitement « ondulatoire ».

4. Equation de Schrödinger pour une particule dans un état stationnaire

L'onde Φ associée à une particule obéit à l'équation générale de la physique classique décrivant la propagation des ondes à une vitesse v :

$$\Delta\Phi = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}$$

En portant la fonction d'onde (1) dans cette équation, et une fois effectuée la double dérivation par rapport au temps du second membre :

$$\cos(2\pi\nu t + \phi)\Delta\Psi(x, y, z) = \frac{1}{v^2}(-4\pi^2\nu^2 \cos(2\pi\nu t + \phi))\Psi(x, y, z)$$

Soit pour l'amplitude indépendante du temps :

$$\Delta\Psi(x, y, z) = -\frac{1}{v^2}4\pi^2\nu^2\Psi(x, y, z)$$

La relation de de Broglie donne, en appelant T l'énergie cinétique $\frac{1}{2}mv^2$

$$\lambda = \frac{v}{\nu} = \frac{h}{mv}$$

$$\frac{v^2}{v^2} = \frac{m^2v^2}{h^2} = \frac{2m}{h^2}T$$

Cette valeur est reportée dans l'équation générale, et compte tenu du fait que l'énergie totale E est la somme des énergies cinétique T et potentielle V :

$$\Delta\Psi(x, y, z) = -4\pi^2 \frac{2m}{h^2}(E - V)\Psi(x, y, z)$$

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

Dans cette *équation de Schrödinger*, la fonction $V(x,y,z)$ est la donnée caractérisant les contraintes exercées sur le corpuscule par le système étudié (atome etc.) qui le « contient ». Les inconnues sont les fonctions $\psi(x,y,z)$ qui décrivent chacune un état possible du corpuscule dans cet environnement et déterminent ses propriétés physiques, en particulier sa densité en chaque point de l'espace ; à chaque solution ψ correspond une valeur de E , qui est l'énergie du corpuscule dans l'état ψ . Elle est constante au cours du temps si ψ ne dépend pas de t (états stationnaires).

Cette équation peut être réécrite sous la forme symbolique

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

ou plus simplement

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

Dans cette équation, \hat{H} est l'*opérateur hamiltonien*. Il représente une série d'*opérations* effectuées sur Ψ . Les solutions de l'équation ont donc pour propriété que cette série d'*opérations* se réduise à une multiplication par le scalaire (nombre réel) E . De telles fonctions constituent par définition les *fonctions propres* de \hat{H} ; les valeurs de E correspondantes en sont les *valeurs propres*. On a, dans ce cas particulier, associé à une *grandeur physique*, l'énergie, un *opérateur* dont les valeurs propres sont les valeurs possibles

de cette grandeur physique. Ce résultat est généralisable aux autres grandeurs physiques et conduit à une théorie axiomatique de la mécanique quantique.

5. Les axiomes de la mécanique quantique

5.1 Notations de Dirac

Ces notations ne sont pas indispensables à un exposé de la mécanique quantique, mais permettent une écriture simplifiée relations mathématiques et sont largement utilisées dans la plupart des textes.

Les états possibles d'un système sont décrits par des fonctions Ψ , notées $|\Psi\rangle$ et appelées *kets*.

Le complexe conjugué Ψ^* de Ψ est noté $\langle\Psi|$ et est appelé *bra*. L'ensemble des kets forme un espace vectoriel¹ sur le corps des complexes, qui peut être de dimension infinie, dans lequel est défini un *produit scalaire* associant un scalaire à un couple de kets Ψ et Ψ' selon

$$\langle\Psi|\Psi'\rangle = \iiint_{\infty} \Psi^* \Psi' dv$$

Le produit scalaire est ainsi symbolisé par un *bracket (crochet en anglais)*, terme à l'origine des dénominations bra et ket. Avec cette notation, la condition de normalisation s'écrit

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$$

Si le produit scalaire de deux kets est nul, ils sont dits orthogonaux.

Dans une base orthonormée $|1\rangle, |2\rangle, \dots, |i\rangle \dots$ on a

$$|\Psi\rangle = c_1|1\rangle + c_2|2\rangle + \dots c_i|i\rangle + \dots$$

Si on multiplie chaque membre par le bra $\langle i|$:

$$\langle i|\Psi\rangle = c_1\langle i|1\rangle + c_2\langle i|2\rangle + \dots c_i\langle i|i\rangle + \dots = c_i$$

$$|\Psi\rangle = \sum_i \langle i|\Psi\rangle |i\rangle$$

¹ La définition d'un espace vectoriel est rappelée en Appendice du chapitre V.

5.2. Axiome 1 : observables

A toute grandeur physique mesurable a est associé un *opérateur linéaire*² \hat{A} appelé *observable*. Le résultat d'une mesure de a ne peut être qu'une des valeurs propres de \hat{A} , satisfaisant donc à

$$\hat{A}|\alpha\rangle = a|\alpha\rangle$$

Ces opérateurs se construisent à partir de l'expression classique de la grandeur physique en substituant les variables classiques par leur *opérateur associé* ainsi défini:

i) pour les coordonnées de position, la *multiplication* par cette coordonnée

$$x \quad \rightarrow \quad \hat{x} = x.$$

$$y \quad \rightarrow \quad \hat{y} = y.$$

$$z \quad \rightarrow \quad \hat{z} = z.$$

ii) pour les composantes de la quantité de mouvement (impulsion) $\vec{p} = m\vec{v}$:

$$p_x \quad \rightarrow \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$p_y \quad \rightarrow \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$$

$$p_z \quad \rightarrow \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

On trouve ainsi aisément l'opérateur \hat{T} associé à l'énergie cinétique T qui a pour expression classique:

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

L'opérateur associé à p_x^2 est donc :

$$\hat{p}_x^2 = \hat{p}_x(\hat{p}_x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

D'où

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

Si l'énergie potentielle V ne fait intervenir que les variables x, y, z , l'opérateur associé est une simple multiplication par V , d'où l'opérateur associé à l'énergie totale :

² On rappelle qu'un opérateur linéaire est tel que, si λ et μ sont des scalaires :

$$\hat{A}(\lambda|\alpha\rangle + \mu|\beta\rangle) = \lambda\hat{A}|\alpha\rangle + \mu\hat{A}|\beta\rangle$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x, y, z)$$

On retrouve ainsi l'équation de Schrödinger comme équation aux valeurs propres de \hat{H} .

Dans la suite, nous rencontrerons également les opérateurs associés au moment cinétique.

Cette grandeur a pour expression classique

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge m\vec{v}$$

dont la composante selon x est

$$L_x = yp_z - zp_y$$

L_y et L_z s'en déduisant par permutation circulaire. L'opérateur associé à L_x est donc :

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial y} - z \frac{\partial}{\partial z} \right).$$

On obtiendra l'opérateur associé à L^2 à partir de son expression classique

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

5.3 Principales propriétés des observables

Hermiticité

Ce sont des opérateurs *hermitiens*, ce qui se traduit par la relation, quels que soient ϕ et ψ :

$$\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \phi \rangle^*$$

Ceci a pour conséquence que leurs valeurs propres sont réelles. En effet, si α est une fonction propre normée de l'opérateur \hat{A} :

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \hat{A} | \alpha \rangle &= \langle \alpha | a | \alpha \rangle = a \langle \alpha | \alpha \rangle = a \\ &= [\langle \alpha | \hat{A} | \alpha \rangle]^* = a^* [\langle \alpha | \alpha \rangle]^* = a^* \end{aligned}$$

La valeur propre est égale à son conjugué, donc réelle.

Les fonctions propres forment une base orthonormée (ou orthonormable) de l'espace des kets.

Commutativité

Pour que deux grandeurs a et b puissent toujours être mesurées exactement simultanément, il faut que leurs opérateurs associés aient les mêmes fonctions propres :

$$\hat{A}|\varphi\rangle = a|\varphi\rangle$$

$$\hat{B}|\varphi\rangle = b|\varphi\rangle$$

Ce qui implique, en appliquant à ces relations les opérateurs B et A respectivement :

$$\hat{B}\hat{A}|\varphi\rangle = a\hat{B}|\varphi\rangle = ab|\varphi\rangle$$

$$\hat{A}\hat{B}|\varphi\rangle = b\hat{A}|\varphi\rangle = ab|\varphi\rangle$$

d'où

$$\hat{B}\hat{A}|\varphi\rangle = \hat{A}\hat{B}|\varphi\rangle$$

Comme l'ensemble des φ forme une base, cette relation est aussi vérifiée pour tout ket : les opérateurs sont *commutatifs*. A l'inverse, lorsque des opérateurs ne sont pas commutatifs, il n'est pas possible de mesurer simultanément les grandeurs correspondantes de manière exacte. Il est aisé de constater que les opérateurs associés à p_x et à x ne commutent pas, ce qui est à la base de la démonstration des *relations d'incertitude* de Heisenberg. Ces relations impliquent que pour certains couples de grandeurs a et b , la diminution de l'incertitude Δa de la mesure de a s'accompagne d'une augmentation de l'incertitude Δb sur l'autre selon la relation

$$\Delta a \cdot \Delta b \geq \hbar$$

Parmi ces couples de grandeurs, on trouve chaque composante de la position et de l'impulsion (ex. x et p_x) mais aussi l'énergie et le temps. De même, on peut vérifier que les opérateurs associés à deux des composantes de \vec{L} , L_x , L_y et L_z ne commutent pas, tandis que L^2 commute avec chacune d'entre elles. On peut donc déterminer simultanément l'une seulement des composantes d'un moment cinétique, par exemple L_z , et son module.

Cas de fonctions propres dégénérées

Si à plusieurs fonctions propres il correspond une même valeur propre, l'état correspondant est *dégénéré*. Dans ce cas, toute combinaison linéaire de ces fonctions est aussi une fonction propre correspondant à la même valeur propre. Soient $|\alpha\rangle$ et $|\alpha'\rangle$ deux fonctions propres de l'opérateur A de valeur propre a ; ceci découle directement de la linéarité des observables :

$$\hat{A}(\lambda|\alpha\rangle + \mu|\alpha'\rangle) = \lambda\hat{A}|\alpha\rangle + \mu\hat{A}|\alpha'\rangle = \lambda a|\alpha\rangle + \mu a|\alpha'\rangle = a(\lambda|\alpha\rangle + \mu|\alpha'\rangle)$$

5.4. Axiome 2 : valeurs moyennes

Lorsque le système est dans un état non propre $|\varphi\rangle$ d'une observable \hat{A} , la mesure de la grandeur ne peut donner, d'après le premier axiome, qu'une valeur propre a_i de \hat{A} , mais qu'on ne peut prévoir alors avec certitude. Le deuxième axiome indique que la moyenne $\langle a \rangle$ de ces mesures est donnée par

$$\langle a \rangle = \frac{\langle \varphi | \hat{A} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle}$$

dont le dénominateur vaut 1 si φ est normée. En supposant cette condition réalisée, et comme les fonctions propres α_i de \hat{A} forment une base

$$|\varphi\rangle = \sum_i c_i |\alpha_i\rangle$$

$$\langle a \rangle = \sum_j c_j^* \langle \alpha_j | \hat{A} \sum_i c_i |\alpha_i\rangle = |c_i|^2 a_i$$

Le carré du module de c_i donne la probabilité pour que la mesure de a donne la valeur a_i .

5.5. Axiome 3 : systèmes dépendant du temps

Un système non stationnaire, c'est-à-dire dont l'amplitude dépend du temps, est décrit par une fonction $\psi(x,y,z,t)$ solution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps :

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

6. Unités atomiques

Les notations sont grandement simplifiées par l'utilisation d'unités atomiques (u.a.)

Masse	masse de l'électron	$m = 9,1096 \cdot 10^{-31}$ kg
Charge	charge du proton	$e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ C
Longueur	rayon de Bohr	1 Bohr = $a_0 = 0,52918$ Å
Moment cinétique		$\hbar = 1,0646 \cdot 10^{-34}$ J.s
Energie	hartree	1 H = $4,3598 \cdot 10^{-18}$ J/particule = 27,212 eV = 2622,95 kJ/mol

Le hartree est l'énergie électrostatique de deux charges $+e$ distantes de a_0 .

Avec ces unités : $4\pi\epsilon_0 = 1$

Ce dernier résultat découle de la définition du hartree : 1 H vaut en SI $1/4\pi\epsilon_0 e^2/a_0$. Or e et a_0 sont égaux à une ua.

L'énergie potentielle d'un électron dans un atome d'hydrogène s'écrit alors $V = -1/r$. Quand $r = a_0$, $V = -1$ H, soit -27.212 eV (cf. figure 3).

L'opérateur associé à l'énergie cinétique d'un électron devient en u.a. :

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\Delta$$