
CHAPITRE 4

L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER



Erwin Schrödinger

4.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons introduit le concept de fonction d'onde pour décrire l'état physique d'un système donné. Nous allons maintenant chercher une méthode de détermination de cette fonction d'onde. En d'autres termes, nous cherchons une *équation d'onde* que doit satisfaire la fonction d'onde. Cette équation appelée *équation de Schrödinger* (ES) va déterminer l'évolution de la fonction d'onde dans l'espace et dans le temps. Une fois l'état du système donné à une date t_0 , c'est-à-dire la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t_0)$ connue, l'équation de Schrödinger nous permettra de déterminer l'état ou la fonction d'onde à toute autre date t .

Dans cette recherche d'une équation que doit satisfaire la fonction d'onde Ψ , nous allons être guidé par les principes suivants.

1. L'équation devra être linéaire et homogène¹ afin de vérifier le principe de superposition².
2. Les résultats obtenus en utilisant cette équation doivent être en accord avec ceux de la mécanique classique pour des systèmes macroscopiques afin de respecter le principe de correspondance de Bohr.
3. Afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle, l'évolution d'un système est entièrement déterminée par l'équation d'onde, une fois la fonction d'onde connue à un temps quelconque donné, il faut que l'équation d'onde soit de premier ordre par rapport au temps.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'établir cette équation par un raisonnement inductif dont le point de départ est l'expression de la fonction d'onde associée à une particule libre.

4.2 L'équation de Schrödinger dépendante du temps

Considérons une particule libre de masse m se déplaçant en une dimension, ayant une impulsion $\vec{p} = p_x \vec{x}$ et une énergie E toutes deux bien définies. Dans ce cas, nous avons vu aux chapitres précédents qu'on peut lui associer une onde plane monochromatique

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)} = Ae^{i(p_x x - Et)/\hbar} \quad (4.1)$$

où A est une constante. La fréquence angulaire ω étant liée à la norme k du vecteur d'onde par $\omega = \hbar k^2 / 2m$, ce qui est équivalent à l'équation classique

$$E = \frac{p_x^2}{2m}, \quad (4.2)$$

reliant la quantité de mouvement et l'énergie de la particule. Différencions (4.1) par rapport au temps, on a :

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -i \frac{E}{\hbar} \Psi(x, t). \quad (4.3)$$

Différencions ensuite $\Psi(x, t)$ deux fois par rapport à x , on a :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) = -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \Psi(x, t). \quad (4.4)$$

En tenant compte de (4.2), on voit que Ψ obéit à l'équation différentielle

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2}. \quad (4.5)$$

L'équation (4.5) est une équation aux dérivées partielles linéaire et homogène. Alors toute combinaison linéaire de solution de (4.5) est encore une solution. En particulier, le paquet d'ondes (3.15)

$$\Psi(x, t) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(p_x x - E(p_x)t)/\hbar} \Phi(p_x) dp_x \quad (4.6)$$

associé à une particule localisée se déplaçant en $1D$ est aussi solution de (4.5). En effet,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} E(p_x) e^{i(p_x x - E(p_x)t)/\hbar} \Phi(p_x) dp_x$$

1. L'équation est homogène signifie que si Ψ est solution, toute fonction proportionnelle, $\lambda\Psi$, est encore solution.

2. Selon ce principe de superposition si Ψ_1 et Ψ_2 sont solution de l'équation d'onde pour un système donné, toute combinaison linéaire $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ (où c_1 et c_2 sont des constantes) doit être également solution.

$$\begin{aligned}
&= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_x^2}{2m} e^{i(p_x x - E(p_x)t)/\hbar} \Phi(p_x) dp_x \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} .
\end{aligned} \tag{4.7}$$

L'équation (4.5) est connue sous le nom d'équation de Schrödinger dépendante du temps, pour une particule libre en une dimension.

Revenons à l'expression classique de l'énergie totale de la particule libre :

$$E = \frac{p_x^2}{2m} .$$

En représentant E par l'opérateur $E_{op} \equiv i\hbar\partial/\partial t$ et p_x par l'opérateur $p_{xop} \equiv -i\hbar\partial/\partial x$, alors l'équation (4.5) peut se mettre sous la forme

$$E_{op}\Psi(x, t) = \frac{p_{xop}^2}{2m}\Psi(x, t) . \tag{4.8}$$

Sous cette forme, on voit le lien entre l'équation de Schrödinger (ES) et l'équation classique (4.2). L'ES est donc en accord avec le principe de correspondance de Bohr. L'équation étant linéaire et homogène, elle est en accord avec le principe de superposition. Notons enfin que l'ES est une équation aux dérivées partielles d'ordre 1 par rapport au temps t . Par conséquent, si la fonction d'onde est connue à une date t_0 quelconque, elle est déterminée à toute autre date t par l'ES. L'équation de Schrödinger satisfait donc aux conditions requises formulées au début du chapitre.

La généralisation au cas de la particule libre en $3D$ est immédiate. La fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ associée à une particule libre vérifie l'équation aux dérivées partielles

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) , \tag{4.9}$$

où $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, est l'opérateur Laplacien.

L'équation (4.9) est l'ES dépendante du temps en $3D$ pour une particule libre. Comme dans le cas $1D$, cette équation est linéaire et homogène. Elle est en outre d'ordre 1 par rapport au temps. L'analogie avec la mécanique classique est la suivante : l'énergie de la particule libre $3D$ est $E = \vec{p}^2/2m$. En associant à E et $\vec{p}$ les opérateurs $E_{op} \equiv i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ et $\vec{p}_{op} \equiv -i\hbar\vec{\nabla}$ respectivement, opérateurs qui agissent sur la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$, on a :

$$E_{op}\Psi(\vec{r}, t) = \frac{\vec{p}_{op}^2}{2m}\Psi(\vec{r}, t) \quad \text{soit} \quad i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) .$$

Généralisons maintenant l'équation (4.9) au cas d'une particule soumise à une force $\vec{F}(\vec{r}, t)$. Nous supposons que la force $\vec{F}(\vec{r}, t)$ dérive d'un potentiel scalaire $V(\vec{r}, t)$,

$$\vec{F}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} V(\vec{r}, t) . \tag{4.10}$$

L'énergie totale de la particule, en mécanique classique est donc

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}, t) . \tag{4.11}$$

Comme V ne dépend explicitement ni de $\vec{p}$, ni de E , en associant à E et $\vec{p}$ les opérateurs $i\frac{\hbar\partial}{\partial t}$ et $-i\hbar\vec{\nabla}$, on a

$$E_{op}\Psi(\vec{r}, t) = \frac{\vec{p}_{op}^2}{2m}\Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t)$$

soit

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}, t)\right]\Psi(\vec{r}, t) . \quad (4.12)$$

L'équation (4.12) est la célèbre équation de Schrödinger dépendante du temps pour une particule soumise à une force dérivant d'un potentiel, proposée par E. Schrödinger en 1926.

C'est **l'équation de base de la mécanique quantique**³.

L'opérateur

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}, t) \quad (4.13)$$

qui intervient dans (4.12) est appelé opérateur Hamiltonien. L'ES peut donc se mettre sous la forme

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t) = \hat{H}\Psi(\vec{r}, t) . \quad (4.14)$$

En mécanique classique, l'énergie totale d'un système exprimé en termes de coordonnées généralisées $\vec{r}$, des moments conjugués $\vec{p}$ et du temps t est appelé Hamiltonien. Donc une particule se déplaçant dans un potentiel $V(\vec{r}, t)$ a une énergie

$$E \equiv H_{cl}(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}, t) . \quad (4.15)$$

L'ES (4.14) peut être obtenu en remplaçant E et H_{cl} dans (4.15) par les opérateurs E_{op} et $\hat{H} \equiv H_{cl}(\vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla}, t)$ agissant sur la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$.

Comme dans le cas de la particule libre, l'ES 3D dépendante du temps pour une particule se déplaçant dans un potentiel est linéaire et homogène. Par conséquent, si $\Psi_1(\vec{r}, t)$ et $\Psi_2(\vec{r}, t)$ sont des solutions, alors

$$\Psi(\vec{r}, t) = c_1\Psi_1(\vec{r}, t) + c_2\Psi_2(\vec{r}, t), \quad c_1 \text{ et } c_2 \text{ constantes complexes} \quad (4.16)$$

est aussi solution. De manière plus générale, toute superposition linéaire de solutions de (4.12) est également une solution en accord avec le principe de superposition. D'autre part l'équation (4.12) étant d'ordre 1 par rapport au temps, alors une fois la fonction d'onde est connue à une date t_0 , c'est-à-dire $\Psi(\vec{r}, t_0)$, sa valeur à tout autre instant t est déterminé en résolvant l'ES. Le problème mathématique est de pouvoir résoudre (4.12) et trouver la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ qui satisfait les conditions initiales.

3. Notons que la procédure adoptée ici pour déterminer l'équation de Schrödinger n'est pas rigoureuse. Le raisonnement que nous avons mené est plutôt inductif. En réalité l'ES est un des postulats de la mécanique quantique. Tout comme les lois de Newton ne sont pas démontrées en mécanique classique, l'ES a force de loi en mécanique quantique.

4.3 L'équation de Schrödinger stationnaire

Nous allons maintenant étudier le cas particulier où l'énergie potentielle V de la particule est indépendante du temps. Alors, l'opérateur Hamiltonien $\hat{H} = -(\hbar^2/2m)\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})$ est également indépendant du temps. Il y a conservation de l'énergie. Le système est dit conservatif. Dans ce cas, nous allons voir qu'il est possible d'extraire de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, une équation dite stationnaire qui a la forme d'une équation aux valeurs propres.

Cherchons une solution particulière à l'équation de Schrödinger sous la forme

$$\Psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})f(t) \quad (4.17)$$

où φ et f sont des fonctions qui dépendent seulement des variables $\vec{r}$ et t , respectivement. En appliquant la méthode de séparation des variables à (4.12), on a :

$$i\hbar\varphi(\vec{r})\frac{df}{dt} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\varphi(\vec{r}) + V(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \right] f(t) .$$

En divisant les deux membres de l'égalité par $\Psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})f(t)$, on trouve

$$i\hbar\frac{1}{f(t)}\frac{df}{dt} = \frac{1}{\varphi(\vec{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\varphi(\vec{r}) + V(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \right] .$$

Comme le premier membre ne dépend que de t , et le second ne dépend que de $\vec{r}$, les deux membres doivent être égaux à une même constante. Cette constante ayant la dimension d'une énergie, nous la noterons E . On obtient alors deux équations

$$i\hbar\frac{df}{dt} = Ef(t) \quad (4.18)$$

et

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\varphi(\vec{r}) + V(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \right] = E\varphi(\vec{r}) . \quad (4.19)$$

La première équation peut être intégrée facilement

$$f(t) = C \exp -iEt/\hbar \quad (4.20)$$

avec C une constante. En prenant $C = 1$, la solution particulière (4.17) s'écrit donc sous la forme

$$\Psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) \exp(-iEt/\hbar) \quad (4.21)$$

avec $\varphi(\vec{r})$ vérifiant l'équation de Schrödinger indépendante du temps (4.19).

Cette équation (4.19) est appelée l'*équation de Schrödinger stationnaire*. Elle peut se mettre sous la forme

$$\hat{H}\varphi = E\varphi \quad \text{avec} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) . \quad (4.22)$$

L'équation (4.22) apparaît sous la forme d'une équation aux valeurs propres⁴. La fonction φ est la fonction propre de l'opérateur $\hat{H}$ avec la valeur propre E . φ et E forment un couple appelé couple propre. Les états φ solutions (4.22) sont appelés des états stationnaires⁵

4. Une équation aux valeurs propres est une équation de la forme

$$A\psi_a = a\psi_a .$$

ψ_a est la valeur propre associée à la valeur propre a .

5. Ils sont appelés ainsi car ce sont des états de la particule pour les quels l'énergie est une constante (non dépendante du temps).

Solution générale de l'ES dans le cas des systèmes conservatifs

Le principe d'une résolution systématique de l'équation de Schrödinger est le suivant. On commence par résoudre l'équation aux valeurs propres (4.22), ce qui fournit un ensemble de couples propres $(E_\alpha, \varphi_\alpha(\vec{r}))$. Chacun d'entre eux permet de construire une solution particulière de (4.12) :

$$\Psi_\alpha(\vec{r}, t) = \varphi_\alpha(\vec{r}) e^{-iE_\alpha t/\hbar} . \quad (4.23)$$

Puis en vertu de la linéarité de (4.12), on écrit la solution la plus générale Ψ sous la forme d'une combinaison linéaire :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha} A_{\alpha} \varphi_{\alpha}(\vec{r}, t) e^{-iE_{\alpha} t/\hbar} , \quad (4.24)$$

où les coefficients A_{α} sont à déterminer à partir des conditions initiales.

4.4 Conservation de la probabilité

Nous avons vu au chapitre 2, que la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ a une interprétation probabiliste. Si une particule est décrite par une fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$, la probabilité de la trouver à la date t dans le volume élémentaire $d^3\vec{r} \equiv dxdydz$ autour du point $\vec{r} \equiv (x, y, z)$ est

$$d\mathcal{P} = P d^3\vec{r} \quad \text{avec} \quad P(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 . \quad (4.25)$$

Ainsi $P(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \bar{\Psi}(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t)$ est la *densité de probabilité de présence*. On a

$$\int_{\text{espace}} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = 1 . \quad (4.26)$$

traduisant le fait que la particule est quelque part dans l'espace. Nous allons montrer qu'une fois cette équation vérifiée à une date t quelconque, elle demeure vraie à tout autre instant traduisant la conservation de la densité de probabilité.

Formellement nous avons à montrer que

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\text{espace}} P(\vec{r}, t) d^3\vec{r} = 0 \quad (4.27)$$

avec $P(\vec{r}, t)$ donné par (4.25).

Considérons la probabilité de trouver la particule dans un volume fini V , c'est-à-dire

$$\int_V P(\vec{r}, t) d^3\vec{r} = \int_V |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} . \quad (4.28)$$

La variation de cette probabilité est

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V P(\vec{r}, t) d^3\vec{r} = \int_V \left[\bar{\Psi} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) + \left(\frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial t} \right) \Psi \right] d^3\vec{r} . \quad (4.29)$$

La fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ vérifie l'équation de Schrödinger (4.12); son complexe conjugué vérifie :

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\Psi}(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right] \bar{\Psi}(\vec{r}, t) \quad (4.30)$$

où nous avons considéré que $V(\vec{r}, t)$ est une fonction réelle. On a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_V P(\vec{r}, t) d^3\vec{r} &= \frac{i\hbar}{2m} \int_V [\bar{\Psi}(\nabla^2\Psi) - (\nabla^2\bar{\Psi})\Psi] d^3\vec{r} \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int_V \vec{\nabla} [\bar{\Psi}(\vec{\nabla}\Psi) - (\vec{\nabla}\bar{\Psi})\Psi] d^3\vec{r} \\ &= - \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J} d^3\vec{r} \end{aligned} \quad (4.31)$$

où nous avons introduit le vecteur $\vec{J}$ défini par

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} [\bar{\Psi}(\vec{\nabla}\Psi) - (\vec{\nabla}\bar{\Psi})\Psi] \quad (4.32)$$

dont la signification physique sera discutée dans la suite. Selon le théorème de Green Ostrogradsky, l'équation (4.31) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V P(\vec{r}, t) d^3\vec{r} = - \int_S \vec{J} \cdot d\vec{S} \quad (4.33)$$

avec S la surface limitant le volume V . Les relations ci-dessus sont valables pour tout volume V . Afin de démontrer (4.27), nous tendons V vers l'infini. Alors la surface S tend aussi vers l'infini. Comme la fonction Ψ est de carré intégrable, elle s'annule vers l'infini et donc le vecteur $\vec{J}$ dans (4.31) est nul. Il en résulte que la variation par rapport au temps de la densité de probabilité est nulle. *CQFD*

Courant de densité de probabilité

Comme la variation de la probabilité de trouver la particule dans un volume V est égale au flux du vecteur $\vec{J}$ à travers la surface S limitant le volume V , le vecteur $\vec{J}$ peut être interprété comme un courant de densité de probabilité. L'équation

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) = 0 \quad (4.34)$$

qui dérive de (4.31) est analogue à l'équation de continuité exprimant la conservation de la charge électrique : $\text{div } \vec{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}$ (voir cours d'électromagnétisme).

Notons que, comme $(\hbar/im)\vec{\nabla}$ est l'opérateur représentant la quantité $\vec{p}/m$ (c'est-à-dire, la vitesse $\vec{v}$ de la particule), on voit que $\vec{J}$ correspond au produit de la vitesse avec la densité de probabilité. Il est donc raisonnable d'interpréter $\vec{J}$ comme un courant de densité de probabilité.

Hermiticité de l'opérateur Hamiltonien

La relation (4.27) exprimant la conservation de la densité de probabilité peut être exprimée en termes de l'opérateur Hamiltonien $\hat{H}$. En effet, en utilisant la forme (4.14) de l'équation de Schrödinger, et son conjugué complexe

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\Psi}(\vec{r}, t) = \hat{H} \bar{\Psi}(\vec{r}, t) \quad (4.35)$$

nous pouvons écrire le membre gauche de (4.27) comme suit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\text{espace}} P(\vec{r}, t) d^3\vec{r} = \frac{\partial}{\partial t} \int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r}$$

$$\begin{aligned}
&= \left[\bar{\Psi} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) + \left(\frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial t} \right) \Psi \right] d^3 \vec{r} \\
&= (i\hbar)^{-1} \int [\bar{\Psi}(\hat{H}\Psi) - (\hat{H}\bar{\Psi})\Psi] d^3 \vec{r} .
\end{aligned} \tag{4.36}$$

La relation (4.27) devient

$$\int_{\text{espace}} \bar{\Psi}(\hat{H}\Psi) d^3 \vec{r} = \int_{\text{espace}} (\hat{H}\bar{\Psi})\Psi d^3 \vec{r} . \tag{4.37}$$

Cette condition doit être vérifiée pour toute fonction d'onde de carré intégrable, et ainsi impose une contrainte sur l'opérateur Hamiltonien $\hat{H}$. Les opérateurs qui vérifient la condition (4.37) pour toute fonction appartenant à l'espace des fonctions de carré intégrable où ils agissent, sont appelés des *opérateurs Hermitiques*. Nous avons donc montré que la condition de la conservation de la densité de probabilité impose à l'opérateur Hamiltonien d'être Hermitique. On montre que l'opérateur Hamiltonien (4.13) associé à une particule dans un potentiel réel $V(\vec{r}, t)$ est Hermitique.

4.5 Représentation d'une grandeur physique

Les règles de correspondance $\vec{p} \longrightarrow -i\hbar \vec{\nabla}$, $E \longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ montrent qu'en mécanique quantique, toute grandeur physique doit être représentée par un opérateur agissant sur la fonction d'onde Ψ . Ainsi à la variable position x correspond l'opérateur "multiplier par x ", à l'Hamiltonien $\hat{H} = p^2/2m + E_p$, correspond l'opérateur $\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + E_p$, etc ...

Comme $\bar{\Psi}\Psi d^3 \vec{r}$ a la signification d'une probabilité, on définit la valeur moyenne d'une grandeur physique A dans l'état Ψ normé par la quantité :

$$\langle A \rangle_{\Psi} = \int_{\text{espace}} \bar{\Psi} \hat{A} \Psi d^3 \vec{r} ,$$

$\hat{A}$ étant l'opérateur représentant la grandeur physique considérée A .

Dans le cas particulier où Ψ est une fonction propre de l'opérateur $\hat{A}$, on obtient, puisque $\hat{A}\Psi = a\Psi$ (a étant la valeur propre)

$$\langle A \rangle \equiv \int_{\text{espace}} \bar{\Psi} a \Psi d^3 \vec{r} = a .$$

Ainsi, lorsque Ψ est fonction propre d'un opérateur représentant une grandeur physique, la valeur moyenne de cette grandeur s'identifie à la valeur propre de cet opérateur. C'est le cas pour l'énergie dans les états stationnaires :

$$\langle E \rangle = \int \bar{\Psi} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi d^3 \vec{r} = \int_{\text{espace}} \bar{\Psi} E \Psi d^3 \vec{r} = E$$