

# Physique quantique

ENSTA 2010-2011

Daide Boschetto et Jérôme Perez

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction par l'expérience</b>	<b>5</b>
1.1	La crise de la physique classique et le début d'une nouvelle physique .	5
1.2	La radiation de corps noir . . . . .	6
1.3	L'effet photoélectrique . . . . .	10
1.4	Les fentes de Young . . . . .	11
1.5	Ce que nous avons compris . . . . .	14
1.6	Le chemin de la physique quantique . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Formulation analytique de la mécanique classique</b>	<b>16</b>
2.1	Formalisme lagrangien . . . . .	16
2.1.1	Une remarque pas si naïve que cela... . . . . .	16
2.1.2	Du beurre dans les épinards... . . . . .	17
2.2	Formalisme hamiltonien . . . . .	20
2.3	Crochets de Poisson . . . . .	23
2.3.1	Pourquoi faire simple quand on peut faire compliqué? . . . . .	23
2.3.2	Pourquoi faire compliqué quand on peut faire simple? . . . . .	25
2.4	La fin du déterminisme? . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Fondements de la mécanique quantique.</b>	<b>30</b>
3.1	Postulats de la mécanique quantique . . . . .	30
3.1.1	Espace des états de la mécanique quantique . . . . .	30
3.1.2	Grandeurs physiques . . . . .	33
3.1.2.1	Valeurs propres, états propres . . . . .	33
3.1.2.2	Opérateur associé à une grandeur physique . . . . .	35
3.1.3	Évolution temporelle . . . . .	37
3.1.3.1	Quel est l'adjoint de $\hat{H}$ ? . . . . .	38
3.1.3.2	Une nouvelle équation? . . . . .	39
3.1.4	Représentation spatiale . . . . .	40
3.2	Formulation de Dirac de la mécanique quantique . . . . .	44
3.2.1	Définitions, propriétés . . . . .	44
3.2.2	Relation de fermeture et applications . . . . .	46
3.2.3	Opérateurs . . . . .	47
3.2.4	Observables . . . . .	48

3.2.4.1	Spectre discret . . . . .	48
3.2.4.2	Spectre continu . . . . .	50
3.2.5	Fonction d'onde . . . . .	51
3.2.5.1	Représentation $q$ . . . . .	52
3.2.5.2	Représentation $p$ . . . . .	53
3.2.6	Commutation, compatibilité et indétermination. . . . .	54
3.2.7	Évolution temporelle des observables . . . . .	57
3.2.7.1	L'opérateur $\hat{H}$ dépend du temps . . . . .	57
3.2.7.2	L'opérateur $\hat{H}$ est indépendant du temps . . . . .	57
<b>4</b>	<b>L'équation de Schrödinger : exemples</b>	<b>61</b>
4.1	Cas de la particule à une dimension . . . . .	61
4.2	Potentiel stationnaire . . . . .	62
4.3	Cas où le potentiel est constant . . . . .	62
4.4	Conditions aux limites aux discontinuités du potentiel . . . . .	63
4.5	Barrière de potentiel en marche d'escalier . . . . .	64
4.5.1	Définition . . . . .	64
4.5.2	Énergie supérieure au potentiel de la barrière . . . . .	64
4.5.3	Énergie inférieure au potentiel de la barrière . . . . .	66
4.5.4	Barrière de potentiel en créneau . . . . .	67
4.5.5	Conséquence : l'effet tunnel . . . . .	68
4.5.6	Barrières périodiques . . . . .	68
4.6	Puits carré . . . . .	69
4.6.1	Puits carré fini . . . . .	69
4.6.1.1	Opérateur parité . . . . .	70
4.6.1.2	Symétrie des solutions . . . . .	70
4.6.1.3	Fonctions paires . . . . .	70
4.6.1.4	Fonctions impaires . . . . .	70
4.6.2	Puits infini . . . . .	71
4.7	Hamiltonien séparable . . . . .	73
4.8	<i>Appendice</i> . . . . .	74
4.9	Vitesse de groupe . . . . .	74
4.10	Courant de probabilité . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Oscillateur harmonique</b>	<b>77</b>
5.1	En mécanique newtonienne . . . . .	77
5.2	En mécanique quantique . . . . .	78
5.2.1	Introduction . . . . .	79
5.2.2	Opérateurs $\hat{a}^\dagger$ et $\hat{a}$ . . . . .	79
5.2.3	Valeurs propres et vecteurs propres de $\hat{a}, \hat{a}^\dagger$ . . . . .	81
5.2.3.1	Théorème . . . . .	81
5.2.3.2	Conséquence pour les valeurs propres . . . . .	81
5.2.3.3	Calcul de $\hat{a}  n\rangle$ et $\hat{a}^\dagger  n\rangle$ . . . . .	82

5.2.4	Kets propres . . . . .	83
5.2.5	Conclusion . . . . .	85
<b>6</b>	<b>Le moment cinétique</b>	<b>87</b>
6.1	Introduction . . . . .	87
6.2	Moment cinétique $\hat{\mathbf{J}}$ : définition . . . . .	87
6.3	Valeurs propres et vecteurs propres de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ . . . . .	89
6.3.1	Définitions . . . . .	89
6.3.2	Relations entre $j$ et $m$ . . . . .	89
6.3.3	Construction des vecteurs propres de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ . . . . .	90
6.3.4	Détermination des valeurs possibles de $m$ et $j$ . . . . .	91
6.4	Moment orbital . . . . .	92
6.4.1	Moment orbital en mécanique quantique . . . . .	92
6.4.2	Valeurs propres de $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ . . . . .	93
6.4.3	Fonctions propres de $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ . . . . .	94
6.4.3.1	Cas où $\ell = 0$ d'où $m = 0$ . . . . .	94
6.4.3.2	Cas où $\ell = 1$ d'où $-1 \leq m \leq 1$ . . . . .	95
6.5	Cas où $j = 1/2$ : le spin de l'électron . . . . .	95
6.5.1	L'expérience de Stern et Gerlach . . . . .	95
6.5.2	L'aspect théorique . . . . .	96
6.5.3	Autres spins . . . . .	98
6.6	Addition des moments cinétiques . . . . .	98
6.6.1	Cas général . . . . .	98
6.6.2	Addition de deux spins $1/2$ . . . . .	98
6.7	<i>Appendice : couplage spin-orbite</i> . . . . .	99
6.7.1	<i>Idee générale</i> . . . . .	99
6.7.2	<i>Description précise</i> . . . . .	100
6.8	<i>Appendice : addition des moments cinétiques</i> . . . . .	101
6.8.1	<i>Définition du problème</i> . . . . .	101
6.8.2	<i>Kets propres</i> . . . . .	101
6.8.3	<i>Addition de deux spins <math>1/2</math></i> . . . . .	103
<b>7</b>	<b>L'atome d'hydrogène</b>	<b>106</b>
7.1	Introduction . . . . .	106
7.2	Inégalité d'Heisenberg et stabilité . . . . .	107
7.3	Mouvement dans un potentiel central . . . . .	108
7.4	Cas du potentiel de Coulomb . . . . .	109
7.5	Hamiltoniens "quantiques" . . . . .	112
7.6	Application : tableau de Mendeleïev . . . . .	113
7.6.1	Atomes à $Z$ électrons . . . . .	113
7.6.1.1	L'hamiltonien électrostatique . . . . .	113
7.6.1.2	L'approximation du champ central . . . . .	113
7.7	Hybridales $sp^2$ . . . . .	114

# Avant propos

Ce cours est une initiation à la physique quantique; vous y serez confrontés tout au long de votre vie d'ingénieur ou de chercheur. Maîtriser cette « nouvelle physique » est une nécessité pour quiconque souhaite manipuler et contrôler les entités à la base des avancées technologiques récentes. En effet, ces entités ne peuvent s'expliquer que dans le cadre de la physique quantique. L'effet laser, qui permet aujourd'hui de nombreuses applications tant au niveau technologique que médical est un premier exemple. Un deuxième exemple est la miniaturisation des transistors, qui est à la base de toute l'électronique moderne et qui nécessite la manipulation d'atomes et d'électrons suivant les lois de la physique quantique. L'on trouve beaucoup d'autres exemples en chimie, biologie et médecine. De manière générale, il est possible d'affirmer que la physique quantique entre jeu chaque fois que l'on désire étudier quelque chose à l'échelle atomique ou subatomique.

Mais qu'est-ce que la physique quantique ?

# Chapitre 1

## Introduction par l'expérience

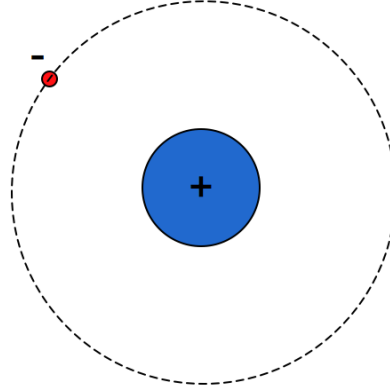
### 1.1 La crise de la physique classique et le début d'une nouvelle physique

Le but de ce chapitre est que vous soyez surpris, comme l'a été la communauté scientifique face à plusieurs résultats expérimentaux au début du siècle dernier. Une grande partie des concepts fondamentaux que l'on croyait acquis comme une valeur sûre en physique se dissout face à l'évidente impossibilité de son utilisation pour la description du monde à l'échelle atomique. Le bouleversement intellectuel généré par ces remarques forçat les scientifiques à « penser autrement », le résultat fût la conception de l'une des plus belle avancées de l'esprit humain, la physique quantique. La physique quantique eut des conséquences philosophiques sans précédents au niveau du regard des Hommes sur la nature, l'art et de nombreuses disciplines. Mais commençons depuis le début !

Vers la fin des années 1800, la physique expérimentale et la physique théorique s'accordaient sur l'ensemble des phénomènes étudiés : l'optique, l'électromagnétisme et la thermodynamique. En mécanique, prenant en compte à la fois les forces et les conditions initiales telles que la vitesse et la position, les équations de Newton permettaient d'établir de façon unique la trajectoire d'un objet. Dans ce cadre de parfaite syntonie entre l'approche théorique et l'approche expérimentale, l'on croyait pouvoir expliquer toute la physique à l'échelle macroscopique et microscopique. Cette apparente harmonie fut rompue au début du siècle dernier par certaines expériences, qui visiblement ne pouvaient expliquer, même de façon qualitative, les résultats des nouvelles mesures. Deux expériences clés furent à la base du développement d'une physique nouvelle : la radiation du corps noir et l'effet photoélectrique. Ces deux expériences tout d'abord puis, de nombreuses autres par la suite, dénoncèrent l'insuffisance du raisonnement newtonien. La brèche étant ouverte, nous détaillerons alors trois expériences clés, qui seront la base expérimentale pour la construction d'une nouvelle théorie.

Mais ce n'est pas tout. Un des problèmes fondamentaux de la physique du début

du siècle dernier concernait l'instabilité de l'atome. Le modèle d'atome accepté était le modèle planétaire, qui considérait le noyau au centre, avec l'un ou les électrons qui orbitent autour. Cependant, cette approche révèle plusieurs problèmes conceptuels. Prenons par l'exemple l'atome d'hydrogène, représenté sur la figure 1.1.



**Fig. 1.1** – Modèle planétaire pour l'atome d'hydrogène.

En considérant un atome d'hydrogène dans le référentiel du noyau et en notant  $p$  l'impulsion de l'électron, l'énergie de ce système en unités *cgs* s'écrit

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{m}$$

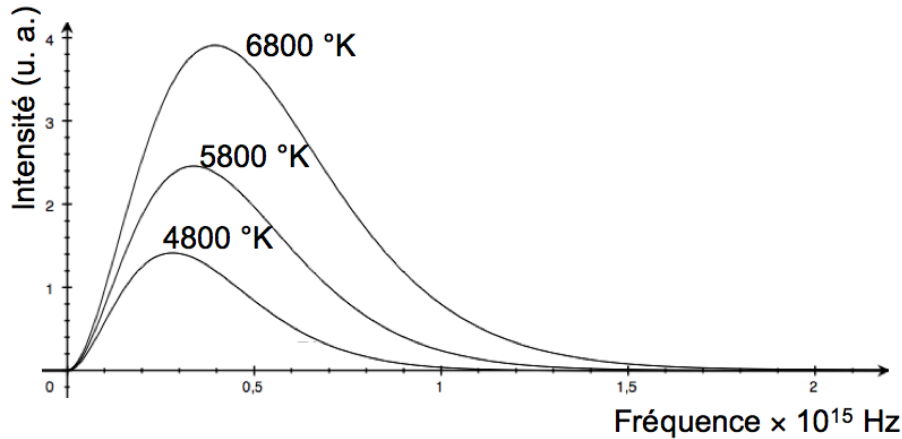
Le minimum de l'énergie de ce système correspondrait à  $p = 0$  et  $r = 0$ , qui impliquerait  $E \rightarrow -\infty$ . Donc, l'atome d'hydrogène serait instable, ce qui est contre la réalité expérimentale. De plus, pour être en accord avec les équations de Maxwell, une particule chargée qui gravite autour du noyau devrait émettre une radiation électromagnétique, ce qui n'est observé en aucun cas. Il paraissait donc clair que les outils fournis par la physique classique n'étaient pas en mesure de justifier la réalité physique à l'échelle atomique.

Il fallait « repenser » le monde autrement.

## 1.2 La radiation de corps noir

On appelle corps noir, un corps qui absorbe complètement la lumière incidente, aucune lumière n'en est réfléchiée ou transmise. En revanche, il émet une radiation dont le spectre dépend de la température du corps. D'un point de vue expérimental, on peut le voir comme une cavité avec des parois intérieures complètement réfléchissantes. Le spectre d'émission du corps noir, c'est-à-dire l'intensité de la radiation émise en fonction de la longueur d'onde, dépend de la température du corps noir. En utilisant le second principe de la thermodynamique, Kirchhoff démontra que la

distribution d'énergie en fréquence<sup>1</sup> est une fonction universelle  $u(\nu, T)$ , qui ne dépend ni de la forme, ni du matériau composant le corps noir. Les expériences au début du siècle dernier ont montré que le spectre d'un corps noir est celui représenté sur figure 1.2.



**Fig. 1.2** – Mesure du spectre d'émission du corps noir.

On remarque que la courbe atteint un maximum, qui change en fonction de la température. Comment peut-on expliquer ce résultat ? Qualitativement nous savons de la physique classique que la quantité  $u(\nu, T)$  est le produit du nombre de degrés de liberté du système par unité de fréquence multiplié par l'énergie moyenne par degré de liberté. Soit

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \times \bar{E}$$

La question restait entière, comment calculer  $\bar{E}$  ? En 1900, Lord Rayleigh propose une description issue de la physique statistique classique développée par Boltzmann

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{+\infty} E e^{-E/kT} dE}{\int_0^{+\infty} e^{-E/kT} dE}$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann. Le calcul de ces deux intégrales est très simple, il donne :

$$\bar{E} = kT$$

En injectant ce résultat dans l'expression de  $u(\nu, T)$  il vient alors

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT$$

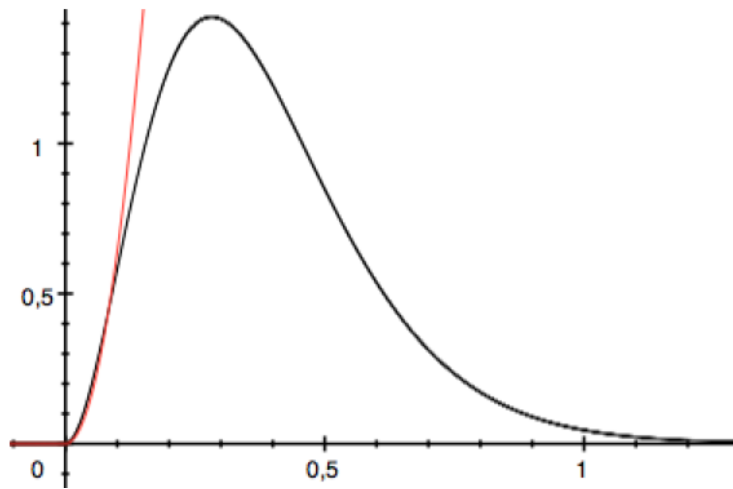
<sup>1</sup>On parle aussi de densité spectrale d'énergie



L'énergie totale  $E_t$  émise par le corps noir, obtenue en sommant les valeurs de  $u(\nu, T)$  pour toutes les fréquences possibles, est alors donnée par

$$E_t = \int_0^{+\infty} u(\nu, T) d\nu = \int_0^{+\infty} \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu \longrightarrow +\infty$$

ce qui est évidemment impossible. De plus, la comparaison entre théorie et expérience, que l'on peut visualiser sur la figure 1.3, montre clairement que cette expression est en accord avec l'expérience uniquement pour les basses fréquences. La logique classique est encore une fois mise en défaut.



**Fig. 1.3** – Comparaison entre le modèle de Rayleigh (en rouge) et la mesure du spectre d'émission du corps noir.

L'expression de l'énergie moyenne semble raisonnable, mais cache en fait une hypothèse importante. En faisant une intégration, nous supposons implicitement que l'échange d'énergie est continu.

Qu'advierait-il de ce calcul, si les échanges d'énergie devaient se faire de façon discrète ? C'est justement l'hypothèse hardie que fit Max Planck en 1900 : l'échange d'énergie entre les parois de la cavité et la radiation électromagnétique ne peut se faire seulement par une quantité discrète. Il introduit ainsi le concept de « quantum » d'énergie  $\epsilon = h\nu$ , hypothèse géniale qui changeât à jamais la physique moderne...

Max Planck justifia ce concept en faisant l'hypothèse que la matière se comporte comme un ensemble d'oscillateurs parfaits, et que l'énergie émise ou absorbée par un oscillateur de fréquence  $\nu$  est, à un instant donné, égale à un multiple entier d'un « quantum »  $h\nu$ . La conséquence technique de cette hypothèse est de passer d'une intégrale à une somme discrète. Avec cette nouvelle hypothèse l'énergie ne peut prendre que les valeurs  $E = n\epsilon = nh\nu$  avec  $n \in \mathbb{N}$ . L'énergie moyenne s'écrit alors :

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{+\infty} n\epsilon e^{-n\epsilon/kT}}{\sum_{n=0}^{+\infty} e^{-n\epsilon/kT}}$$

Attendu que

$$\text{si } |r| < 1 \text{ alors } \sum_{n=0}^{+\infty} ar^n = \frac{a}{1-r}$$

on obtiens facilement

$$\bar{E} = \frac{h\nu e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} (1 - e^{-h\nu/kT})} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Ainsi, la densité spectrale d'énergie s'écrit

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \times \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Le seul paramètre d'ajustement est la constante  $h$ , qui a les dimensions d'une action, c'est-à-dire le produit d'une énergie par un temps. En prenant  $h = 6.6261 \cdot 10^{-34}$  J.s, on obtient un accord parfait entre les courbes théorique et expérimentale. La constante  $h$  est une constante universelle, appelée constante de Planck. Nous pouvons aussi écrire le paquet d'énergie fondamentale en utilisant la pulsation  $\omega$

$$\epsilon = h\nu = \frac{h}{2\pi} 2\pi\nu = \frac{h}{2\pi} \omega = \hbar\omega$$

où l'on a défini la constante de Planck réduite  $\hbar$  par

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \simeq 1.0546 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

Ces expressions sont la base de la théorie que nous allons construire dans les prochains chapitres. Il est alors indispensable de les retenir. La conclusion de cette analyse est donc que l'échange entre matière et lumière s'effectue de façon discrète, par des paquets d'énergie. Cela créa la première rupture avec la physique classique. En physique classique, les échanges d'énergie se font de façon continue. En « physique quantique », les échanges d'énergie se font de façon discrète, par paquets d'énergie.

Mais quelle est la réalité des choses? La physique quantique, évidemment. On peut voir les échanges d'énergie en physique classique comme l'approximation continue de la réalité sous jacente, dans laquelle les échanges se font de façon discrète par des paquets d'énergie.

## 1.3 L'effet photoélectrique

Il était connu depuis le XIX<sup>e</sup> siècle qu'un métal, soumis à une lumière incidente de fréquence  $\nu$ , peut éjecter des électrons. C'est « l'effet photoélectrique ». Le fait étonnant de l'expérience est que les électrons sont éjectés seulement à partir d'une fréquence seuil  $\nu_0$ . En outre on avait remarqué que le seul paramètre important de cette expérience est la fréquence de l'onde incidente, autrement dit sa couleur, et non pas son intensité. Expérimentalement, on remarque que :

1. Ce phénomène n'a lieu que lorsque la fréquence de la lumière incidente est supérieure à une fréquence seuil  $\nu_0$ .
2. Quand la lumière de fréquence  $\nu > \nu_0$  irradie la surface d'un métal, il y a un courant instantané même pour de très faibles intensités lumineuses.
3. Quand  $\nu > \nu_0$ , le courant croît proportionnellement à l'intensité lumineuse.
4. Chaque métal possède sa propre fréquence de seuil  $\nu_0$ , qui peut être différente d'un métal à l'autre.

Dans le cadre de la physique classique, en regardant la lumière comme une onde, il est impossible d'expliquer ces résultats expérimentaux. Dans le formalisme ondulatoire, l'amplitude de l'onde est le seul paramètre qui peut entrer en jeu dans les échanges d'énergie. Aussi l'effet photo-électrique resta longtemps inexpliqué.

Ce n'est qu'en 1905, qu'Albert Einstein donna l'idée géniale qui permettra une explication très simple de l'effet photoélectrique : la lumière est composée de particules de masse  $m = 0$ , possédant chacune une énergie  $\epsilon$  et une impulsion  $p$  données par les relations

$$\epsilon = h\nu = \hbar\omega \quad \text{et} \quad p = h/\lambda = \hbar k$$

Autrement dit, la lumière est formée par des paquets d'énergie, des quanta de rayonnement, et doit être vue comme un flux de particules de masse  $m = 0$ , et non pas comme une onde. En 1926, Lewis appellera « photon » ce quantum de rayonnement. Dans ce nouveau cadre, il est très simple d'expliquer l'effet photoélectrique.

Considérons un électron qui lié à la surface du métal avec une énergie de liaison  $E_L$ . Cet électron sera éjecté de la surface seulement si l'énergie  $\epsilon$  du photon est supérieure à l'énergie de liaison, c'est-à-dire, seulement si

$$\epsilon > E_L \Rightarrow \nu \geq \frac{E_L}{h}$$

La relation  $\nu_0 = \frac{E_L}{h}$  définit donc la fréquence de seuil caractéristique de l'effet photoélectrique. Naturellement, si  $\epsilon > E_L$ , les électrons émis auront une énergie  $E = \epsilon - E_L$ . Chaque photon d'énergie suffisante correspond un électron éjecté. L'intensité lumineuse s'interprète comme le nombre de photons incidents. Ainsi, le processus d'éjection et donc le courant qui en résulte sont bien en relation linéaire avec l'intensité lumineuse. L'effet photoélectrique aura lieu même pour de très faibles

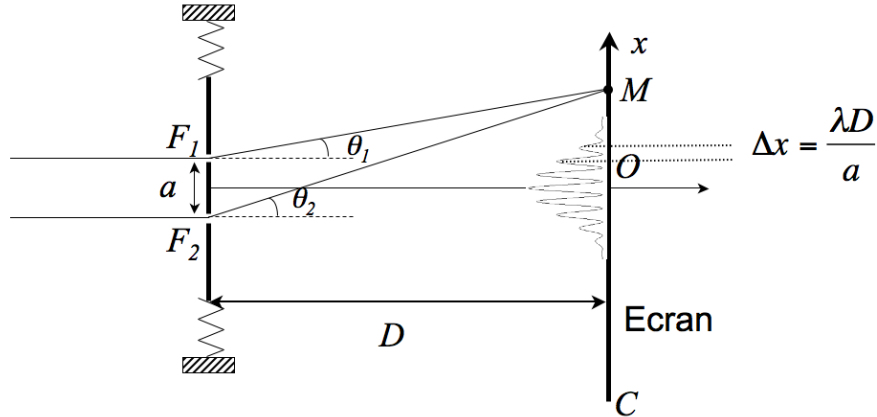


Fig. 1.4 – Les fentes de Young.

intensités lumineuses. L'énergie de liaison des électrons à la surface du métal varie d'un métal à l'autre, et l'on peut vérifier expérimentalement la relation  $\nu_0 = \frac{E_L}{h}$ .

Il faut donc regarder la lumière non plus comme une onde, mais comme un flux de particule. Encore une fois, le raisonnement classique est mis en défaut.

## 1.4 Les fentes de Young

L'effet photoélectrique nous a clairement montré que la lumière est composée par des particules. Par contre, nous connaissons bien les effets d'interférence de la lumière qui, en revanche, sont bien expliqués par son aspect ondulatoire. Plusieurs questions évidentes se posent alors :

- Faut-il donc regarder la lumière comme une onde ou bien comme une particule ?
- Si la lumière peut être vue comme un flux de particules de masse nulle, est-ce qu'une particule de masse finie peut être vue comme une onde ?

Pour essayer de répondre à ces questions, étudions l'expérience des fentes de Young, présentée sur la figure 1.4.

Supposons que nous disposions d'une source lumineuse qui éclaire un écran sur laquelle deux fentes, \$F\_1\$ et \$F\_2\$, ont été créées. Ces deux fentes sont séparées d'une distance \$a\$, l'image formée par ces deux fentes se projette sur un autre écran situé à une distance \$D\$ du premier. Il est bien connu que si la lumière incidente peut être caractérisée par une longueur d'onde \$\lambda\$ des franges d'interférences apparaissent sur le dernier écran, la distance interfrange \$i\$ étant donnée par la relation

$$i = \frac{\lambda D}{a}$$

Donc, pour résoudre les fringes d'interférences sur l'écran, la résolution spatiale doit être supérieure à  $i$ . Ce résultat est issu d'une description purement ondulatoire, dans laquelle il est explicitement fait référence à la longueur d'onde. Dans cette description la figure d'interférence s'explique en superposant les deux ondes issues de chacune des fentes

$$I_C = |A_C|^2 = |A_1 + A_2|^2$$

où  $A_1$  et  $A_2$  sont les amplitudes des champs issus respectivement des fentes F1 et F2.

Imaginons maintenant une autre expérience dans laquelle on remplace la source de lumière par une source de particules de masse finie, par exemple des électrons ou des atomes.

Y aura-t-il toujours des franges d'interférence ? La réponse est oui, s'il y a beaucoup de particules. Autrement dit, si on fait l'expérience avec quelques particules seulement, leur distribution sur le dernier écran sera aléatoire. Puis, au fur et à mesure que nous augmentons le nombre de particules, on constate la formation des franges d'interférence. Des particules de masse finie peuvent donc se comporter comme une onde.

Poursuivant l'analogie, si une particule se comporte comme une onde, nous pouvons lui associer une longueur d'onde, en utilisant les mêmes relations que pour les photons

$$\epsilon = h\nu = \hbar\omega \quad \text{et} \quad p = h/\lambda = \hbar k$$

Ce fût Louis de Broglie qui le premier, proposa d'associer à une particule de masse  $m$  et d'impulsions  $p$ , la longueur d'onde

$$\lambda = h/p$$

qui est justement connue comme longueur d'onde de de Broglie.

Remarquablement, en associant à une particule de masse  $m$  d'énergie  $E$  la longueur d'onde de de Broglie, on peut décrire par le formalisme ondulatoire toutes les expériences de diffractions par des particules de masse finie. Tout se passe comme si lumière et particules matérielles se comportent à la fois comme onde et comme particule. Une analyse plus critique des images enregistrées sur l'écran de détection nous suggère que la formation des franges est de nature purement probabiliste. Il faut « répéter » l'expérience beaucoup de fois, afin de voir apparaître les franges d'interférence. En ce qui concerne les photons, il faut se rappeler qu'une lampe émet environ  $10^{19}$  photons par seconde. Il n'est donc pas étonnant de voir apparaître des interférences très nettes lors d'une expérience de fentes de Young.

Les franges d'interférences étant de nature probabiliste, il est naturel d'associer à la position d'impact de la particule sur l'écran un écart à la moyenne, qu'on peut

appeler *incertitude* et qu'on indiquera par  $\Delta x$ . Pour observer les franges d'interférences, il faut que  $\Delta x$  soit inférieur à l'interfrange. L'incertitude spatiale maximale sur la position de l'impact de la particule sur l'écran doit être égale à

$$\Delta x = \frac{\lambda D}{a}$$

Imaginons maintenant que nous voulions savoir par quelle fente passe la particule, électron ou photon, lors de notre expérience d'interférence. Imaginons par exemple qu'un dispositif expérimental nous permette de mesurer la composante verticale de l'impulsion de la particule. Si la particule passe par la fente F1, alors

$$p_1 = -\frac{h}{\lambda} \sin\theta_1$$

réciroquement, si la particule franchit F2, alors

$$p_2 = -\frac{h}{\lambda} \sin\theta_2$$

Pour savoir si la particule est passée dans F1 ou F2, l'incertitude de la composante verticale du moment  $\Delta p$  doit rester inférieure à la différence  $|p_2 - p_1|$ , donc  $\Delta p \ll |p_2 - p_1|$ .

Si la distance  $D$  est très grande devant l'écart  $a$  entre les fentes ( $D/a \gg 1$ ), on peut écrire

$$\sin\theta_1 \simeq \theta_1 \simeq \frac{x - a/2}{D}$$

et

$$\sin\theta_2 \simeq \theta_2 \simeq \frac{x + a/2}{D}$$

ainsi, dans cette approximation

$$\Delta p \ll |p_2 - p_1| \simeq \frac{h}{\lambda} |\sin\theta_1 - \sin\theta_2| \simeq \frac{h}{\lambda} |\theta_1 - \theta_2| \simeq \frac{ha}{\lambda D} = \frac{h}{\Delta x}$$

ce qui implique

$$\Delta p \ll |p_2 - p_1| \simeq \frac{h}{\Delta x}$$

Nous ne pouvons donc pas réduire  $\Delta p$  sans augmenter  $\Delta x$ . Par contre, si nous augmentons l'incertitude en  $x$ , nous ne pouvons plus détecter les franges. Il en suit que pour améliorer la résolution en impulsion, il faut détériorer la résolution spatiale. En conclusion, si l'on souhaite savoir par quelle fente la particule est passée on ne pourra plus détecter les franges, et réciproquement, si l'on détecte les franges, on ne peut pas savoir par où est passée la particule ! Insistons bien sur le fait que cette

*incertitude* est liée à la physique du phénomène et non à une instrumentation qui donnerait une valeur incertaine.

D'une manière générale, on peut montrer que

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{2}$$

qui est connue sous le nom de principe d'indétermination de Heisenberg. Ce principe nous dit que nous ne pouvons pas mesurer avec une précision arbitraire la position et l'impulsion de la particule.

Mais il y a mieux !

Ce principe implique deux conséquences majeures :

- Aucune particule ne peut être à l'arrêt, en effet, on pourrait alors déterminer avec une précision arbitraire son impulsion et son amplitude, ce qui est impossible !
- Nous ne pouvons plus définir la trajectoire d'une particule, comme nous l'a montré l'expérience des fentes de Young. Ici, ce sont tous les fondements de la mécanique classique s'effondrent et la mécanique newtonienne ne peut plus être utilisée.

Une remarque importante concerne le concept de mesure en lui-même. Si une mesure de la position détruit la connaissance sur l'impulsion et vice-versa, cela implique que le processus de mesure interagit et modifie le système mesuré. Nous verrons dans les prochains chapitres que cette remarque sera la pierre angulaire de la nouvelle physique.

## 1.5 Ce que nous avons compris

L'ensemble des expériences montrées dans les paragraphes précédents nous a permis de comprendre beaucoup de choses, que nous pouvons énumérer ci-dessous :

1. L'échange entre matière et rayonnement s'effectue de façon discrète par des paquets d'énergie  $\epsilon = h\nu$ .
2. Le rayonnement, ou lumière, est constitué par des particules qui ont une énergie  $\epsilon = h\nu$  et une impulsion  $p = h/\lambda$ .
3. Les particules de masse  $m$  ont aussi un comportement ondulatoire, la longueur d'onde associée à ce comportement est appelée longueur d'onde de de Broglie, elle est donnée par la relation  $\lambda = h/p$ .
4. Les incertitudes de la mesure de position et d'impulsion sont reliées par la relation  $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{2}$
5. On ne peut pas définir la trajectoire d'une particule, mais seulement une probabilité de présence.
6. Le processus de mesure interagit et modifie le système mesuré.

Le cadre théorique de la physique classique ne permet pas d'expliquer, même qualitativement, l'ensemble de ces concepts. Nous avons besoin d'un nouveau cadre théorique pour les expliquer.

Nous avons besoin d'une théorie nouvelle. C'est la naissance de la Physique Quantique.

## 1.6 Le chemin de la physique quantique

La naissance de la physique quantique est due au besoin de donner un cadre théorique qui permette d'expliquer les expériences existantes mais aussi de prévoir les résultats d'autres expériences. L'évolution vers la construction de cette « infrastructure intellectuelle » a nécessité un travail de large portée à la fois en physique et en mathématique. En physique quantique, le concept de trajectoire est substitué par le concept d'état quantique, qui sera décrit par la fonction d'onde. La fonction d'onde contiendra toutes les informations sur l'état du système, et son module au carré sera interprété comme une probabilité de présence dans l'espace. Par exemple, les franges d'interférence dans l'expérience des fentes de Young correspondent à la probabilité de présence de la particule dans l'espace, et donc au module carré de la fonction d'onde. Pour retrouver le caractère ondulatoire, l'évolution temporelle de la fonction d'onde sera décrite par une équation du type équation d'onde, appelée équation de Schrödinger, qui est l'équation maîtresse de la physique quantique pour décrire des particules de masse finie non relativistes. Au début cette théorie était déconnectée, par sa nature, de la physique classique. Cependant, plus tard il est devenu possible de relier ces deux approches dans un formalisme de grande beauté intellectuelle. Même si les concepts les plus profonds de la physique quantique, tel que le concept de mesure, sont en contraste net avec la physique classique, il est possible d'exprimer celle-ci dans un formalisme similaire par certains aspects à la physique quantique. Cette expression s'obtient en manipulant les concepts de la mécanique analytique. Dans le cadre d'une approche pédagogique de la mécanique quantique, il nous a semblé profitable dans un premier temps d'ammener la mécanique classique aussi proche que possible de la mécanique quantique. C'est pourquoi nous consacrerons deux chapitres à cette théorie trop souvent délaissée qu'est la mécanique analytique. Nous serons alors mieux à même de comprendre la grande fracture qu'il est nécessaire de provoquer en physique classique pour obtenir la physique quantique.



# Chapitre 2

## Formulation analytique de la mécanique classique

### 2.1 Formalisme lagrangien

#### 2.1.1 Une remarque pas si naïve que cela...

Considérons une particule de masse  $m$  *constante* repérée à chaque instant  $t$  dans un référentiel galiléen  $\mathcal{G}$  par son vecteur position  $\vec{r}(t)$  et par son vecteur vitesse  $\vec{v}(t) = \frac{d\vec{r}(t)}{dt} = \dot{\vec{r}}(t)$ . Supposons que cette particule est soumise à une force totale  $\vec{F}$  qui dérive entièrement d'une énergie potentielle  $V$ . Le principe fondamental de la dynamique s'écrit donc

$$m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = \vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad } V} \quad (2.1)$$

Pour qu'il n'y ait pas d'ambiguïté précisons que l'énergie potentielle  $V$  ne dépend pas de la vitesse  $\vec{v}$ , soit  $V = V(\vec{r})$ , le gradient qui permet d'obtenir la force est donc spatial, on le notera

$$\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad } V} = -\frac{dV}{d\vec{r}}$$

Au prix de quelques manipulations, on peut faire apparaître une énergie dans le terme de gauche de l'équation (2.1). En effet, avec la notation introduite pour le gradient, il vient

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d}{dt} (m \vec{v}) = \frac{d}{dt} \left[ \frac{d}{d\vec{v}} \left( \frac{1}{2} m \vec{v} \cdot \vec{v} \right) \right]$$

En reconnaissant l'énergie cinétique de la particule  $T = \frac{1}{2} m \vec{v}^2$ , le principe fondamental de la dynamique s'écrit donc

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{dT}{d\vec{v}} \right) + \frac{dV}{d\vec{r}} = \vec{0}$$

On peut même faire mieux : il est clair en effet que  $T$  ne dépend pas de  $\vec{r}$  et que selon nos hypothèses  $V$  ne dépend pas de  $\vec{v}$  on a donc

$$\frac{dT}{d\vec{r}} = \frac{dV}{d\vec{v}} = 0$$

On peut donc introduire la quantité

$$\mathcal{L} = T - V$$

qui vérifiera l'équation

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{d\mathcal{L}}{d\vec{v}} \right) - \frac{d\mathcal{L}}{d\vec{r}} = 0$$

Sous nos hypothèses, cette équation, dite de Lagrange, est équivalente au principe fondamental de la dynamique. Elle possède cependant de multiples avantages sur celui-ci ... Au lieu de les évoquer d'emblée, nous préférons les découvrir goulûment au fil de nos investigations.

### 2.1.2 Du beurre dans les épinards...

Le problème précédent semble un peu restreint. Pour le généraliser, considérons maintenant une assemblée de  $N$  particules. Ces dernières, repérées toujours dans  $\mathcal{G}$  par les vecteurs  $\vec{r}_k(t)$  et  $\vec{v}_k(t) = \dot{\vec{r}}_k(t)$ , peuvent être soumises à un certain nombre de contraintes (dites holonomes) qui font que le système qu'elles constitue ne comporte que  $\ell$  degrés de liberté. Ces particules évoluant dans l'espace, il est clair que  $\ell \leq 3N$ . Pour que le système soit dynamique, il semble par ailleurs que  $\ell \geq 1$ . Toutes les situations intermédiaires sont possibles au gré des systèmes mécaniques. Un système de deux particules reliées par une tige rigide de masse négligeable possède par exemple 5 degrés de libertés, un pendule rigide astreint à se déplacer dans un plan ne possède qu'un seul degré de liberté... On laissera le lecteur, issu des classes préparatoires et donc au point sur de nombreux problèmes de mécanique, vérifier ces affirmations ; par la suite on imaginera aussi qu'il sera capable grâce à sa longue expérience, de déterminer les degrés de liberté d'un système mécanique.

Supposons donc qu'il existe un jeu de coordonnées, dites généralisées, notées  $q_1, q_2, \dots, q_\ell$  indépendantes et telles que  $\vec{r}_1 = \vec{r}_1(q_1, \dots, q_\ell), \dots, \vec{r}_N = \vec{r}_N(q_1, \dots, q_\ell)$ . Afin de dès à présent dédramatiser la situation, donnons l'exemple simple de  $N$  particules indépendantes pour lesquelles, en coordonnées cartésiennes et avec des notations évidentes,  $\ell = 3N$  et  $q_1 = x_1, q_2 = y_1, q_3 = z_1, q_4 = x_2, \dots$  jusqu'à finalement  $q_{3N} = z_N$ . Pour les masses, on notera dans ce cas  $m_1 = m_2 = m_3 =$  masse de la particule 1, etc... Ce n'est qu'une façon de représenter les chose !

Avant d'avancer remarquons qu'une coordonnée généralisée peut ne pas avoir la dimension d'une longueur. Par exemple, dans le cas du pendule rigide planaire, le seul degré de liberté est décrit par l'angle formé par le pendule avec une direction de référence. Tout est donc possible !

Ceci étant dit, nous pouvons définir un jeu de  $\ell$  vitesses généralisées, posons à cet effet

$$\dot{q}_1 = \frac{dq_1}{dt}, \dots, \dot{q}_\ell = \frac{dq_\ell}{dt}$$

Puisque les coordonnées généralisées sont indépendantes par définition

$$\forall i, j = 1, \dots, \ell ; \frac{\partial q_i}{\partial q_j} = \delta_{ij}$$

les vitesses généralisées le sont donc aussi et sont indépendantes des coordonnées généralisées. La remarque sur les unités physiques des coordonnées généralisées s'applique de la même façon aux vitesses généralisées : elles ne sont pas forcément homogène à une vitesse ! Peu importe...

Suivons maintenant l'idée introduite par Lagrange d'écrire les équations du mouvement de ces particules en utilisant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle totale contenue dans le système.

Grâce aux constatations effectuées à la section précédente, nous sommes conduits au calcul de la dérivée de  $T$  par rapport aux positions et aux vitesses généralisées. Livrons-nous à ce jeu, que de grands enfants sauraient faire.

Par définition

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \left( \frac{d\vec{r}_i}{dt} \right)^2$$

Considérons un entier  $k$  dans l'intervalle  $[1, \ell]$ , il vient

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial q_k} &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \frac{\partial}{\partial q_k} \left[ \left( \frac{d\vec{r}_i}{dt} \right)^2 \right] \\ &= \sum_{i=1}^N m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt} \frac{\partial}{\partial q_k} \left[ \frac{d\vec{r}_i}{dt} \right] \end{aligned}$$

en commutant les opérations de dérivée par rapport à  $q_k$  et à  $t$ , on obtient finalement

$$\frac{\partial T}{\partial q_k} = \sum_{i=1}^N m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt} \frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial q_k} \right] \quad (2.2)$$

de même, en dérivant par rapport à  $\dot{q}_k$  on obtient dans un premier temps

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} = \sum_{i=1}^N m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{q}_k} \left[ \frac{d\vec{r}_i}{dt} \right]$$

On peut expliciter le vecteur vitesse physique de la particule  $i$ , attendu que  $\vec{r}_i = \vec{r}_i(q_1, \dots, q_\ell)$  il vient

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \sum_{j=1}^{\ell} \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial q_j} \frac{dq_j}{dt} = \sum_{j=1}^{\ell} \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial q_j} \dot{q}_j$$

l'indépendance des variables généralisées donne alors

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \dot{q}_k} \left[ \frac{d\vec{r}_i}{dt} \right] &= \frac{\partial}{\partial \dot{q}_k} \left[ \sum_{j=1}^{\ell} \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial q_j} \dot{q}_j \right] \\ &= \sum_{j=1}^{\ell} \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial q_j} \frac{\partial \dot{q}_j}{\partial \dot{q}_k} = \sum_{j=1}^{\ell} \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial q_j} \delta_{jk} = \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial q_k} \end{aligned}$$

on obtient donc finalement

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} = \sum_{i=1}^N m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt} \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial q_k}$$

Nous y sommes : appliquons une dérivée temporelle à cette dernière relation, il vient

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} \right) &= \frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^N m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt} \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial q_k} \right) \\ &= \sum_{i=1}^N m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial q_k} + \sum_{i=1}^N m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt} \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial q_k} \right) \end{aligned}$$

On reconnaît dans le dernier terme de cette expression la quantité  $\frac{\partial T}{\partial q_k}$  donnée par la relation (2.2), ainsi

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial T}{\partial q_k} = \sum_{i=1}^N m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial q_k} \quad (2.3)$$

C'est à présent qu'apparaît l'illustre Newton. En notant  $\vec{F}_i$  la somme des forces appliquées à la  $i$ -ème particule dans le référentiel  $\mathcal{G}$ , on a

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}$$

Supposons pour finir que chacune des  $i$  forces dérive d'une énergie potentielle ne dépendant que des positions physiques des particules, soit

$$\exists V = V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad ; \quad \vec{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} \quad (2.4)$$

Le système est alors dit conservatif et la relation (2.3) devient

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial T}{\partial q_k} = -\sum_{i=1}^N \frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial q_k}$$

On ne peut qu'approuver l'hypothèse d'une énergie potentielle ne dépendant que des positions car elle permet à présent d'écrire

$$\sum_{i=1}^N \frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial q_k} = \frac{\partial V}{\partial q_k}$$

en rapatriant le terme potentiel du coté cinétique<sup>1</sup> on obtient

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial (T - V)}{\partial q_k} = 0$$

L'énergie potentielle ne dépendant ni des vitesses physiques ni des vitesses généralisées, on peut donc l'introduire de force dans le premier terme. Ainsi en introduisant le lagrangien du système,

$$\mathcal{L} = T - V$$

on trouve

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_k} = 0$$

En énumérant  $k = 1, \dots, \ell$  on obtient donc  $\ell$  équations différentielles qui forment un système appelé équations de Lagrange. Elles sont équivalentes, dans le même contexte, aux équations que l'on obtiendrait en utilisant le principe fondamental de la dynamique.

Si le système considéré est tel que l'hypothèse conservative (2.4) n'est plus possible, on peut s'en sortir dans de nombreux cas en introduisant d'autres potentiels ou même des forces généralisées. Nous nous cantonnerons dans cet approche introductive à ce cas, suffisamment général pour notre propos. Les lecteurs intéressés par plus de généralité se retourneront vers des ouvrages plus spécialisés.

Le contenu physique des équations de Lagrange est simplement phénoménal. Elles permettent la plupart du temps d'obtenir les équations du mouvement en quelques lignes. En ce sens elles constituent une sorte de Graal des étudiants de classe préparatoires bien souvent martyrisés avec ce genre d'exercice. Bien heureusement, en application de l'adage qui consiste à ne pas mettre la charrue avant les bœufs, elles ne sont pas au programme de ces classes! Dans un contexte plus physique, elles sont à l'origine de sa formulation moderne (comme nous allons l'entrevoir bientôt) et permettent d'interpréter le mouvement sous la forme du principe de moindre action (voir exercice 1).

## 2.2 Formalisme hamiltonien

Les équations de Lagrange constituent un système de  $\ell$  équations différentielles du second ordre en  $t$ . Les auditeurs attentifs du fameux cours AO102 de cette mer-

<sup>1</sup>C'est d'ailleurs pour cela que le précautioneux Joseph-Louis Lagrange l'affublat d'un signe – préventif. Et c'est donc pour cela que l'on apprend par cœur que « la force est moins le gradient de l'énergie potentielle ». Maintenant vous savez pourquoi!

veilleuse école savent bien qu'il ne faut pas laisser un tel système dans un tel état. Tout laisse à penser que le fameux Joseph-Louis Lagrange avait suivi ce cours...

Pour transformer un système de  $\ell$  équations du second ordre en  $2\ell$  équations du premier ordre, il suffit d'introduire  $\ell$  nouvelles variables proportionnelles à des dérivées premières temporelles. Ainsi, Lagrange introduit de nouvelles quantités, qu'il nomme impulsions, définies par

$$\forall i = 1, \dots, \ell ; p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$$

Notons d'emblée, qu'en terme de ces impulsions, les équations de Lagrange s'écrivent

$$\forall k = 1, \dots, \ell ; \dot{p}_k = \frac{dp_k}{dt} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_k} \quad (2.5)$$

Il est un fait que le lagrangien soit une fonction des variables  $q_{i=1, \dots, \ell}$  et  $\dot{q}_{i=1, \dots, \ell}$  ainsi, sa différentielle s'écrit

$$d\mathcal{L} = \sum_{i=1}^{\ell} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} dq_i + \sum_{i=1}^{\ell} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i$$

en introduisant les impulsions et la forme (2.5) des équations de Lagrange, il vient

$$d\mathcal{L} = \sum_{i=1}^{\ell} \dot{p}_i dq_i + \sum_{i=1}^{\ell} p_i d\dot{q}_i$$

il est alors temps de dire que

$$\sum_{i=1}^{\ell} p_i d\dot{q}_i = d \left( \sum_{i=1}^{\ell} p_i \dot{q}_i \right) - \sum_{i=1}^{\ell} \dot{q}_i dp_i$$

pour avoir

$$d\mathcal{L} = \sum_{i=1}^{\ell} \dot{p}_i dq_i + d \left( \sum_{i=1}^{\ell} p_i \dot{q}_i \right) - \sum_{i=1}^{\ell} \dot{q}_i dp_i$$

Arrivé à ce point du calcul, Lagrange pense qu'il faut rendre hommage à son illustre ancien Huygens en notant  $\mathcal{H}$  la quantité

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{\ell} p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}$$

Hamilton n'avait alors que 5 ans! Cette quantité qu'il ne nomme pas car elle s'avère déjà utilisée par les physiciens vérifie donc

$$d\mathcal{H} = d \left( \sum_{i=1}^{\ell} p_i \dot{q}_i - \mathcal{L} \right) = - \sum_{i=1}^{\ell} \dot{p}_i dq_i + \sum_{i=1}^{\ell} \dot{q}_i dp_i$$

Et Lagrange d'affirmer que la quantité  $\mathcal{H}$  est une fonction des variables  $q_{i=1,\dots,\ell}$  et  $p_{i=1,\dots,\ell}$  vérifiant

$$\forall i = 1, \dots, \ell \quad \begin{cases} \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \\ \dot{q}_i = +\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \end{cases} \quad (2.6)$$

On se demande alors pourquoi l'histoire connaît ces équations sous le nom d'équations de Hamilton et la quantité  $\mathcal{H}$  sous l'appellation de hamiltonien !

Au fait, nous avons dit que ce hamiltonien était déjà connu des physiciens. Il suffit de l'exprimer dans le cas de  $N$  particules indépendantes (et donc  $\ell = 3N$ ) soumises à des forces conservatives. En coordonnées cartésiennes, il vient

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{q}_i^2 - V(\dots, q_i, \dots)$$

ainsi et dans ce cas

$$\forall i = 1, \dots, 3N ; p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} = m_i \dot{q}_i$$

On trouve donc qu'en coordonnées cartésiennes les impulsions de  $N$  particules indépendantes sont les composantes correspondantes des quantités de mouvement de ces particules. Mais il ne faut pas en tirer de règle générale pour d'autres systèmes de coordonnées ou si d'autres types de forces ou de contraintes sont appliquées au système. On a donc

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_{i=1}^{3N} p_i \dot{q}_i - \mathcal{L} \\ &= \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{q}_i^2 - \mathcal{L} \\ &= \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{q}_i^2 - \sum_{i=1}^{\ell} \frac{1}{2} m_i \dot{q}_i^2 + V \\ &= T + V \end{aligned}$$

Le hamiltonien est donc dans ce cas l'énergie mécanique contenue dans le système. Cela justifie au passage, pour ceux qui l'auraient remarqué, le signe introduit toujours par le même Lagrange dans la définition de cette quantité.

Pour obtenir les équations du mouvement d'un système mécanique, nous sommes donc dorénavant libres d'utiliser soit les équations de Newton, de Lagrange ou d'Hamilton. Nous verrons dans la pratique que bien souvent c'est de très loin Lagrange qui l'emporte ! Newton ne sert plus à grand chose et Hamilton permet de comprendre le reste de la physique, pas toute, mais presque !

## 2.3 Crochets de Poisson

### 2.3.1 Pourquoi faire simple quand on peut faire compliqué ?

Les équations de Hamilton représentent un système de  $2\ell$  équations différentielles du premier ordre en temps. Elles mettent en jeu les coordonnées  $q_{i=1,\dots,\ell}$  et  $p_{i=1,\dots,\ell}$  que l'on dit canoniquement conjuguées. Cette dénomination est due au rôle relativement symétrique joué par ces deux variables dans ce contexte.

En y regardant de plus près en posant  $\mathbf{q} = [q_1, \dots, q_\ell]^\top \in \mathbb{R}^\ell$  et  $\mathbf{p} = [p_1, \dots, p_\ell]^\top \in \mathbb{R}^\ell$ , on peut écrire

$$[\dot{\mathbf{q}}, \dot{\mathbf{p}}]^\top = J \left[ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}}, \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} \right]^\top \quad \text{avec } J = \begin{bmatrix} 0 & I_\ell \\ -I_\ell & 0 \end{bmatrix}$$

où  $I_\ell$  est la matrice identité de  $\mathbb{R}^\ell$ . La matrice  $J$  est une matrice symplectique, c'est même la matrice symplectique fondamentale car ces dernières, que l'on peut noter  $S$ , sont définies par le fait qu'elles vérifient la propriété

$$S^\top JS = J$$

Ces matrices sont inversibles, on peut vérifier que  $S^{-1} = -JS^\top J$  et le produit de deux matrices symplectiques est symplectique. L'ensemble

$$\mathbb{S} = \{S \in M_\ell(\mathbb{R}) ; S^\top JS = J\}$$

forme un groupe, le groupe symplectique. La mécanique si décrite dans les cours d'écoles de classe de mathématiques supérieures laisse donc entrevoir une structure algébrique des plus intéressantes.

Il n'échappe cependant à personne que cette matrice est une sorte de prototype des matrices antisymétriques. Serait-il possible de rétablir une symétrie parfaite, ne serait-ce que scripturalement parlant ...

La réponse est bien évidemment positive, il faut pour cela faire appel aux fabuleux crochets de Poisson.

Commençons par une remarque triviale, due à l'indépendance des diverses variables

$$\forall i, j = 1, \dots, \ell \quad \frac{\partial q_i}{\partial q_j} = \frac{\partial p_i}{\partial p_j} = \delta_{ij} \quad \text{et} \quad \frac{\partial p_i}{\partial q_j} = \frac{\partial q_i}{\partial p_j} = 0 \quad (2.7)$$

Ceci étant dit, on peut toujours écrire les équations de Hamilton de la façon suivante

$$\forall i = 1, \dots, \ell \quad \begin{cases} \dot{p}_i = 0 - \sum_j \delta_{ij} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \\ \dot{q}_i = \sum_j \delta_{ij} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} - 0 \end{cases}$$



ou encore en utilisant les relations (2.7)

$$\forall i = 1, \dots, \ell \quad \begin{cases} \dot{p}_i = \sum_j \frac{\partial p_i}{\partial q_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} - \sum_j \frac{\partial p_i}{\partial p_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \\ \dot{q}_i = \sum_j \frac{\partial q_i}{\partial q_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} - \sum_j \frac{\partial q_i}{\partial p_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \end{cases}$$

d'où le titre de la section ...

Pour simplifier cette maudite écriture nous allons introduire une notation fort astucieuse. Considérons deux fonctions  $f = f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  et  $g = g(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  dérivables, on peut définir leur crochet de Poisson par la relation

$$\begin{aligned} \{f, g\} &= \frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{q}} \\ &= \sum_j \frac{\partial f}{\partial q_j} \frac{\partial g}{\partial p_j} - \sum_j \frac{\partial f}{\partial p_j} \frac{\partial g}{\partial q_j} \end{aligned}$$

les équations de Hamilton s'offrent alors à nous sous un jour symétrique

$$\forall i = 1, \dots, \ell \quad \begin{cases} \dot{p}_i = \{p_i, \mathcal{H}\} \\ \dot{q}_i = \{q_i, \mathcal{H}\} \end{cases}$$

Bien sûr l'opération crochet de Poisson est antisymétrique

$$\{f, g\} = -\{g, f\}$$

et il apporte une structure d'algèbre à l'ensemble des fonctions de  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  et  $t$  que l'on peut qualifier d'observables classiques<sup>2</sup>. On vérifie en effet, aisément que

$$\begin{aligned} \{f, g + h\} &= \{f, g\} + \{f, h\} \\ \{f + g, h\} &= \{f, h\} + \{g, h\} \\ \forall \alpha, \beta \in \mathbb{R}, \quad \{\alpha f, \beta h\} &= \alpha\beta \{f, h\} \end{aligned}$$

Ces observables classiques  $f, g, h, \dots$  sont des fonctions quelconques des coordonnées généralisées, des impulsions et éventuellement du temps. Ce sont donc des quantités scalaires par exemple en coordonnées cartésiennes l'énergie cinétique totale d'un système s'écrira

$$T = \sum_{i=1}^{\ell} \frac{p_i^2}{2m_i}$$

---

<sup>2</sup>Cette notion d'observable en mécanique classique n'est pas aussi riche que celle qui apparaîtra en mécanique quantique. Nous avons uniquement besoin ici d'une fonction de  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  et  $t$  suffisamment docile pour pouvoir être dérivée. Elle permet néanmoins de voir apparaître certaines symétries entre les deux mécaniques.

on peut aussi rassembler ces observables en vecteurs, par exemple pour un système composé d'une seule particule et toujours en coordonnées cartésiennes, on peut définir 3 quantité scalaires  $L_1 = q_2 p_3 - q_3 p_2$ ,  $L_2 = q_3 p_1 - q_1 p_3$  et  $L_3 = q_1 p_2 - q_2 p_1$  le vecteur  $\vec{L} = [L_1, L_2, L_3]^T$  n'est autre que le moment cinétique de la particule. Toutes ces quantités bien connues des passionnés de mécanique sont donc des observable classiques.

Avant de passer à des choses simples, signalons que l'algèbre des observables classiques munies du crochet de Poisson est tout à fait particulière. On vérifie en effet que trois observables quelconques satisfont l'identité dite de Jacobi

$$\{f, \{g, h\}\} + \{g, \{h, f\}\} + \{h, \{f, g\}\} = 0$$

Cette remarque anodine, permet à l'algèbre de Poisson des observables classiques d'obtenir le statut très recherché d'algèbre de Lie. Fort bien classifiées et étudiées par les mathématiciens ces algèbres possèdent de nombreuses structures et propriétés. La mécanique bénéficie naturellement de cette formalisation, et trouve là un outil d'investigation incomparable qui fait toujours l'objet d'études poussées. Cette formalisation a donné lieu à des avancées fondamentales de première envergure comme la théorie du chaos et ses applications (intégrabilité, stabilité, ...), les théories de champ moyen, l'unification de la physique non dissipative, etc... La prochaine section est le premier pas vers ce genre d'utilisation spectaculaire...

### 2.3.2 Pourquoi faire compliqué quand on peut faire simple ?

Considérons une observable classique quelconque  $\varphi(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ , il est assez simple de calculer sa dérivée temporelle

$$\dot{\varphi} = \frac{d\varphi}{dt} = \frac{\partial\varphi}{\partial t} + \frac{d\varphi}{d\mathbf{q}} \cdot \frac{d\mathbf{q}}{dt} + \frac{d\varphi}{d\mathbf{p}} \cdot \frac{d\mathbf{p}}{dt}$$

en explicitant les produits scalaires il vient

$$\dot{\varphi} = \frac{\partial\varphi}{\partial t} + \sum_{i=1}^{\ell} \left( \frac{d\varphi}{dq_i} \cdot \dot{q}_i + \frac{d\varphi}{dp_i} \cdot \dot{p}_i \right)$$

on utilise alors l'expression (2.6) des équations de Hamilton et l'on voit à nouveau surgir un crochet de Poisson

$$\dot{\varphi} = \frac{\partial\varphi}{\partial t} + \{\varphi, \mathcal{H}\}$$

Cette équation est l'équation fondamentale de la mécanique classique. Elle donne l'évolution temporelle d'une observable classique quelconque. Remarquons que les équations de Hamilton sont  $2\ell$  cas particuliers de cette équation que l'on retrouve

en prenant successivement  $\varphi = q_1, \dots, \varphi = p_\ell$ . On rappelle à ce stade que les coordonnées généralisées et les impulsions vérifient par définition

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = \dots = \frac{\partial q_\ell}{\partial t} = \frac{\partial p_1}{\partial t} = \dots = \frac{\partial p_\ell}{\partial t} \equiv 0$$

Si l'on considère l'évolution temporelle d'une observable  $\psi$  qui ne dépend pas explicitement du temps, c'est-à-dire  $\frac{\partial \psi}{\partial t} \equiv 0$ , nous aurons l'équation

$$\frac{d\psi}{dt} = \{\psi, \mathcal{H}\} \quad (2.8)$$

Si l'opérateur  $\mathcal{H}$  ne dépend pas lui non plus du temps (système conservatif), l'opérateur  $A = -\{\mathcal{H}, \cdot\}$  est le même à chaque instant de l'évolution. La théorie des équation différentielle nous apprend que dans ces conditions (2.8) admet pour solution

$$\psi(t) = \exp[-t\{\mathcal{H}, \cdot\}] \psi(t=0) \quad (2.9)$$

En procédant au développement de l'exponentielle on obtient les termes du développement en série de la solution. Cette équation peut être utilisée directement dans de nombreux problèmes de mécanique où la complexité du système et donc du hamiltonien ne laisse que peu d'espoir quant à la résolution explicite du problème. Seuls les premiers termes de certains développements seront accessibles. Si l'on procède par des méthodes classiques (notamment Newton), il faudra réaliser tout un tas de circonvolutions afin d'obtenir ces termes. La solution proposée permet de les obtenir directement et en quelques lignes ... D'où le titre de la section.

## 2.4 La fin du déterminisme ?

La connaissance de l'état d'un système classique à un instant  $t_0$  nécessite la donnée à cet instant de la valeur de toutes les coordonnées généralisées  $q_1(t_0), \dots, q_\ell(t_0)$  et de toutes les impulsions  $p_1(t_0), \dots, p_\ell(t_0)$  des particules qui le compose. La formulation analytique de la mécanique que nous avons présentée repose explicitement sur l'indépendance des variables  $q_{i=1, \dots, \ell}$ . Cette indépendance se traduit dans la relation

$$\forall i = 1, \dots, \ell \quad \text{on a } \{q_i, p_i\} = 1$$

Ce caractère d'indépendance peut s'interpréter par le fait que la mesure de la quantité  $q_i(t_0)$  n'apprend rien sur la quantité  $p_i(t_0)$  alors qu'elle apporte évidemment une information sur la quantité  $w_i = f(q_i)$  à partir du moment où  $f$  est une fonction connue. On laissera le lecteur perplexé vérifier que pour toute fonction  $f$  dérivable

$$\{q_i, f(q_i)\} = 0$$

Plus généralement on en déduit assez directement que si deux observables classiques  $\lambda(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  et  $\mu(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  sont indépendantes alors leur crochet de Poisson est non nul, en conséquence

$$\lambda, \mu \text{ indépendantes} \Rightarrow \{\lambda, \mu\} \neq \{\mu, \lambda\} \neq 0$$

La réciproque semble fausse... Ainsi pour obtenir l'état d'un système classique il faut au moins procéder à  $2\ell$  mesures simultanées.

Cet exploit est-il réalisable ?

On ne voit pas en mécanique classique, qui pourrait s'y opposer sur le principe !

Cependant, comme toujours en physique la seule réponse que l'on peut apporter à cette question ne peut être qu'expérimentale. Et lorsqu'au début du vingtième siècle on commença réellement à tester expérimentalement les conséquences de la réalisation de cet exploit, c'est peu dire que des problèmes conceptuels apparurent : la critique de la notion de simultanéité a donné lieu à l'avènement de la théorie de la relativité. La prise en compte au moins conceptuelle de l'influence du processus de mesure sur l'état d'un système est à l'origine de la mécanique quantique...

## Formulaire de mécanique analytique

- Coordonnées généralisées pour un système de  $N$  particules repérées par un vecteur position  $\vec{r}_{k=1,\dots,N}$  et comportant  $\ell$  degrés de liberté : ensemble de  $\ell$  quantités indépendantes  $\mathbf{q} := \{q_1, \dots, q_\ell\}$  telles que

$$\forall k = 1, \dots, N \quad \vec{r}_k = \vec{r}_k(q_1, \dots, q_\ell) \quad \text{et} \quad \forall i, j = 1, \dots, \ell \quad \frac{\partial q_i}{\partial q_j} = \delta_{ij} \quad (\text{indépendance})$$

- Lagrangien d'un système de  $N$  particules de masse  $m_{k=1,\dots,N}$  repérées par un vecteur position  $\vec{r}_{k=1,\dots,N}$  et soumises à des forces qui dérivent en totalité d'un potentiel  $V = V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k)$

$$\mathcal{L} = T - V = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} m_k \left( \frac{d\vec{r}_k}{dt} \right)^2 - V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k)$$

- Équations de Lagrange pour un système dont les particules peuvent être décrites par les coordonnées généralisées  $\mathbf{q} := \{q_1, \dots, q_\ell\}$  et les vitesses généralisées  $\dot{\mathbf{q}} := \{\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_\ell\}$  et sont soumises à des forces qui dérivent en totalité d'un potentiel  $V = V(q_1, \dots, q_\ell)$

$$\forall i = 1, \dots, \ell \quad \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = 0$$

- Impulsions pour un système de  $N$  particules repérées par un vecteur position  $\vec{r}_{k=1,\dots,N} = \vec{r}_k(q_1, \dots, q_\ell)$  et comportant  $\ell$  degrés de liberté :

$$\forall i = 1, \dots, \ell \quad p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$$

- Hamiltonien d'un système décrit par les coordonnées généralisées  $\mathbf{q} := \{q_1, \dots, q_\ell\}$  et les impulsions correspondantes  $\mathbf{p} := \{p_1, \dots, p_\ell\}$

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{\ell} p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}$$

- Équations de Hamilton pour un système décrit par les coordonnées généralisées  $\mathbf{q} := \{q_1, \dots, q_\ell\}$  et les impulsions correspondantes  $\mathbf{p} := \{p_1, \dots, p_\ell\}$

$$\forall i = 1, \dots, \ell \quad \begin{cases} \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \\ \dot{q}_i = +\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \end{cases}$$

- Crochets de Poisson en variables canoniques  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  pour deux fonctions  $f = f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  et  $g = g(\mathbf{q}, \mathbf{p})$

$$\{f, g\} = \sum_j \frac{\partial f}{\partial q_j} \frac{\partial g}{\partial p_j} - \sum_j \frac{\partial f}{\partial p_j} \frac{\partial g}{\partial q_j}$$

- Équations fondamentale de la mécanique classique : pour toute fonction  $\varphi(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ , on a

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \{\varphi, \mathcal{H}\}$$

# Chapitre 3

## Fondements de la mécanique quantique.

### 3.1 Postulats de la mécanique quantique

Le moins que l'on puisse dire c'est qu'il existe plusieurs manières de présenter les postulats de la mécanique quantique.

Celle que nous avons choisi de présenter ici est basée, nous semble-t-il sur un minimum d'hypothèses et tente de proposer un « raisonnement » *avant* d'énoncer le postulat correspondant. On peut aussi faire l'inverse et demander au lecteur d'accepter un énoncé *ex nihilo* pour le justifier par la suite. C'est sûrement une question de goût... Pour des raisons de concision intellectuelle dans un exposé nécessairement introductif à ce niveau, certains postulats présentés indépendamment dans certains ouvrages avancés ont été ici regroupés. Que les puristes nous excusent...

La seule chose dont on peut être sûr est que ces postulats ne sont souvent et *a priori* pas intuitifs. Ils ont été le fruit d'une longue réflexion d'une trentaine d'année au début du vingtième siècle et ont été motivés par des *résultats expérimentaux* pour la plupart inattendus. Ils nécessitent un profond changement de point de vue sur la réalité physique à l'échelle microscopique.

#### 3.1.1 Espace des états de la mécanique quantique

L'une des propriétés fondamentale d'un système quantique est le fait que son état dépend intimement du processus de mesure qui permet de le définir. À l'échelle atomique il semble clair en effet que le processus expérimental qui conduit à l'affirmation « *Telle particule est à tel endroit à tel instant* » ou bien « *À tel instant, telle particule possède telle vitesse* », interagit fortement avec la dite particule. Cette interaction nécessite quelques éclaircissements, mais il semble raisonnable de penser que les moyens expérimentaux que l'on doit utiliser pour pouvoir être aussi affirmatif mettent en jeu d'autres particules et sont donc d'un certain point de vue du même ordre de grandeur que l'objet à mesurer. En poussant plus loin le raisonne-

ment ne peut-on pas penser que *c'est le processus de mesure qui conduit au résultat observé...* Si l'on suit cette idée, qu'en est-il alors de la réalité ou de l'existence d'un objet quantique (quanton) indépendamment de sa mesure ou bien en dehors de celle-ci !

Nous pourrions discuter longtemps de ce problème d'ontologie quantique, il est préférable dans un premier temps d'y couper court en faisant un certain nombre de constats qui deviendront vite des postulats.

L'état d'un système physique décrit tous les aspects de ce système, dans le but de prévoir les résultats des expériences que l'on peut réaliser. L'état d'un système classique constitué de  $N$  particules est parfaitement déterminé par la donnée de  $N$  vecteurs positions et  $N$  vecteurs vitesses. En mécanique quantique le statut de la mesure et de son interaction avec le quanton fait que la seule chose que l'on soit en mesure d'affirmer est que l'on peut être sûr de trouver un système dans l'état où l'a mis sa mesure au moment où on le mesure... Cette affirmation est en fait tautologique !

Pour rendre les choses plus concrètes, supposons que l'on puisse décrire l'état d'un système par une fonction  $\Psi$  des variables canoniques de position ou d'impulsion. Pour simplifier, nous parlerons de « l'état  $\Psi$  ». Si le résultat d'une mesure donne l'état  $\Psi$ , on peut affirmer sans sourciller que la probabilité de trouver l'état  $\Psi$  sachant que l'on est dans l'état  $\Psi$  est égale à 1...

Plus généralement, on peut imaginer que l'on puisse calculer la probabilité de transition de l'état  $\Phi$  vers l'état  $\Psi$ . Le premier axiome de la mécanique quantique consiste en l'affirmation que c'est en fait la seule chose que l'on puisse connaître a priori.

Pour la suite, le plus simple est de supposer que l'ensemble des états d'un système quantique forme un espace vectoriel :

- on est capable d'additionner deux états et la somme de deux états est un nouvel état ;
- on sait donner un sens au fait de multiplier un état par quelque chose qui ressemble à un nombre.

En physique cette hypothèse est appelée principe de superposition. On peut donner un sens plus ou moins expérimental à cette structure d'espace vectoriel. L'état  $\Theta = \alpha\Phi + \beta\Psi$  où  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux constantes sera tel que la mesure de  $\Theta$  donnera soit  $\Phi$  soit  $\Psi$  avec des probabilités dépendant des poids  $\alpha$  et  $\beta$ . Une particularité remarquable est le fait que si l'on définit l'état  $\Theta$  comme la superposition de  $\Phi$  sur lui même, soit  $\Theta = \alpha\Phi + \beta\Phi$  ; la mesure de  $\Theta$  donnera toujours  $\Phi$  indépendamment des valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$ <sup>1</sup>. En termes vectoriel, seule la direction du vecteur associé à l'état quantique est donc importante. On lit parfois *rayon quantique* en lieu et place d'état quantique. En conséquence, on choisira de représenter un état quantique par un vecteur unitaire, ce choix est conventionnel.

L'idée géniale des concepteurs de la mécanique quantique fût de comprendre que

---

<sup>1</sup>Sauf bien sûr si  $\alpha = -\beta$  auquel cas la superposition conduit à la destruction de l'état par un phénomène d'interférence.



l'on pouvait munir cet espace vectoriel des états quantiques d'une norme construite sur la probabilité de transition d'un état vers un autre...

Compte-tenu de la remarque initiale on est sûr que

$$P(\Psi \rightarrow \Psi) = 1$$

on pourrait donc associer la probabilité  $P(\Psi \rightarrow \Psi)$  à un certain produit scalaire noté  $(\Psi, \Psi)$  tel que  $P(\Psi \rightarrow \Psi) = (\Psi, \Psi)$ . Un produit scalaire n'étant pas forcément positif une généralisation à la probabilité de transition  $P(\Psi \rightarrow \Phi)$  de l'état  $\Psi$  vers l'état  $\Phi$  serait alors problématique. Il apparaît donc naturel de définir cette probabilité comme le carré du module de ce produit scalaire, ainsi

$$P(\Psi \rightarrow \Psi) = |(\Psi, \Psi)|^2 = 1 \quad \text{et} \quad P(\Psi \rightarrow \Phi) = |(\Psi, \Phi)|^2 \leq 1$$

L'introduction de ce carré permet de voir que le corps des scalaires permettant la construction de l'espace vectoriel des états d'un système quantique peut être celui des nombres complexes. Il ne faut pas se priver de cette opportunité<sup>2</sup>.

À chaque instant la fonction  $\Psi$  associe donc, par exemple, les coordonnées canoniques  $\mathbf{q}$  d'un système physique à un nombre complexe. Ce nombre complexe  $\Psi(\mathbf{q}, t)$  définit l'état quantique du système considéré. Un état quantique est donc un vecteur que l'on peut représenter par une fonction à valeurs complexes, ce constat permet de préciser le produit scalaire que l'on peut utiliser pour rendre tout cela opérationnel. Pour tout état  $\Psi$  écrira que

$$(\Psi, \Psi) = \int \overline{\Psi(\mathbf{q}, t)} \Psi(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q} = \int |\Psi(\mathbf{q}, t)|^2 d\mathbf{q}$$

Si l'on a pris soin de choisir le représentant unitaire de l'état  $\Psi$  on a bien  $P(\Psi \rightarrow \Psi) = |(\Psi, \Psi)|^2 = 1$ . La quantité réelle  $|\Psi(\mathbf{q}, t)|^2 d\mathbf{q}$  représente donc la probabilité pour qu'au temps  $t$  le système soit trouvé (lors d'une mesure) dans un élément de volume  $d\mathbf{q}$  situé autour du point  $\mathbf{q}$ . En outre, la probabilité de transition de l'état  $\Psi$  vers l'état  $\Phi$  sera donné par

$$P(\Psi \rightarrow \Phi) = |(\Psi, \Phi)|^2 = \left| \int \overline{\Psi(\mathbf{q}, t)} \Phi(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q} \right|^2$$

Dans certains cas il se peut que la fonction  $\Psi(\mathbf{q}, t)$  représentant l'état du système ne soit pas de carré sommable<sup>3</sup>. La notion d'état quantique associé à de tels systèmes est alors plus délicate à interpréter. En y réfléchissant bien, de tels systèmes apparaissent bien souvent trop idéalisés<sup>4</sup>. Il n'en demeure pas moins que si pour de tels

<sup>2</sup>En fait, on peut montrer que le corps des réels serait insuffisant pour la construction de la théorie quantique.

<sup>3</sup>On le verra par exemple pour une particule libre non confinée.

<sup>4</sup>Par exemple, est-ce qu'expérimentalement une particule peut se trouver libre de toute force sur une droite infinie ...

système la quantité  $|\Psi(\mathbf{q}, t)|^2$  ne peut plus représenter une probabilité, le rapport de deux valeurs de cette fonction en différents points de l'espace des configurations du système permet de d'obtenir une probabilité relative entre ces deux « états ».

Notons finalement que l'ensemble  $\mathbb{L}^2(\mathbb{R})$  des fonction de  $\mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$  de carré sommable muni de ce produit scalaire forme un espace de Hilbert. En termes clair cela signifie que cet espace est complet et que toutes les suites de Cauchy sont convergentes. En termes moins clairs cela signifie aussi que l'on peut associer de façon bijective chaque vecteur de cet espace à un vecteur de son espace dual. Ce n'est pas si évident que cela en dimension infinie, et d'une importance colossale dans la manipulation des états quantiques.

**POSTULAT 1 : L'état d'un système quantique est représenté par un vecteur, normé à l'unité d'un espace de Hilbert. La probabilité de transition entre deux états est donnée par le carré du module du produit scalaire entre ces deux états. Le produit scalaire qui permet de définir la norme sur cet espace est**

$$(\Psi, \Phi) = \int \overline{\Psi(\mathbf{q}, t)} \Phi(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q} \quad (3.1)$$

### 3.1.2 Grandeurs physiques

#### 3.1.2.1 Valeurs propres, états propres

Considérons un certaine grandeur physique  $A$  pour laquelle il est possible de mesurer une valeur par l'expérience. Cette valeur sera donc en nombre réel.

On appellera une telle grandeur une observable. On peut toujours considérer l'ensemble  $\mathbb{S}$  des résultats possibles de la mesure de  $A$ . En mécanique quantique  $\mathbb{S}$  est appelé spectre de  $A$ , et les éléments de ce spectre, qui correspondent donc à l'un des résultats potentiels de la mesure de  $A$ , sont appelés valeurs *propres*<sup>5</sup> de  $A$ . Notons d'emblée que  $\mathbb{S}$  peut être discret si ses éléments sont dénombrables, c'est-à-dire en bijection avec  $\mathbb{N}$ , ou continu si ses éléments ne sont pas dénombrables, c'est-à-dire en bijection avec  $\mathbb{R}$ . Considérons pour simplifier le cas où  $\mathbb{S}$  est discret, en repoussant à plus tard le cas continu! Nous avons donc  $\mathbb{S} = \{a_1, a_2, \dots, a_n, \dots\}$  tout en étant discret, cet ensemble ne contient pas forcément un nombre fini d'éléments. Une autre remarque qui peut paraître triviale mais qui aura son importance, il semble évident que chacun des résultats d'une mesure est un nombre réel :  $a_{n=1, \dots} \in \mathbb{R}$ .

Désignons à présent par  $\Psi_n$  l'état correspondant à celui dans lequel la mesure de  $A$  donne  $a_n$ . On parle de l'état propre associé à la valeur propre  $a_n$ . De manière générale, nous pouvons affirmer que si un système quantique se trouve dans un état arbitraire  $\Psi$  alors la mesure de sa grandeur  $A$  ne peut donner que l'un des éléments de son spectre. Le principe de superposition nous indique alors que l'état  $\Psi$  s'écrit

<sup>5</sup>Oublions un instant ce que nous savons par ailleurs sur la notion de valeur propre en algèbre linéaire...

nécessairement comme une combinaison linéaire des états  $\Psi_n$ . Ainsi

$$\exists \alpha_1, \dots \in \mathbb{C} \text{ tel que } \Psi = \sum_n \alpha_n \Psi_n \quad (3.2)$$

En termes probabilistes, nous avons

$$\begin{aligned} P(A = a_n) &= 1 \text{ si } \Psi = \Psi_n \text{ c'est-à-dire si } \alpha_n = 1 \text{ et } \alpha_{m \neq n} = 0 \\ P(A = a_n) &= 0 \text{ si } \alpha_n = 0 \end{aligned}$$

Les nombres complexes  $\alpha_n$  représentent les poids respectifs des différents états conduisant aux différentes valeurs de la grandeur  $A$ . Il paraît clair que le nombre réel positif  $|\alpha_n|^2$  est inférieur ou égal à 1, il s'interprète comme la probabilité d'obtenir le résultat  $a_n$  lors de la mesure de  $A$  dans l'état  $\Psi$ . Cette interprétation n'est possible que si, comme nous l'avons précisé au paragraphe précédent, nous prenons soin de choisir chacun des états de telle manière qu'il soit unitaire ; ainsi

$$(\Psi, \Psi) = \int |\Psi(\mathbf{q}, t)|^2 d\mathbf{q} = (\Psi_n, \Psi_n) = \int |\Psi_n(\mathbf{q}, t)|^2 d\mathbf{q} = 1 \quad \text{pour chaque entier } n$$

Dans ce cas nous aurons

$$\sum_n |\alpha_n|^2 = (\Psi, \Psi) = 1$$

Si nous ne prenons pas cette précaution de normalisation, nous aurons simplement

$$\sum_n |\alpha_n|^2 = \sum_n \alpha_n \overline{\alpha_n} = \int \overline{\Psi(\mathbf{q}, t)} \Psi(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q} \quad (3.3)$$

et l'interprétation probabiliste des  $\alpha_n$  n'est alors plus aussi directe ; la relation ci-dessus est cependant plus générale.

Prenons la relation (3.2) et conjuguons la, il vient

$$\overline{\Psi} = \overline{\sum_n \alpha_n \Psi_n} = \sum_n \overline{\alpha_n} \overline{\Psi_n}$$

en multipliant cette relation par  $\Psi$  et en intégrant il vient

$$\int \overline{\Psi(\mathbf{q}, t)} \Psi(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q} = \sum_n \overline{\alpha_n} \int \overline{\Psi_n(\mathbf{q}, t)} \Psi(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q}$$

en utilisant la relation (3.3) on trouve donc

$$\sum_n \alpha_n \overline{\alpha_n} = \sum_n \overline{\alpha_n} \int \overline{\Psi_n(\mathbf{q}, t)} \Psi(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q}$$

soit

$$\alpha_n = \int \overline{\Psi_n(\mathbf{q}, t)} \Psi(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q} = (\Psi_n, \Psi) \quad (3.4)$$

il ne reste plus qu'à remplacer dans cette relation  $\Psi$  par son expression donnée par la relation (3.2) et l'on obtient

$$\begin{aligned}\alpha_n &= \int \overline{\Psi_n(\mathbf{q}, t)} \left( \sum_m \alpha_m \Psi_m(\mathbf{q}, t) \right) d\mathbf{q} \\ &= \sum_m \alpha_m \int \overline{\Psi_n(\mathbf{q}, t)} \Psi_m(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q} \\ &= \sum_m \alpha_m (\Psi_n, \Psi_m)\end{aligned}$$

On déduit sans peine de cette relation que

$$(\Psi_n, \Psi_m) = \delta_{mn} = \begin{cases} 0 & \text{si } m \neq n \\ 1 & \text{si } m = n \end{cases}$$

les états propres sont donc orthonormés.

### 3.1.2.2 Opérateur associé à une grandeur physique

L'interprétation probabiliste des valeurs propres présentée lors de la section précédente permet de définir la valeur moyenne  $\langle A \rangle$  de la grandeur  $A$ . De manière évidente, une valeur moyenne est la somme des valeurs possibles pondérée par la probabilité correspondante. Ainsi nous prendrons

$$\langle A \rangle = \sum_n a_n |\alpha_n|^2 = \sum_n a_n \alpha_n \overline{\alpha_n} \quad (3.5)$$

Admettons que l'on puisse associer un opérateur linéaire  $\hat{A}$  à la grandeur physique  $A$ .

Admettons aussi, au moins dans un premier temps, que l'image par cet opérateur d'un état quantique soit encore un état quantique. Une définition simple de cet opérateur pourrait être que le produit scalaire  $(\Psi, \hat{A}\Psi)$  soit égal à la valeur moyenne  $\langle A \rangle$  de la grandeur physique  $A$ . Sous cette hypothèse nous aurons

$$\langle A \rangle = \sum_n a_n \alpha_n \overline{\alpha_n} = \int \overline{\Psi(\mathbf{q}, t)} \hat{A} \Psi(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q}$$

en utilisant alors l'expression (3.4) pour déterminer  $\overline{\alpha_n}$  il vient

$$\int \overline{\Psi(\mathbf{q}, t)} \sum_n a_n \alpha_n \Psi_n(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q} = \int \overline{\Psi(\mathbf{q}, t)} \hat{A} \Psi(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q}$$

si tout se passe bien, nous pouvons identifier

$$\hat{A} \Psi(\mathbf{q}, t) = \sum_n \alpha_n a_n \Psi_n(\mathbf{q}, t)$$

Cette relation est vraie pour un état  $\Psi$  quelconque, dans le cas particulier où  $\Psi = \Psi_n$  qui correspond comme nous l'avons déjà indiqué à  $\alpha_n = 1$  et  $\alpha_{m \neq n} = 0$ , elle devient

$$\widehat{A}\Psi_n = a_n \Psi_n$$

et tout s'éclaire : l'état  $\Psi_n$  est représenté par le vecteur propre de l'opérateur  $\widehat{A}$  associé à la valeur propre  $a_n$ . Dans cet état le résultat de la mesure de  $A$  donne la valeur  $a_n$ .

Le produit scalaire permet de définir l'adjoint  $\widehat{T}^\dagger$  d'un opérateur  $\widehat{T}$ . De façon générale la définition est la suivante

$$(f, \widehat{T}^\dagger g) = (\widehat{T}f, g)$$

dans le cas de nos états quantiques représentés par des fonction complexes et avec le produit scalaire (3.1) nous aurons

$$(\Phi, \widehat{T}^\dagger \Psi) = (\widehat{T}\Phi, \Psi) = \overline{(\Psi, \widehat{T}\Phi)}$$

Il est clair que la valeur moyenne  $\langle A \rangle$  définie par la relation (3.5) est un nombre réel et vérifie donc  $\langle A \rangle = \overline{\langle A \rangle}$ . La conséquence pour l'opérateur  $\widehat{A}$  associé à la grandeur physique  $A$  est immédiate. Pour tout état quantique  $\Psi$  la relation (3.6) donne successivement

$$\langle A \rangle = (\Psi, \widehat{A}\Psi) = \overline{\langle A \rangle} = \overline{(\Psi, \widehat{A}\Psi)} = (\widehat{A}\Psi, \Psi) = (\Psi, \widehat{A}^\dagger \Psi)$$

Nous arrivons donc à la conclusion que l'opérateur  $\widehat{A}$  associé à la grandeur physique  $A$  est nécessairement auto-adjoint (on lit aussi hermitien)

$$\widehat{A} = \widehat{A}^\dagger$$

On progresse ...

**POSTULAT 2 : Chaque observable  $A$  est associée à un opérateur linéaire  $\widehat{A}$  auto-adjoint. Le résultat de la mesure de  $A$  donne une valeur propre de  $\widehat{A}$ , c'est un nombre réel. On peut décomposer chaque état normalisé du système sur un ensemble complet de vecteurs propres orthonormés de  $\widehat{A}$ . La valeur moyenne  $\langle A \rangle$  de la grandeur physique  $A$  est donnée par**

$$\langle A \rangle = (\Psi, \widehat{A}\Psi) \quad (3.6)$$

La théorie des opérateur linéaires nous apprend que deux opérateurs qui commutent peuvent être diagonalisés dans la même base<sup>6</sup>. Avec des mots cela signifie

<sup>6</sup>On trouvera la démonstration de ce théorème un peu plus loin, dans le cadre du formalisme quantique

que la base propre  $\{\Psi_{n=1,\dots}\}$  qui diagonalise  $\hat{A}$ , c'est-à-dire celle dans laquelle pour chaque valeur de  $n$ , il existe une valeur (propre)  $a_n$  telle que  $\hat{A}\Psi_n = a_n\Psi_n$ , diagonalise aussi l'opérateur  $\hat{B}$ , c'est-à-dire que toujours pour chaque valeur de  $n$ , il existe une valeur  $b_n$  telle que  $\hat{B}\Psi_n = b_n\Psi_n$ . Généralement les valeurs propres  $a_n$  et  $b_n$  sont différentes sans quoi les opérateurs seraient proportionnels...

Revenons dans notre état quantique. Pour que le résultat d'une mesure puisse nous apprendre quelque chose sur une grandeur physique  $A$ , nous avons vu qu'il fallait que l'on puisse écrire l'état  $\Psi$  du système comme une superposition des états propres de l'opérateur associé à cette grandeur. Nous avons vu aussi que ces états propres peuvent être représentés par les vecteurs propres de l'opérateur  $\hat{A}$  associé à  $A$ . Cet ensemble forme une base de l'espace des états. S'il existe un autre opérateur  $\hat{B}$  tel que  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ , les vecteurs propres de  $\hat{A}$  seront aussi ceux de  $\hat{B}$ . En supposant qu'elle existe, la grandeur  $B$  associée à l'opérateur  $\hat{B}$ , pourra donc être mesurée à partir du même état  $\Psi$ . Les grandeurs  $A$  et  $B$  seront dites compatibles, c'est-à-dire mesurables simultanément. Il semble que dans ce cas la mesure de l'une n'a pas d'influence sur la mesure de l'autre.

### 3.1.3 Évolution temporelle

Nous avons vu que la description de l'état d'un système quantique à l'instant  $t$  pouvait être envisagée par la donnée d'une fonction  $\Psi(\mathbf{q}, t)$ . La détermination de cette fonction repose sur un certain nombre d'hypothèses et son interprétation est possible à l'aune du principe de superposition. Si l'état  $\Psi(\mathbf{q}, t)$  se décompose linéairement à l'instant  $t$  sur une certaine famille d'autres états formant une base de l'espace vectoriel de tous les états, les coefficients de cette décomposition permettent de déterminer la probabilité des différents résultats d'une mesure que l'on effectuerait à cet instant.

Comment envisager l'évolution temporelle d'un tel système ?

Si l'évolution temporelle de  $\Psi(\mathbf{q}, t)$ , et donc sa dérivée par rapport à  $t$ , devait s'envisager à travers l'action d'un opérateur non linéaire sur  $\Psi(\mathbf{q}, t)$ , la théorie des équations différentielles nous indique alors que la structure d'espace vectoriel de l'ensemble des états volerait en éclats dans cette évolution. Dans ces conditions, nous devrions alors revoir à chaque instant le lien étroit que nous avons commencé à tisser entre le principe de superposition et le processus de mesure !

Le cadre de la théorie semble donc pour le moment intrinsèquement linéaire, peut-être l'expérience viendra-t-elle briser ce cadre, ou pas ! Dans un premier temps, et suivant le principe du rasoir d'Okam « pluralitas non est ponenda sine necessitate », restons linéaires...

3.1.3.1 Quel est l'adjoint de  $\hat{H}$  ?

De façon moins linguistique, l'hypothèse de linéarité s'écrit

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (3.7)$$

où  $\hat{H}$  est un opérateur linéaire et le facteur  $i\hbar$  conventionnel,  $\hbar$  est un paramètre réel dont la valeur n'est pas fixée pour le moment, nous verrons plus tard que ce paramètre doit être dimensionné. L'appellation  $\hat{H}$  est un hommage à Lagrange...

Nous savons que  $\Psi$  est représenté par une fonction de carré sommable, ainsi pour un état normé

$$\int \bar{\Psi}\Psi d\mathbf{q} = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial t} \left( \int \bar{\Psi}\Psi d\mathbf{q} \right) = \int \left( \Psi \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial t} + \bar{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) d\mathbf{q} = 0$$

En prenant le conjugué de la relation (3.7), on obtient

$$-i\hbar \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial t} = \overline{\hat{H}\Psi}$$

La dérivée temporelle de la norme de  $\Psi$  s'écrit donc

$$\int \frac{i}{\hbar} \left[ \Psi \overline{\hat{H}\Psi} - \bar{\Psi} \hat{H}\Psi \right] d\mathbf{q} = 0$$

en passant à l'adjoint sur le premier terme on trouve

$$\int \Psi \overline{\hat{H}\Psi} d\mathbf{q} = \left( \bar{\Psi}, \overline{\hat{H}\Psi} \right) = \left( \hat{H}\Psi, \Psi \right) = \left( \Psi, \hat{H}^\dagger \Psi \right) = \int \bar{\Psi} \hat{H}^\dagger \Psi d\mathbf{q}$$

et donc

$$\int \frac{i}{\hbar} \left[ \bar{\Psi} \hat{H}^\dagger \Psi - \bar{\Psi} \hat{H}\Psi \right] d\mathbf{q} = 0$$

soit

$$\frac{i}{\hbar} \int \bar{\Psi} \left[ \hat{H}^\dagger - \hat{H} \right] \Psi d\mathbf{q} = 0$$

ce résultat est vrai pour tout état normalisable, il implique donc que l'opérateur  $\hat{H}$  d'évolution temporelle est auto-adjoint

$$\hat{H}^\dagger = \hat{H}$$

Tiens, comme c'est bizarre, cet opérateur serait-il associé à une grandeur physique ?

## 3.1.3.2 Une nouvelle équation ?

Maintenant que nous savons que  $\hat{H}$  est auto-adjoint, étudions la dérivée temporelle de la valeur moyenne d'une grandeur physique. Nous avons vu que l'estimation la plus raisonnable de valeur moyenne  $\langle A \rangle$  des mesures d'une grandeur physique  $A$  s'écrit

$$\langle A \rangle = \int \bar{\Psi} \hat{A} \Psi d\mathbf{q}$$

Cette intégration possède une conséquence claire : la valeur moyenne  $\langle A \rangle$  ne dépend plus de  $\mathbf{q}$  sa seule variable est le temps  $t$ , ainsi

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t}$$

que nous pouvons aisément calculer

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t} = \int \left[ \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial t} \hat{A} \Psi + \bar{\Psi} \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \Psi + \bar{\Psi} \hat{A} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right] d\mathbf{q}$$

puis un peu comme tout à l'heure

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t} = \int \left[ \frac{i}{\hbar} \overline{\hat{H} \Psi} \hat{A} \Psi + \bar{\Psi} \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \Psi - \frac{i}{\hbar} \bar{\Psi} \hat{A} \hat{H} \Psi \right] d\mathbf{q}$$

observons de plus près le premier terme de l'intégrale,  $\hat{H}$  étant auto-adjoint, quelques manipulations donnent

$$\int \overline{\hat{H} \Psi} \hat{A} \Psi d\mathbf{q} = (\hat{H} \Psi, \hat{A} \Psi) = (\Psi, \hat{H}^\dagger \hat{A} \Psi) = (\Psi, \hat{H} \hat{A} \Psi) = \int \bar{\Psi} \hat{H} \hat{A} \Psi d\mathbf{q}$$

ainsi

$$\begin{aligned} \frac{d\langle A \rangle}{dt} &= \int \left[ \frac{i}{\hbar} \bar{\Psi} \hat{H} \hat{A} \Psi + \bar{\Psi} \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \Psi - \frac{i}{\hbar} \bar{\Psi} \hat{A} \hat{H} \Psi \right] d\mathbf{q} \\ &= \int \bar{\Psi} \left[ \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H}) + \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right] \Psi d\mathbf{q} \\ &= \int \bar{\Psi} \left[ \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}] + \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right] \Psi d\mathbf{q} \end{aligned}$$

Que l'on peut donc écrire

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} - \frac{i}{\hbar} [\hat{A}, \hat{H}] \right\rangle \quad (3.8)$$



Si l'on convient que

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} = \left\langle \frac{d\hat{A}}{dt} \right\rangle$$

l'affaire est dans le sac et l'on retrouve la mécanique classique. En effet, la relation (3.8) devient

$$\left\langle \frac{d\hat{A}}{dt} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} - \frac{i}{\hbar} [\hat{A}, \hat{H}] \right\rangle$$

Ainsi, en se souvenant de notre bonne vieille mécanique classique, dont l'équation fondamentale s'écrivait

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \{\varphi, \mathcal{H}\}$$

où  $\varphi$  était une observable classique, fonction du temps ainsi que des coordonnées et impulsions généralisées. La mécanique classique pourrait s'identifier à une vision moyenne des résultats de mesure quantiques en remplaçant le crochet de Poisson  $\{, \}$  par  $-\frac{i}{\hbar} [, ]$  et les observables classiques par des opérateurs auto-adjoints. L'opérateur  $\hat{H}$  d'évolution temporelle correspondrait alors au hamiltonien classique et ses valeurs propres seraient donc l'énergie du système.

**POSTULAT 3 : L'évolution dans le temps de l'état quantique  $\psi$  est régie par l'équation**

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

où  $\hat{H}$  est l'opérateur associé à l'énergie totale du système. Les opérateurs associés aux grandeurs physiques s'obtiennent à partir de leurs expressions classiques en remplaçant le crochet de poisson  $\{, \}$  par  $-\frac{i}{\hbar} [, ]$ .

### 3.1.4 Représentation spatiale

Appliquons sans tarder ce postulat dans le cas simple des observables position et impulsion.

Nous avons vu en mécanique classique que certains systèmes<sup>7</sup> possédant  $\ell$  degrés de liberté, admettent d'être décrits par des coordonnées canoniques  $\mathbf{q} := \{q_1, \dots, q_\ell\}$  et  $\mathbf{p} := \{p_1, \dots, p_\ell\}$  vérifiant

$$\forall \alpha, \beta = 1, \dots, \ell \quad \begin{cases} \{q_\alpha, p_\beta\} &= \delta_{\alpha\beta} \\ \{q_\alpha, q_\beta\} &= 0 \\ \{p_\alpha, p_\beta\} &= 0 \end{cases}$$

<sup>7</sup>Ceux qui acceptent de laisser décrire leur dynamique par un formalisme Hamiltonien. A minima, les systèmes conservatifs ont ce bon goût...

en mécanique quantique, pour chaque valeur de  $\alpha = 1, \dots, \ell$  les observables  $q_\alpha$  et  $p_\alpha$  de ce système seront donc associées à des opérateurs  $\widehat{q}_\alpha$  et  $\widehat{p}_\alpha$  tels que

$$\forall \alpha, \beta = 1, \dots, \ell \quad \begin{cases} [\widehat{q}_\alpha, \widehat{p}_\beta] = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \mathbb{I} \\ [\widehat{q}_\alpha, \widehat{q}_\beta] = 0 \\ [\widehat{p}_\alpha, \widehat{p}_\beta] = 0 \end{cases} \quad (3.9)$$

où  $\mathbb{I}$  et  $0$  représentent respectivement l'identité et l'opérateur nul sur l'espace des états. Ces relations sont dénommés relations de commutation canoniques.

Pourrait-on rendre ceci plus concret ? La réponse est positive mais il faut pour cela choisir une représentation du système par cette fameuse fonction  $\Psi$ . Supposons que  $\Psi = \Psi(\mathbf{q}, t)$ , la première relation de commutation canonique s'écrit

$$\widehat{q}_\alpha (\widehat{p}_\beta \Psi(\mathbf{q}, t)) - \widehat{p}_\beta (\widehat{q}_\alpha \Psi(\mathbf{q}, t)) = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \Psi(\mathbf{q}, t)$$

Plusieurs possibilités sont envisageable pour résoudre cette équation en  $\widehat{q}_\alpha$  et  $\widehat{p}_\beta$ . Certaines sont très formelles et très jolies ([JMLL2] ch. 4), on peut aussi procéder de façon intuitive. On remarque que l'action de ces deux opérateurs est complémentaire, après quelques essais on arrive assez vite à se persuader qu'une solution de la forme

$$\widehat{q}_\alpha = a q_\alpha \mathbb{I} \quad \text{et} \quad \widehat{p}_\beta = b \frac{d}{dq_\beta} \quad \text{avec} \quad (a, b) \in \mathbb{C}^2$$

est envisageable. Il ne reste plus qu'à essayer. En reportant on trouve

$$\widehat{q}_\alpha (\widehat{p}_\beta \Psi(\mathbf{q}, t)) = a q_\alpha \times \left( b \frac{d\Psi(\mathbf{q}, t)}{dq_\beta} \right)$$

puis

$$\begin{aligned} \widehat{p}_\beta (\widehat{q}_\alpha \Psi(\mathbf{q}, t)) &= b \frac{d}{dq_\beta} (a q_\alpha \times \Psi(\mathbf{q}, t)) \\ &= ab \left( \delta_{\alpha\beta} \Psi(\mathbf{q}, t) + q_\alpha \frac{d\Psi(\mathbf{q}, t)}{dq_\beta} \right) \end{aligned}$$

la relation de commutation s'écrit donc

$$abq_\alpha \frac{d\Psi(\mathbf{q}, t)}{dq_\beta} - ab \delta_{\alpha\beta} \Psi(\mathbf{q}, t) - abq_\alpha \frac{d\Psi(\mathbf{q}, t)}{dq_\beta} = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \Psi(\mathbf{q}, t)$$

Ainsi en imposant  $ab = -i\hbar$  le tour est joué... La solution n'est donc pas unique, on prendra

$$\text{Si } \Psi = \Psi(\mathbf{q}, t) \quad \begin{cases} \widehat{q}_\alpha = q_\alpha \mathbb{I} \\ \widehat{p}_\beta = -i\hbar \frac{d}{dq_\beta} \end{cases} \quad (3.10)$$

Dans ce qui précède nous avons représenté l'état quantique  $\Psi$  par une fonction des positions  $\mathbf{q}$  et du temps  $t$ . On parle de la représentation  $q$  de l'état  $\Psi$ . Rien ne nous oblige à un tel choix, l'état d'un système peut aussi concerner les impulsions de celui-ci. Cet état  $\Phi$  sera alors représenté par une fonction complexe des variables  $\mathbf{p}$  et  $t$ , notée<sup>8</sup>  $\Phi(\mathbf{p}, t)$ . Avec les définitions (3.10), on a toujours

$$\begin{aligned} [\widehat{q}_\alpha, \widehat{p}_\beta] \Phi(\mathbf{p}, t) &= q_\alpha \left( -i\hbar \frac{d\Phi(\mathbf{p}, t)}{dq_\beta} \right) - \left[ -i\hbar \frac{d}{dq_\beta} (q_\alpha \Phi(\mathbf{p}, t)) \right] \\ &= 0 + i\hbar \delta_{\alpha\beta} \Phi(\mathbf{p}, t) + i\hbar q_\alpha \frac{d\Phi(\mathbf{p}, t)}{dq_\beta} \\ &= i\hbar \delta_{\alpha\beta} \mathbb{I}[\Phi(\mathbf{p}, t)] \end{aligned}$$

mais l'on peut entrevoir une autre solution. En effet, en posant

$$\text{Si } \Phi = \Phi(\mathbf{p}, t) \quad \begin{cases} \widehat{q}_\alpha = i\hbar \frac{d}{dp_\alpha} \\ \widehat{p}_\beta = p_\beta \mathbb{I} \end{cases} \quad (3.11)$$

on a aussi

$$\begin{aligned} [\widehat{q}_\alpha, \widehat{p}_\beta] \Phi(\mathbf{p}, t) &= i\hbar \frac{d}{dp_\alpha} [p_\beta \Phi(\mathbf{p}, t)] - i\hbar p_\beta \frac{d\Phi(\mathbf{p}, t)}{dp_\alpha} \\ &= i\hbar \delta_{\alpha\beta} \Phi(\mathbf{p}, t) + i\hbar p_\beta \frac{d\Phi(\mathbf{p}, t)}{dp_\alpha} - i\hbar p_\beta \frac{d\Phi(\mathbf{p}, t)}{dp_\alpha} \\ &= i\hbar \delta_{\alpha\beta} \mathbb{I}[\Phi(\mathbf{p}, t)] \end{aligned}$$

On parle alors de la représentation  $p$  de l'état  $\Phi$ . Notons que l'on pourrait définir des représentations mixtes ... Toutes les représentations d'un état quantiques sont équivalentes, seule la base de l'espace des états utilisée varie. Par exemple, la valeur moyenne d'une observable doit être indépendante de la représentation utilisée, ainsi pour la position

$$\langle q_\alpha \rangle = \int \overline{\Psi(\mathbf{q}, t)} \times \widehat{q}_\alpha (\Psi(\mathbf{q}, t)) d\mathbf{q} = \int \overline{\Phi(\mathbf{p}, t)} \times \widehat{q}_\alpha (\Phi(\mathbf{p}, t)) d\mathbf{p}$$

en utilisant les deux expressions de l'opérateur  $\widehat{q}_\alpha$  dans chacune des représentation  $q$  et  $p$  on a donc

$$\int q_\alpha \overline{\Psi(\mathbf{q}, t)} \Psi(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q} = i\hbar \int \overline{\Phi(\mathbf{p}, t)} \frac{d\Phi(\mathbf{p}, t)}{dp_\alpha} d\mathbf{p}$$

<sup>8</sup>Les notations ne sont pas encore très claires au stade où nous en sommes. Le prochain chapitre a pour objectif de clarifier la situation. Patience...

Le produit en variable  $\mathbf{q}$  devient la dérivée en variable  $\mathbf{p}$  : il s'agit de la propriété fondamentale de la transformée de Fourier. Vérifions qu'il s'agit bien d'elle, pour cela posons

$$\begin{aligned}\Phi(\mathbf{p}, t) &= \mathcal{F}(\Psi(\mathbf{q}, t))(\mathbf{p}, t) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\ell/2}} \int d\mathbf{q} \Psi(\mathbf{q}, t) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}}\end{aligned}$$

C'est ici que l'on tire tout l'avantage d'avoir introduit une constante  $\hbar$  dont la dimension égale à celle du produit scalaire  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}$ , soit le joule.seconde, permet d'avoir un nombre dans l'exponentielle...

Dans ces conditions nous avons

$$\begin{aligned}\langle q_\alpha \rangle &= i\hbar \int \overline{\Phi(\mathbf{p}, t)} \frac{d\Phi(\mathbf{p}, t)}{dp_\alpha} d\mathbf{p} \\ &= i\hbar \int d\mathbf{p} \left( \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\ell/2}} \int d\mathbf{q} \overline{\Psi(\mathbf{q}, t)} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}} \right) \frac{d}{dp_\alpha} \left( \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\ell/2}} \int d\mathbf{q}' \Psi(\mathbf{q}', t) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}'} \right) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^\ell} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{q} \overline{\Psi(\mathbf{q}, t)} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}} \int d\mathbf{q}' q'_\alpha \Psi(\mathbf{q}', t) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}'}\end{aligned}$$

On fait apparaître une distribution de Dirac dans la dernière intégrale en écrivant que

$$q'_\alpha \Psi(\mathbf{q}', t) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}'} = \int d\mathbf{q}'' q''_\alpha \Psi(\mathbf{q}'', t) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}''} \delta(\mathbf{q}' - \mathbf{q}'')$$

on obtient donc

$$\langle q_\alpha \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^\ell} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{q} \overline{\Psi(\mathbf{q}, t)} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}} \int d\mathbf{q}' \int d\mathbf{q}'' q''_\alpha \Psi(\mathbf{q}'', t) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}''} \delta(\mathbf{q}' - \mathbf{q}'')$$

si le théorème de Fubini s'applique, on peut regrouper les exponentielles pour avoir

$$\langle q_\alpha \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^\ell} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{q} \int d\mathbf{q}' \int d\mathbf{q}'' \overline{\Psi(\mathbf{q}, t)} q''_\alpha \Psi(\mathbf{q}'', t) e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{q}'')} \delta(\mathbf{q}' - \mathbf{q}'')$$

on peut alors intégrer sur  $\mathbf{p}$ , on sait bien qu'au sens des distributions

$$\int d\mathbf{p} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{q}'')} = \hbar^\ell \int d\mathbf{x} e^{i\mathbf{x} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{q}'')} = (2\pi\hbar)^\ell \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}'')$$

ainsi

$$\langle q_\alpha \rangle = \int d\mathbf{q} \int d\mathbf{q}' \int d\mathbf{q}'' \overline{\Psi(\mathbf{q}, t)} q''_\alpha \Psi(\mathbf{q}'', t) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}'') \delta(\mathbf{q}' - \mathbf{q}'')$$

l'intégration sur  $\mathbf{q}'$  est immédiate

$$\int d\mathbf{q}' \delta(\mathbf{q}' - \mathbf{q}'') = 1(\mathbf{q}'')$$

Il s'agit de la fonction de  $\mathbf{q}''$  qui vaut toujours 1, on a donc

$$\langle q_\alpha \rangle = \int d\mathbf{q} \int d\mathbf{q}'' \overline{\Psi(\mathbf{q}, t)} q_\alpha'' \Psi(\mathbf{q}'', t) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}'')$$

l'intégration sur  $\mathbf{q}''$  devient alors très simple

$$\int d\mathbf{q}'' q_\alpha'' \Psi(\mathbf{q}'', t) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}'') = q_\alpha \Psi(\mathbf{q}, t)$$

et finalement

$$\langle q_\alpha \rangle = \int d\mathbf{q} \overline{\Psi(\mathbf{q}, t)} q_\alpha \Psi(\mathbf{q}, t)$$

ce qui fallait démontrer...

Nous retiendrons que la fonction de  $\mathbf{q}$  qui représente un état quantique est la transformée de Fourier de la fonction de  $\mathbf{p}$  qui représente le même état.

Il est temps que nous nous dotions d'un formalisme adapté à toutes ces nouvelles choses.

## 3.2 Formulation de Dirac de la mécanique quantique

### 3.2.1 Définitions, propriétés

Nous avons vu que l'élément central de la théorie quantique était rassemblé dans la notion d'état quantique  $\Psi$ . Nous avons vu aussi que l'ensemble des états quantiques potentiellement accessibles à un système ne pouvait être qu'un espace vectoriel. Pour signaler la nature vectorielle d'un objet on utilise souvent une notation spécifique qui est souvent une flèche ou l'utilisation d'un caractère gras. Dans le contexte de la mécanique quantique, P. A. M. Dirac utilisa une autre notation et une autre dénomination...

Nous avons supposé que l'état quantique d'un système pouvait être représenté par une fonction du temps et des variables canoniques  $\mathbf{q}, \mathbf{p}$  de ce système. Pour différencier d'une part l'objet mathématique vectoriel « état  $\Psi$  » et d'autre part ses composantes que constitue l'ensemble des nombres complexes  $\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  pour  $t$  fixé et  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  variables, Dirac note

$$|\Psi_t\rangle : \text{état d'un système à l'instant } t$$

Le principe de superposition et son interprétation probabiliste nous ont permis de voir que l'ensemble des états d'un système quantique est un espace vectoriel  $\mathbb{H}$  et que le corps associé à la construction de  $\mathbb{H}$  est celui des nombres complexes. Dans le cadre de cette interprétation la probabilité de transition entre deux états  $|\Psi_t\rangle$  et

$|\Phi_{t'}\rangle$  s'écrit comme du carré du module du produit scalaire entre les deux vecteurs caractérisant ces états

$$P(|\Psi_t\rangle \rightarrow |\Phi_{t'}\rangle) = |(|\Psi_t\rangle, |\Phi_{t'}\rangle)|^2$$

les parenthèses et la virgule signifient habituellement le produit scalaire entre les deux vecteurs que l'on note désormais  $|\Psi_t\rangle$  et  $|\Phi_{t'}\rangle$ . Il est bien connu que l'on peut construire une forme linéaire  $F_{|\Psi_t\rangle}$  à partir d'un vecteur  $|\Psi_t\rangle$ , il suffit en effet de poser

$$F_{|\Psi_t\rangle}(|\Phi_{t'}\rangle) = (|\Psi_t\rangle, |\Phi_{t'}\rangle)$$

de manière formelle on peut écrire  $F_{|\Psi_t\rangle} = (|\Psi_t\rangle, \cdot)$ . Cette forme linéaire est un élément de l'ensemble  $\mathbb{H}^*$  des formes linéaires agissant sur  $\mathbb{H}$ . Cette ensemble est appelé dual de  $\mathbb{H}$ . Il est bien connu que  $\mathbb{H}^*$  est lui aussi un espace vectoriel, la notation introduite par Dirac pour représenter l'élément de  $\mathbb{H}^*$  associé, grâce à  $F_{|\Psi_t\rangle}$ , au vecteur  $|\Psi_t\rangle$  de  $\mathbb{H}$  est la suivante

$$\text{Si } |\Psi_t\rangle \in \mathbb{H}, \text{ alors } F_{|\Psi_t\rangle} = (|\Psi_t\rangle, \cdot) := \langle \Psi_t | \in \mathbb{H}^*$$

Le fait que  $\mathbb{H}$ , muni de la norme associée à cette probabilité de transition, soit un espace de Hilbert assure l'existence d'une relation bijective entre  $|\Psi_t\rangle$  et  $\langle \Psi_t |$  pour tout vecteur  $|\Psi_t\rangle$  de  $\mathbb{H}$ . Avec cette notation le produit scalaire entre deux états devrait être noté  $\langle \Psi_t | \Phi_{t'} \rangle$ , Dirac simplifia l'affaire en supprimant l'une des deux barres : le crochet (*bracket* en anglais) entre  $|\Psi_t\rangle$  et  $|\Phi_{t'}\rangle$  perd une barre, Dirac décide donc de séparer le *bracket* en un *bra* qui vit dans  $\mathbb{H}^*$ , un *ket* qui vit dans  $\mathbb{H}$  et donc de supprimer le  $c$  !

Qui a dit que les anglais n'avaient pas d'humour !

Pour résumer, on peut dire que le ket  $|\Phi_{t'}\rangle$  est l'élément de  $\mathbb{H}$  qui est associé à l'état  $\Phi$  à l'instant  $t'$ , le bra  $\langle \Psi_t |$  est l'élément de  $\mathbb{H}^*$  associé à l'état  $\Psi$  à l'instant  $t$  et la probabilité de transition entre ces deux états est notée

$$P(|\Psi_t\rangle \rightarrow |\Phi_{t'}\rangle) = |(|\Psi_t\rangle, |\Phi_{t'}\rangle)|^2 = |\langle \Psi_t | \Phi_{t'} \rangle|^2$$

Le fait que le corps des scalaires soit celui des nombres complexes rend le produit scalaire non commutatif, on a dans ce cas

$$(|\Psi_t\rangle, |\Phi_{t'}\rangle) = \overline{(|\Phi_{t'}\rangle, |\Psi_t\rangle)}$$

soit en notation de Dirac

$$\langle \Psi_t | \Phi_{t'} \rangle = \overline{\langle \Phi_{t'} | \Psi_t \rangle}$$

La raison d'une telle antisymétrie provient du fait que l'on souhaite construire une norme à partir du produit scalaire. Oublions le temps quelques instants : si, par définition, nous souhaitons que  $\langle \Psi | \Psi \rangle$  représente le carré de la norme du vecteur  $|\Psi\rangle$ , il est nécessaire que pour tout complexe  $\lambda$ , la quantité positive  $|\lambda|^2 \langle \Psi | \Psi \rangle$  représente le carré de la norme du vecteur  $\lambda |\Psi\rangle$ . C'est pourquoi, on aura de façon générale

$$\forall (\lambda, \mu) \in \mathbb{C}^2, \quad \langle \lambda \Psi | \mu \Phi \rangle = \bar{\lambda} \mu \langle \Psi | \Phi \rangle$$

et, avec des notations évidentes

$$\begin{aligned} (|\Psi\rangle, \lambda_1 |\Phi_1\rangle + \lambda_2 |\Phi_2\rangle) &= \lambda_1 \langle\Psi|\Phi_1\rangle + \lambda_2 \langle\Psi|\Phi_2\rangle \\ (\lambda_1 |\Psi_1\rangle + \lambda_2 |\Psi_2\rangle, |\Phi\rangle) &= \overline{\lambda_1} \langle\Psi_1|\Phi\rangle + \overline{\lambda_2} \langle\Psi_2|\Phi\rangle \end{aligned}$$

### 3.2.2 Relation de fermeture et applications

Une base de l'espace  $\mathbb{H}$  des états est un ensemble de vecteurs de  $\mathbb{H}$ ,  $\mathcal{B} = \{|\Psi_n\rangle \mid n \in I\}$  où  $I$  est un ensemble *dénombrable*, tel que

$$\forall |\Psi\rangle \in \mathbb{H}, \text{ la décomposition } |\Psi\rangle = \sum_{n \in I} c_n |\Psi_n\rangle \text{ avec } c_n \in \mathbb{C} \text{ soit unique.}$$

Il est clair que le coefficient complexe  $c_n$  correspond à la projection de  $|\Psi\rangle$  sur la droite engendrée par  $|\Psi_n\rangle$ , dans le formalisme de Dirac nous avons donc

$$c_n = F_{|\Psi_n\rangle}(|\Psi\rangle) = \langle\Psi_n|\Psi\rangle$$

la décomposition de  $|\Psi\rangle$  s'écrira donc

$$|\Psi\rangle = \sum_{n \in I} \langle\Psi_n|\Psi\rangle |\Psi_n\rangle = \sum_{n \in I} |\Psi_n\rangle \langle\Psi_n|\Psi\rangle$$

Cette relation permet de voir que

$$\boxed{\sum_{n \in I} |\Psi_n\rangle \langle\Psi_n| = \text{Id}}$$

où  $\text{Id}$  désigne l'opérateur identité sur  $\mathbb{H}$ . Cette relation est appelée condition de complétude par les mathématiciens, les physiciens parlent plutôt de *relation de fermeture*. Cette relation est un membre éminent de l'arsenal des techniques disponibles pour manipuler les objets quantiques. Considérons à titre d'exemple le fameux théorème de Pythagore, on écrit tour à tour

$$\begin{aligned} \langle\Psi|\Psi\rangle &= \langle\Psi|\text{Id}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\left(\sum_{n \in I} |\Psi_n\rangle \langle\Psi_n|\right)|\Psi\rangle = \sum_{n \in I} \langle\Psi|\Psi_n\rangle \langle\Psi_n|\Psi\rangle \\ &= \sum_{n \in I} \overline{\langle\Psi_n|\Psi\rangle} \langle\Psi_n|\Psi\rangle \\ &= \sum_{n \in I} |\langle\Psi_n|\Psi\rangle|^2 = \sum_{n \in I} |c_n|^2 \end{aligned}$$

si l'on considère un état normalisé<sup>9</sup>, on retrouve bien le fait que le carré de chaque  $c_n$  représente la probabilité de transition de l'état  $|\Psi\rangle$  vers l'état  $|\Psi_n\rangle$  comme nous avons essayé de l'expliquer dans les postulats.

<sup>9</sup>C'est-à-dire de norme unité...

### 3.2.3 Opérateurs

La relation de fermeture permet également de manipuler automatiquement les opérateurs associés aux observables quantiques. Soit un opérateur linéaire  $\hat{A}$  agissant sur  $\mathbb{H}^{10}$ , comment noter le produit scalaire  $(|\Psi\rangle, \hat{A}|\Phi\rangle)$ ? Une réponse rapide consiste à poser

$$(|\Psi\rangle, \hat{A}|\Phi\rangle) = \langle\Psi|\hat{A}|\Phi\rangle \quad (3.12)$$

Cette notation, qui est bel est bien utilisée dans les cours de physique, est cependant ambiguë car elle laisse planer un doute si  $\hat{A}$  n'est pas auto-adjoint. En effet, si l'on interprète la relation  $\langle\Psi|\hat{A}|\Phi\rangle$  comme l'action de  $\hat{A}$  sur  $|\Phi\rangle$  projetée dans la direction indiquée par le vecteur  $|\Psi\rangle$ , on trouve

$$\langle\Psi|\hat{A}|\Phi\rangle = (|\Psi\rangle, \hat{A}|\Phi\rangle) = (\hat{A}^\dagger|\Psi\rangle, |\Phi\rangle)$$

Mais on peut aussi interpréter  $\langle\Psi|\hat{A}|\Phi\rangle$  comme la projection de  $|\Phi\rangle$  dans la direction indiquée par le vecteur  $\hat{A}|\Psi\rangle$  soit

$$\langle\Psi|\hat{A}|\Phi\rangle = (\hat{A}|\Psi\rangle, |\Phi\rangle) = (|\Psi\rangle, \hat{A}^\dagger|\Phi\rangle)$$

On remarque donc que si l'opérateur  $\hat{A}$  est auto-adjoint, i.e.  $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ , la notation ne pose pas de problème, dans le cas contraire il faut rajouter une convention et poser

$$\langle\Psi|\hat{A} := \hat{A}^\dagger|\Psi\rangle$$

ainsi dans tous les cas

$$\langle\Psi|\hat{A}|\Phi\rangle = \begin{cases} (|\Psi\rangle, \hat{A}|\Phi\rangle) & \text{si on fait agir } \hat{A} \text{ à droite} \\ (\langle\Psi|\hat{A}, |\Phi\rangle) = (\hat{A}^\dagger|\Psi\rangle, |\Phi\rangle) = (|\Psi\rangle, \hat{A}|\Phi\rangle) & \text{si on fait agir } \hat{A} \text{ à gauche} \end{cases}$$

avec cette définition et pour un opérateur quelconque  $\hat{M}$  nous aurons

$$\langle\Psi|\hat{M}|\Phi\rangle = (|\Psi\rangle, \hat{M}|\Phi\rangle) = (\hat{M}^\dagger|\Psi\rangle, |\Phi\rangle) = \overline{(|\Phi\rangle, \hat{M}^\dagger|\Psi\rangle)} = \overline{\langle\Phi|\hat{M}^\dagger|\Psi\rangle}$$

C'est le moment de faire un petit rappel de chose bien connues mais toujours utiles

$$\begin{aligned} (\hat{M}^\dagger)^\dagger &= \hat{M} \\ \forall \lambda \in \mathbb{C}, (\lambda \hat{M})^\dagger &= \bar{\lambda} \hat{M}^\dagger \end{aligned}$$

<sup>10</sup>Notons ici qu'en toute rigueur il faudrait préciser que  $\hat{A}(\mathbb{H}) \subset \mathbb{H}$  sans quoi l'action de  $\hat{A}$  nous ferait sortir de notre cadre d'étude. Or même pour des opérateurs simple cette propriété n'est pas immédiate sans certaines restrictions. C'est le fâmeux problème des domaine d'opérateurs. Nous n'entrerons pas dans ce genre de raffinements, mais nous ferons une provisions de ciertes ...



$$\begin{aligned}(\widehat{M} + \widehat{N})^\dagger &= \widehat{M}^\dagger + \widehat{N}^\dagger \\ (\widehat{M} \widehat{N})^\dagger &= \widehat{N}^\dagger \widehat{M}^\dagger\end{aligned}$$

et de conseiller à ceux qui ne sauraient pas prouver ces affirmations de se réveiller...

### 3.2.4 Observables

Il est temps de reprendre les éléments du postulat 2 dans la notation de Dirac.

Toute observable  $A$  est associée à un opérateur auto-adjoint  $\widehat{A}$ . Les solutions du problème

$$\widehat{A}|\Psi_n\rangle = a_n|\Psi_n\rangle$$

sont les valeurs propres  $a_n$  de  $\widehat{A}$  et les kets propres associés  $|\Psi_n\rangle$ . Nous avons vu qu'en mécanique quantique les valeurs propres de  $\widehat{A}$  correspondait aux différents résultats possibles de la mesure de l'observable  $A$ . Nous avons montré par ailleurs que le fait que ces résultats de mesures soient toujours des nombres réels, avait pour conséquence que  $\widehat{A}$  soit auto-adjoint :  $\widehat{A} = \widehat{A}^\dagger$ , l'ensemble de ces nombres réels, appelé spectre de  $A$ , peut être de deux natures différentes : discret ou continu.

#### 3.2.4.1 Spectre discret

Si l'ensemble  $\mathbb{S} = \{a_1, a_2, \dots, a_n, \dots\}$  peut être mis en relation bijective avec  $\mathbb{N}$  ou une partie de  $\mathbb{N}$ , il est alors dit dénombrable, et le spectre de  $\widehat{A}$  qualifié de discret. Les kets propres associés à ces vecteurs propres forment une famille dénombrable de vecteurs indépendants qui engendre l'espace des états, il est clair que cette famille est libre<sup>11</sup> et qu'elle forme donc une base de cet espace. Comme nous l'avons déjà vu cette base est orthonormée si l'on prend soin de normer les différents kets  $|\Psi_n\rangle$ . Avec le formalisme de Dirac cette démonstration devient ludique : en effet, considérons deux kets propres  $|\Psi_n\rangle$  et  $|\Psi_m\rangle$  associés à deux valeurs propres distinctes  $a_n \neq a_m$ , on a respectivement

$$\widehat{A}|\Psi_n\rangle = a_n|\Psi_n\rangle \quad \text{et} \quad \widehat{A}|\Psi_m\rangle = a_m|\Psi_m\rangle$$

la quantité  $\langle\Psi_m|\widehat{A}|\Psi_n\rangle$  peut être calculée en faisant agir l'opérateur à droite ou à gauche. En n'oubliant pas que  $\widehat{A} = \widehat{A}^\dagger$  et que les valeurs propres sont réelles, on a dans chacun des cas

$$\langle\Psi_m|\widehat{A}|\Psi_n\rangle = \begin{cases} \left(\langle\Psi_m|, \widehat{A}|\Psi_n\rangle\right) = a_n \left(\langle\Psi_m|, |\Psi_n\rangle\right) = a_n \langle\Psi_m|\Psi_n\rangle \\ \left(\widehat{A}^\dagger|\Psi_m\rangle, |\Psi_n\rangle\right) = \left(\widehat{A}|\Psi_m\rangle, |\Psi_n\rangle\right) = a_m \left(\langle\Psi_m|, |\Psi_n\rangle\right) = a_m \langle\Psi_m|\Psi_n\rangle \end{cases}$$

<sup>11</sup>C'est une propriété bien connue des familles de vecteurs propres ...

Ces deux résultats doivent être égaux, ainsi

$$a_n \langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = a_m \langle \Psi_m | \Psi_n \rangle \Rightarrow (a_n - a_m) \langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = 0$$

étant donné que  $a_n \neq a_m$  on a donc  $\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = 0$  : deux kets propres associés à des valeurs propres distinctes sont orthogonaux.

Lorsqu'il existe plusieurs kets propres  $\{|\Psi_{n1}\rangle, |\Psi_{n2}\rangle, \dots, |\Psi_{n\ell}\rangle, \dots\}$  associés à une même valeur propre  $a_n$ , on dit que cette valeur propre est dégénérée. L'interprétation physique de cette situation est claire : il existe plusieurs états quantiques distincts dans lesquels le résultat d'une mesure de  $A$  donnera la valeur  $a_n$ .

On peut décomposer un état quelconque  $|\Psi\rangle$  sur la base formée par les vecteurs propres de  $\hat{A}$ . Notons,  $\alpha_{n \in I}$  les coefficients de cette décomposition

$$|\Psi\rangle = \sum_{n \in I} \alpha_n |\Psi_n\rangle$$

La probabilité de transition entre l'état  $|\Psi\rangle$  vers l'état  $|\Psi_m\rangle$  se calcule, comme nous l'avons vu plus haut, par la relation

$$P(|\Psi\rangle \rightarrow |\Psi_m\rangle) = |\langle \Psi | \Psi_m \rangle|^2$$

la décomposition du ket  $|\Psi\rangle$  correspond à celle du bra  $\langle \Psi | = \sum_{n \in I} \overline{\alpha_n} \langle \Psi_n |$ , les vecteurs propres étant orthogonaux, le calcul de la probabilité est immédiat, il donne

$$\begin{aligned} P(|\Psi\rangle \rightarrow |\Psi_m\rangle) &= |\langle \Psi | \Psi_m \rangle|^2 \\ &= \left| \sum_{n \in I} \overline{\alpha_n} \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle \right|^2 = \left| \sum_{n \in I} \overline{\alpha_n} \delta_{nm} \right|^2 = |\overline{\alpha_m}|^2 = |\alpha_m|^2 \end{aligned}$$

L'état  $|\Psi_m\rangle$  correspond à celui dans lequel le résultat d'une mesure de  $A$  donne  $a_m$ , nous pouvons donc en conclure que

- si la valeur propre  $a_n$  n'est pas dégénérée, il existe un seul vecteur propre  $|\Psi_n\rangle$  correspondant, et

$$P(a_n) = |\langle \Psi | \Psi_n \rangle|^2 = |\alpha_n|^2$$

- si la valeur propre est dégénérée, il existe une collection d'états quantiques  $\{\dots, |\Psi_{n\ell}\rangle, \dots\}$  correspondant à cette valeur propre, chacun de ces états indépendants réalise une mesure de  $A$  ayant  $a_n$  pour résultat. La formule de la probabilité des événements indépendants assure que

$$P(a_n) = \sum_{\ell} |\langle \Psi | \Psi_{n\ell} \rangle|^2 = \sum_{\ell} |\alpha_{n\ell}|^2$$

N'oublions pas que c'est le fait de mesurer qui va mettre le système dans l'état correspondant au résultat de la mesure. Avant celle-ci, la seule chose à laquelle nous avons accès est la probabilité de transition entre les divers états. Tout ceci commence à prendre forme...

## 3.2.4.2 Spectre continu

Le cas discret de la section précédente est le plus simple, il n'est cependant pas le plus général. Envisageons, par exemple le cas de l'opérateur impulsion  $\widehat{P}$  en représentation  $q$ , et plaçons nous pour simplifier en dimension 1 : le système possède donc une coordonnée généralisée  $q$  conjuguée à une impulsion  $p$ . L'opérateur  $\widehat{P}$  est selon les postulats associé à la grandeur physique  $p$ . Nous avons vu en 3.1.4 que cet opérateur agissait en dérivant sur un état  $|\Psi\rangle$  en le multipliant par  $-i\hbar$  et en le dérivant par rapport à la variable  $q$ . On montre facilement que cet opérateur est auto-adjoint. Un vecteur propre  $|\pi_a\rangle$  associé à la valeur propre  $a$  de cet opérateur devra vérifier

$$\widehat{P}|\pi_a\rangle = -i\hbar \frac{d|\pi_a\rangle}{dq} = a|\pi_a\rangle \quad \forall q \in \mathbb{R} \quad (3.13)$$

la solution de cette équation est immédiate

$$\forall q \in \mathbb{R} \quad |\pi_a\rangle = e^{iaq/\hbar} |\pi_0\rangle$$

ou le ket  $|\Psi_0\rangle$  est indépendant de  $q$ . Si  $a \in \mathcal{I}$  où  $\mathcal{I}$  est un intervalle ouvert de  $\mathbb{R}$  l'ensemble de ces vecteurs propres potentiels est donc  $\mathcal{E} = \{|\pi_a\rangle = e^{iaq/\hbar} |\pi_0\rangle, a \in \mathcal{I}\}$ . Chaque valeur de  $a$  définit un élément de  $\mathcal{E}$  qui est lui-même une fonction de  $q$  définie sur  $\mathbb{R}$ , il est donc clair que  $\mathcal{E}$  n'est pas dénombrable et ne peut donc en aucun cas constituer une base de quoi que ce soit. Il s'agit là d'une différence fondamentale avec le cas discret. Pour marquer cette différence on dit que  $|\pi_a\rangle$  est un pseudo-vecteur propre ou un vecteur propre généralisé de l'opérateur  $\widehat{P}$ .

Il n'est pas question de restreindre le domaine d'application de la mécanique quantique au cas des observables associées à des opérateurs ayant un spectre discret ! Il faut simplement faire attention à ce que l'on est capable d'écrire dans le cas d'un spectre continu...

En considérant deux valeurs propres différentes  $a \neq a'$ , et en généralisant les notations précédentes nous aurons toujours

$$\langle \pi_{a'} | \widehat{P} | \pi_a \rangle = \begin{cases} a \langle \pi_{a'} | \pi_a \rangle \\ a' \langle \pi_{a'} | \pi_a \rangle \end{cases}$$

suivant que  $\widehat{P}$  agisse sur le ket  $|\pi_a\rangle$  ou sur le bra  $\langle \pi_{a'}|$ , il est alors facile d'en conclure que

$$(a - a') \langle \pi_{a'} | \pi_a \rangle = 0$$

et donc

$$\langle \pi_{a'} | \pi_a \rangle = 0 \quad \text{si } a \neq a'$$

Ce résultat nous permet de tenter de généraliser la relation de fermeture discrète à sa consœur continue

$$\boxed{\text{Id} = \int_{a \in \mathcal{I}} |\pi_a\rangle \langle \pi_a| da} \quad (3.14)$$

Un état quelconque sera ainsi associé au ket

$$|\Psi\rangle = \int_{a \in \mathcal{I}} |\pi_a\rangle \langle \pi_a | \Psi \rangle da \quad (3.15)$$

en projetant sur  $|\pi_{a'}\rangle$ , il vient

$$\langle \pi_{a'} | \Psi \rangle = \int_{a \in \mathcal{I}} \langle \pi_{a'} | \pi_a \rangle \langle \pi_a | \Psi \rangle da$$

C'est à ce moment précis qu'apparaît l'affaire ...

Nous avons vu que la quantité  $\langle \pi_{a'} | \pi_a \rangle$  est nulle si  $a \neq a'$  mais, lorsque l'on calcule l'intégrale sur  $a$  de son produit avec une quantité qui dépend de  $a$ , on trouve la valeur de cette quantité en  $a = a'$ . C'est ainsi que P.A.M. Dirac inventa dans les années 30, la distribution de Dirac !

$$\delta(a - a') = \langle \pi_{a'} | \pi_a \rangle$$

qui est donc telle que pour toute fonction  $\varphi(a)$  définie sur  $\mathcal{I}$  on a

$$\varphi(a) = \int_{a' \in \mathcal{I}} \delta(a - a') \varphi(a') da'$$

en prenant pour  $\varphi$  la fonction qui vaut 1 sur  $\mathcal{I}$  et 0 sur  $\mathbb{R} \setminus \mathcal{I}$ , une intégration par partie montre même que

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(a) da$$

On remarque donc que si les vecteurs propres généralisés  $|\pi_a\rangle$  sont bien orthogonaux entre eux, ils ne sont pas normés, ni même normalisables. La seule « valeur » que l'on pourrait attribuer à la quantité  $\langle \pi_a | \pi_a \rangle$  est  $\delta(0)$  qui semble infinie.

Ainsi  $|\pi_a\rangle$  n'est pas un vecteur de l'espace de Hilbert des états quantiques du système considéré, mais la relation de fermeture (3.14) et sa conséquence (3.15) nous montrent comment décomposer tout de même un état quantique sur les éléments de  $\mathcal{E}$ .

### 3.2.5 Fonction d'onde

L'excursion hasardeuse dans le domaine du spectre continu des opérateurs linéaires va nous permettre de donner naissance à une formulation efficace de la mécanique quantique à travers sa représentation sous forme de fonctions. Dans le chapitre introductif sur les postulats de la mécanique quantique, nous avons mentionné le fait qu'il serait sympathique de pouvoir relier la notion abstraite d'état quantique à la notion tout aussi abstraite, mais plus familière, de fonction de carré sommable. Tentons d'éclaircir ce mystère...

Afin de simplifier les notations, considérons un système physique possédant un seul degré de liberté, pour lequel on peut donc définir une coordonnée généralisée

$q$ . Comme nous l'avons vu lors des postulats, cette grandeur physique<sup>12</sup> est associée à un opérateur auto-adjoint  $\hat{Q}$ . Supposons que lors d'une mesure nous trouvions  $q = a$ , selon les principes quantiques nous en déduisons qu'immédiatement après cette mesure, le système se trouve dans l'état  $|\chi_a\rangle$  tel que

$$\hat{Q}|\chi_a\rangle = a|\chi_a\rangle$$

Généralement,  $a$  peut varier continuellement dans un intervalle  $\mathcal{I} \in \mathbb{R}$ . Il est donc clair que  $\hat{Q}$  possède généralement un spectre continu.

### 3.2.5.1 Représentation $q$

Plaçons-nous en représentation  $q$ . Nous avons vu en 3.1.4 que l'action de  $\hat{Q}$  sur un état revenait à multiplier cet état par la grandeur physique  $q$ , l'équation propre précédente s'écrit donc dans cette représentation

$$\hat{Q}|\chi_a\rangle = q|\chi_a\rangle = a|\chi_a\rangle \quad \forall q \in \mathbb{R}$$

Le vecteur propre  $|\chi_a\rangle$  qui intervient dans cette équation propre fait donc à nouveau intervenir la distribution de Dirac : il sélectionne la valeur  $q = a$  parmi toutes les valeurs possibles de  $q$ . En utilisant les résultats du paragraphe précédent on écrira donc

$$\forall q \in \mathbb{R} \quad |\chi_a\rangle = \delta(q - a) |\chi_0\rangle$$

Une fois de plus cet état n'est pas dans l'espace des états, mais comme nous l'avons fait plus haut on peut s'en servir pour décomposer les états accessibles au système en écrivant

$$|\Psi\rangle = \int |\chi_a\rangle \langle \chi_a | \Psi \rangle da$$

Pour chaque valeur de  $a$  le vecteur propre généralisé correspondant est une fonction de  $q$ , il en est donc de même pour la quantité  $\langle \chi_a | \Psi \rangle$ . Pour affirmer ce caractère fonctionnel posons

$$\langle \chi_a | \Psi \rangle = \psi_a(q)$$

---

<sup>12</sup>Les experts de la mécanique analytique que nous sommes savent maintenant qu'il peut s'agir de la position sur un axe, d'un angle, etc...

Le carré de la norme de  $|\Psi\rangle$  s'écrit avec ces notations

$$\begin{aligned}
 (|\Psi\rangle, |\Psi\rangle) &= \left( |\Psi\rangle, \int |\chi_a\rangle \langle \chi_a | \Psi\rangle da \right) \\
 &= \int \langle \Psi | \chi_a\rangle \langle \chi_a | \Psi\rangle da \\
 &= \int \overline{\langle \chi_a | \Psi\rangle} \langle \chi_a | \Psi\rangle da \\
 &= \int \overline{\psi_a(q)} \psi_a(q) da \\
 &= \int |\psi_a(q)|^2 da
 \end{aligned}$$

et nous donnons donc un sens à la représentation de l'état quantique  $|\Psi\rangle$  par une fonction de la coordonnée généralisée  $q$  : la fonction d'onde  $\psi_a(q)$  est la projection sur un vecteur propre généralisé de l'opérateur position du vecteur de l'espace de Hilbert décrivant le système à l'instant  $t$ . En toute rigueur cette fonction dépend également du temps, nous traiterons ce problème très bientôt.

Cette fonction s'interprète comme nous l'avons vu comme la densité de probabilité associée à la mesure de la grandeur physique  $q$ . Si tous les résultats possibles de la mesure de  $q$  sont envisagés par les variations du paramètre  $a$ , et si l'on a pris soin de normaliser l'état  $|\Psi\rangle$  on retrouve bien

$$1 = \langle \Psi | \Psi\rangle = \int |\psi_a(q)|^2 da = 1$$

De cette manière, en représentation  $q$ , on peut donc « représenter » à chaque instant l'espace des états  $\mathbb{H}$  d'un système quantique par une collection de fonctions d'ondes de carré sommable de la variable  $q$ .

### 3.2.5.2 Représentation $p$

Les mêmes considérations peuvent s'appliquer à ce même opérateur  $\widehat{Q}$ , mais cette fois-ci en représentation  $p$ . Nous avons vu qu'à ce moment là, son action était similaire à celle de  $\widehat{P}$  en représentation  $q$ . En notant toujours  $|\chi_a\rangle$  le vecteur propre généralisé associé à la valeur propre  $a$  de l'opérateur  $\widehat{Q}$ , nous avons maintenant

$$\widehat{Q} |\chi_a\rangle = i\hbar \frac{d|\chi_a\rangle}{dp} = a |\chi_a\rangle \quad \forall p \in \mathbb{R}$$

et nous revoici revenu au paragraphe précédent (équation (3.13)) en changeant un signe et la variable... Les mêmes calculs fournissent alors les mêmes résultats! On trouve a présent

$$\forall p \in \mathbb{R} \quad |\chi_a\rangle = e^{-iap/\hbar} |\chi_0\rangle$$

ou le ket  $|\chi_0\rangle$  est indépendant de  $p$ . En reprenant les considérations effectuées en représentation  $q$  et pour un état quelconque  $|\Phi\rangle$  on peut définir la fonction d'onde en impulsion

$$\langle \chi_a | \Phi \rangle = \phi_a(p)$$

des calculs déjà faits ou que l'on pourrait refaire dans le nouveau formalisme montrent assez vite que  $\phi_a(p)$  est la transformée de Fourier de  $\psi_a(p)$ .

$$\phi_a(p) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int dq \psi_a(q) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}pq\right)$$

Tout ceci donne un sens aux représentations  $q$  et  $p$  introduites « à la main » à la section 3.1.4.

La généralisation à un système possédant  $\ell$  degrés de liberté est immédiate, la fonction d'onde en position dépend de la variable  $\mathbf{q} = [q_{i=1,\dots,\ell}]^T$  la fonction d'onde en impulsion dépend de la variable  $\mathbf{p} = [p_{i=1,\dots,\ell}]^T$  et la transformée de Fourier se passe dans  $\mathbb{R}^\ell$ ...

### 3.2.6 Commutation, compatibilité et indétermination.

Revenons sur terre et considérons des opérateurs auto-adjoints  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  dont le spectre est discret et non dégénéré : chaque valeur propre est associée à un seul vecteur propre. La famille formée par ces vecteurs propres est une base orthonormée de l'espace des états.

Supposons que les kets propres  $|u_{n \in I \subset \mathbb{N}}\rangle$  de  $\hat{A}$  soient les mêmes que ceux de  $\hat{B}$ , sans pour autant qu'ils aient les mêmes valeurs propres. Nous avons donc

$$\forall n \in I \subset \mathbb{N}, \begin{cases} \hat{A}|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle & \text{avec } a_n \in \mathbb{R} \\ \hat{B}|u_n\rangle = b_n|u_n\rangle & \text{avec } b_n \in \mathbb{R} \end{cases}$$

En utilisant l'orthonormalité des vecteurs propres, on écrit

$$\begin{cases} \hat{A}|u_n\rangle = \sum_m a_m |u_m\rangle \delta_{mn} = \sum_m a_m |u_m\rangle \langle u_m | u_n \rangle \Rightarrow \hat{A} = \sum_m a_m |u_m\rangle \langle u_m| \\ \hat{B}|u_n\rangle = \sum_\ell b_\ell |u_\ell\rangle \delta_{\ell n} = \sum_\ell b_\ell |u_\ell\rangle \langle u_\ell | u_n \rangle \Rightarrow \hat{B} = \sum_\ell b_\ell |u_\ell\rangle \langle u_\ell| \end{cases}$$

On peut à présent évaluer le produit  $\hat{A}\hat{B}$ , il vient

$$\hat{A}\hat{B} = \left( \sum_m a_m |u_m\rangle \langle u_m| \right) \left( \sum_\ell b_\ell |u_\ell\rangle \langle u_\ell| \right) = \sum_{m,\ell} a_m b_\ell |u_m\rangle \langle u_m | u_\ell \rangle \langle u_\ell|$$

les vecteurs propres étant orthonormés, on a

$$\hat{A}\hat{B} = \sum_{m,\ell} a_m b_\ell |u_m\rangle \delta_{m\ell} \langle u_\ell| = \sum_m a_m b_m |u_m\rangle \langle u_m|$$

de la même façon on calcule le produit  $\widehat{B}\widehat{A}$ , et l'on obtient

$$\widehat{B}\widehat{A} = \sum_{\ell} a_{\ell} b_{\ell} |u_{\ell}\rangle \langle u_{\ell}|$$

Soit finalement,

$$\widehat{A}\widehat{B} = \widehat{B}\widehat{A} \text{ soit } [\widehat{A}, \widehat{B}] = 0$$

Réciproquement, supposons que les opérateurs  $\widehat{A}$  et  $\widehat{B}$  commutent. Notons  $|u_{n \in I \subset \mathbb{N}}\rangle$  les kets propres de  $\widehat{A}$ , on a donc

$$\forall n \in I \subset \mathbb{N}, \widehat{A}|u_n\rangle = a_n |u_n\rangle$$

Par hypothèse  $\widehat{A}\widehat{B} = \widehat{B}\widehat{A}$ , pour chaque valeur de  $n \in I$  on peut donc écrire

$$\begin{aligned} \widehat{A}(\widehat{B}|u_n\rangle) &= \widehat{B}(\widehat{A}|u_n\rangle) \\ &= \widehat{B}(a_n |u_n\rangle) \\ &= a_n \widehat{B}|u_n\rangle \end{aligned}$$

cette relation énonce que le ket  $\widehat{B}|u_n\rangle$  est valeur propre de l'opérateur  $\widehat{A}$  avec la valeur propre  $a_n$ . Le ket  $\widehat{B}|u_n\rangle$  appartient donc à l'espace vectoriel engendré par le ket  $|u_n\rangle$ , il existe donc une valeur  $b_n \in \mathbb{C}$  telle que

$$\widehat{B}|u_n\rangle = b_n |u_n\rangle$$

En projetant cette expression sur  $|u_n\rangle$  on obtient

$$\langle u_n | \widehat{B} | u_n \rangle = b_n \langle u_n | u_n \rangle = b_n$$

car  $|u_n\rangle$  est de norme unité, ainsi en conjuguant

$$\overline{b_n} = \overline{\langle u_n | \widehat{B} | u_n \rangle} = \langle u_n | \widehat{B}^\dagger | u_n \rangle = \langle u_n | \widehat{B} | u_n \rangle = b_n$$

car  $\widehat{B}$  est auto-adjoint, ainsi  $b_n \in \mathbb{R}$  et nous pouvons conclure que le ket  $|u_n\rangle$  est un ket propre de l'opérateur  $\widehat{B}$ . On note que généralement  $b_n \neq a_n$ .

On peut généraliser, sans trop de peine, ces démonstrations au cas où le spectre est toujours discret mais dégénéré, c'est-à-dire que le sous-espace propre associé à chaque valeur propre n'est pas nécessairement de dimension 1 : pour chaque entier  $n$ , il existe  $k$  kets propres indépendants et orthonormés  $|u_{nk}\rangle$  associés à la valeur propre  $a_n$  de  $\widehat{A}$  ou  $b_n$  de  $\widehat{B}$ . Si le spectre est continu ou contient une partie continue, on reproduit également les mêmes calculs en considérant la relation de fermeture continue et en utilisant la distribution de Dirac. On peut donc énoncer le résultat fondamental suivant



Deux opérateurs auto-adjoints possèdent la même famille de vecteurs propres si et seulement s'ils commutent.

On dit souvent que l'on peut les diagonaliser dans la même base. Notons finalement, qu'en observant la démonstration on peut même lever la contrainte des opérateurs auto-adjoints...

Ce théorème bien connu des mathématiciens prend dans le contexte de la mécanique quantique une envergure insoupçonnée : dans cette théorie le spectre d'un opérateur auto-adjoint est l'ensemble des valeurs que peut prendre l'observable correspondante dans un processus de mesure. Si l'on place un système dans l'état  $|u_n\rangle$ , le résultat de la mesure respective des grandeurs physiques  $A$  ou  $B$  sera respectivement  $a_n$  ou  $b_n$ . Un seul état permet la mesure de deux grandeurs physiques distinctes. On dit que ces deux grandeurs sont *compatibles*.

Avec des mots, on a envie de dire que la mesure de l'une n'influence pas le résultat de l'autre. C'est en effet bien ce qui se passe ! Considérons un système dans un état quelconque  $|\Psi\rangle$ , admettons que la mesure d'une observable  $A$  donne le résultat  $a_n$ . Dans le cadre des postulats de la mécanique quantique cela signifie que le processus de mesure a placé le système dans l'état  $|u_n\rangle$ . A priori, la seule chose que nous pouvions déterminer était la probabilité de transition de l'état  $|\Psi\rangle$  vers l'état  $|u_n\rangle$ , donnée par la relation

$$P(|\Psi\rangle \rightarrow |u_n\rangle) = |\langle u_n | \Psi \rangle|^2$$

A posteriori, c'est-à-dire après la mesure de  $a_n$  pour  $A$ , nous sommes sûr que le système se trouve dans l'état  $|u_n\rangle$ . On peut donc affirmer avec certitude que l'on va trouver le résultat  $b_n$  lors d'une mesure de l'observable  $B$ . Il n'en serait évidemment pas de même si les opérateurs  $A$  et  $B$  ne commutaient pas... et serait donc incompatibles. On peut ainsi « préparer » la mesure d'une grandeur.

En prenant le contre-pied de ce résultat, on peut tout aussi fièrement annoncer que si deux observables sont incompatibles la mesure de l'une va rendre la mesure successive de l'autre indéterminée. Il s'agit là d'une propriété fondamentale de la mécanique quantique que l'on peut appeler principe d'indétermination de Heisenberg.

D'une manière générale, ce résultat permet d'entrevoir une méthode d'investigation des problèmes quantiques. Celle-ci consistera à chercher des ensembles d'opérateurs qui commutent deux à deux. On comprend assez bien que certains cas de dégénérescence peuvent induire le fait que le nombre de vecteurs communs ne soit pas suffisant pour constituer une base de l'espace des états. C'est pourquoi, dans la pratique, on se limite à la recherche d'ensemble *complets* d'opérateurs qui commutent deux à deux, c'est-à-dire un ensemble d'opérateurs qui partagent la même famille de vecteurs propres, cette famille formant une base de l'espace des états et sur laquelle il va donc être possible de décomposer un état quelconque du système. Par abus de langage, on parlera aussi d'ensemble complet d'observables qui commutent, un ECOOC.

### 3.2.7 Évolution temporelle des observables

Notre troisième postulat de la mécanique quantique nous indique l'équation d'évolution temporelle d'un état  $|\Psi_t\rangle$ .

$$i\hbar \frac{d|\Psi_t\rangle}{dt} = \hat{H} |\Psi_t\rangle \quad (3.16)$$

où  $\hbar$  est une constante que nous n'avons toujours pas fixée mais qui possède la propriété de rendre le produit  $\mathbf{p}\cdot\mathbf{q}/\hbar$  sans dimension, et  $\hat{H}$  l'opérateur associé à l'observable énergie. Comme nous l'avons vu, cette équation n'est pas, comme cela est souvent présenté, le résultat d'une approche divinatoire ou heuristique de la physique. Elle est la conséquence de deux partis pris acceptables.

1. si l'équation n'était pas linéaire, nous perdriions la structure d'espace vectoriel nécessaire à la construction de la théorie et à sa justification en terme d'un principe de superposition ;
2. l'hypothèse de linéarité de l'opérateur  $\hat{H}$  permet (cf. 3.1.3.2) en utilisant la notion de moyenne d'une grandeur physique de retrouver la mécanique classique en tant qu'une certaine moyenne de la mécanique quantique.

L'équation étant posée, « justifiée » et cohérente avec la mécanique classique étudions son contenu physique. Nous envisagerons les deux cas possibles et n'en traiterons qu'un...

#### 3.2.7.1 L'opérateur $\hat{H}$ dépend du temps

La base de l'espace des états sur lequel on décompose les diverses quantités qui intéressent le mécanicien quantique change au fil du temps. La situation est complexe mais pas désespérée !

#### 3.2.7.2 L'opérateur $\hat{H}$ est indépendant du temps

Il existe une base indépendante du temps sur laquelle on peut effectuer les décompositions des vecteurs associés aux différents états quantiques. Lors de l'évolution temporelle, seules les composantes des vecteurs sur cette base, stationnaire et fondamentale, sont des fonctions du temps. La situation est plus simple mais ce n'est pas si facile que cela...

**État quelconque** L'interprétation de la mécanique classique en tant que moyenne de la mécanique quantique nous avait conduit à interpréter l'opérateur auto-adjoint d'évolution temporelle  $\hat{H}$  comme celui associé à l'énergie contenue dans le système.

Les valeurs propres de  $\hat{H}$  sont donc les différentes valeurs expérimentales mesurées pour l'énergie du système. Supposons dans un premier temps que ce spectre soit discret :  $\{E_n \in \mathbb{R}\}$  chacune de ces valeurs propres peut être dégénérée et donc

associée à une ensemble  $\{|\varphi_{n,k}\rangle\}$  de vecteurs propres. De façon générale, on peut écrire

$$\widehat{H} |\varphi_{n,k}\rangle = E_n |\varphi_{n,k}\rangle \quad (3.17)$$

L'ensemble  $\mathcal{B}_E = \{n \in I \subset \mathbb{N}, k \in I' \subset I, |\varphi_{n,k}\rangle\}$  de tous les vecteurs propres de  $\widehat{H}$  forme une base orthonormée de l'espace des états.

Le fait que  $\widehat{H}$  soit indépendant du temps implique que ses valeurs propres  $E_n$  et tous les vecteurs propres associés  $|\varphi_{n,k}\rangle$  sont indépendants du temps. Considérons un état quelconque du système décrit à l'instant  $t$  par le ket  $|\Psi_t\rangle$ . On peut toujours décomposer cet état sur la base  $\mathcal{B}_E$ . Attendu que  $|\varphi_{n,k}\rangle$  est nécessairement indépendant du temps, il vient

$$|\Psi_t\rangle = \sum_{n,k} c_{n,k}(t) |\varphi_{n,k}\rangle$$

On retrouve ici l'affirmation d'il y a quelques lignes : dans  $\mathcal{B}_E$  seules les composantes de  $|\Psi_t\rangle$  évoluent au cours du temps mais pas  $\mathcal{B}_E$ . Nos investigations précédentes nous permettent maintenant d'affirmer que les fonctions  $c_{n,k}(t)$  sont les projections de  $|\Psi_t\rangle$  sur les vecteurs de la base  $\mathcal{B}_E$  soit

$$c_{n,k}(t) = \langle \varphi_{n,k} | \Psi_t \rangle$$

en dérivant cette expression par rapport au temps il vient

$$\begin{aligned} \frac{dc_{n,k}(t)}{dt} &= \frac{d}{dt} \langle \varphi_{n,k} | \Psi_t \rangle \\ &= \frac{d}{dt} ( |\varphi_{n,k}\rangle, |\Psi_t\rangle ) \\ &= \left( \frac{d|\varphi_{n,k}\rangle}{dt}, |\Psi_t\rangle \right) + \left( |\varphi_{n,k}\rangle, \frac{d|\Psi_t\rangle}{dt} \right) \end{aligned}$$

comme  $|\varphi_{n,k}\rangle$  est indépendant du temps, en utilisant la relation (3.16) et en revenant à la notation de Dirac, il vient

$$\frac{dc_{n,k}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_{n,k} | \widehat{H} | \Psi_t \rangle$$

en faisant agir l'opérateur auto-adjoint  $\widehat{H}$  sur le bra  $\langle \varphi_{n,k} |$  et en utilisant la relation (3.17), on trouve finalement

$$\begin{aligned} \frac{dc_{n,k}(t)}{dt} &= \frac{E_n}{i\hbar} \langle \varphi_{n,k} | \Psi_t \rangle \\ &= \frac{E_n}{i\hbar} c_{n,k}(t) = -i \frac{E_n}{\hbar} c_{n,k}(t) \end{aligned}$$

cette équation différentielle est à la portée de n'importe quel élève de terminale  $S$ , on trouve

$$c_{n,k}(t) = c_{n,k}(t_0) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}(t-t_0)}$$

Nous en déduisons l'expression de l'état  $|\Psi_t\rangle$  sous la forme

$$|\Psi_t\rangle = \sum_{n,k} c_{n,k}(t_0) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}(t-t_0)} |\varphi_{n,k}\rangle$$

avec bien évidemment

$$c_{n,k}(t_0) = \langle \varphi_{n,k} | \Psi_{t_0} \rangle$$

Tout ceci peut paraître bien compliqué mais quelques exemples bien choisis pourront illustrer une situation en fait assez sympathique : la connaissance des valeurs propres et des vecteurs propres de l'opérateur  $\hat{H}$ , malheureusement appelé hamiltonien, suffit à la connaissance de l'état quantique du système à chaque instant.

Dans le cas continu la situation est souvent bien plus sulfureuse mais, en faisant attention, on peut obtenir avec des notations évidentes

$$|\Psi_t\rangle = \sum_k \int dE c_n(E, t_0) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}(t-t_0)} |\varphi_{E,k}\rangle$$

**État stationnaire** Un cas particulièrement intéressant est celui dans lequel l'état quantique considéré est lui-même un vecteur propre du hamiltonien du système. Cet état  $|\Psi_t\rangle$  est donc tel qu'il existe une valeur  $E_m$  dans le spectre de  $\hat{H}$  telle que

$$\hat{H} |\Psi_t\rangle = E_m |\Psi_t\rangle$$

cela signifie que  $|\Psi_t\rangle$  est un élément de l'espace vectoriel engendré par les vecteurs propres<sup>13</sup> de  $\hat{H}$  associés à  $E_m$  et que nous avons notés  $\{|\varphi_{m,1}\rangle, \dots, |\varphi_{m,k}\rangle, \dots\}$ . Nous pouvons donc écrire à chaque instant

$$|\Psi_t\rangle = \sum_k c_{m,k}(t) |\varphi_{m,k}\rangle$$

la même analyse que celle menée dans le cas général redonne

$$c_{m,k}(t) = c_{m,k}(t_0) e^{-i\frac{E_m}{\hbar}(t-t_0)} \quad \text{avec } c_{m,k}(t_0) = \langle \varphi_{m,k} | \Psi_{t_0} \rangle$$

et donc

$$\begin{aligned} |\Psi_t\rangle &= \sum_k c_{m,k}(t_0) e^{-i\frac{E_m}{\hbar}(t-t_0)} |\varphi_{m,k}\rangle \\ &= e^{-i\frac{E_m}{\hbar}(t-t_0)} \sum_k c_{m,k}(t_0) |\varphi_{m,k}\rangle \end{aligned}$$

<sup>13</sup>Si cette valeur propre n'est pas dégénérée, cet espace est une droite et  $|\Psi_t\rangle$  est simplement proportionnel à  $|\varphi_m\rangle$  qui est le seul vecteur propre.

on en déduit immédiatement que

$$|\Psi_{t_0}\rangle = \sum_k c_{m,k}(t_0) |\varphi_{m,k}\rangle$$

ainsi

$$|\Psi_t\rangle = |\Psi_{t_0}\rangle e^{-i\frac{E_m}{\hbar}(t-t_0)}$$

les kets  $|\Psi_t\rangle$  et  $|\Psi_{t_0}\rangle$  ne diffèrent donc que d'un facteur de phase de module unité. La probabilité de transition d'un état quelconque  $|\Phi\rangle$  vers l'un ou l'autre des états  $|\Psi_t\rangle$  ou  $|\Psi_{t_0}\rangle$  est donc la même. On dit que les états  $|\Psi_t\rangle$  et  $|\Psi_{t_0}\rangle$  sont indiscernables d'un point de vue quantique.

L'état du système est indépendant du temps, il est qualifié de *stationnaire*.

Un dernier mot sur  $\hbar$  : nous avons déjà identifié que cette constante réelle devait être dimensionnée en Joule×seconde pour adimensionner l'argument de l'exponentielle dans la transformée de fourier de la fonction d'onde en variable  $\mathbf{q}$ . On retrouve à présent ce résultat de manière encore plus explicite dans l'argument de  $\exp[-iE_m(t-t_0)/\hbar]$ . La valeur de cette constante n'est toujours pas fixée par la théorie elle le sera expérimentalement.

# Chapitre 4

## L'équation de Schrödinger : exemples

### 4.1 Cas de la particule à une dimension

La solution de

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$$

est de la forme

$$\Psi_A = Ae^{i(kx - \omega t)}$$

ce qui donne  $\hbar\omega\Psi_A = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\Psi_A$  soit

$$E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

Cependant

$$\int |\Psi_A(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |A|^2 dx = \infty$$

Pour résoudre ce problème, on cantonne la particule dans un domaine  $D_L$  de longueur  $L$

$$\int_{-L/2}^{L/2} |\Psi_A(x, t)|^2 dx = \int_0^L |\Psi_A(x, t)|^2 dx = \int_0^L |A|^2 dx = |A|^2 L = 1$$

soit  $|A| = 1/\sqrt{L}$  et donc<sup>1</sup>

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(kx - \omega t)} \text{ si } x \in D_L \text{ et } 0 \text{ sinon}$$

Un autre possibilité est d'utiliser le fait que l'équation de Schrödinger est linéaire : toute combinaison linéaire de solutions est encore solution (principe de superposition).

$$\Psi(x, t) = \sum_k \tilde{\Psi}_k e^{i(kx - \omega_k t)} \quad \text{avec} \quad \hbar\omega_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

---

<sup>1</sup>Ceci n'est pas très rigoureux, mais peut se justifier si  $L$  est suffisamment "grand" pour que les conditions aux limites, que l'on verra dans la suite de ce chapitre, n'aient pas d'importance.

ou

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\Psi}(k) e^{i(kx - \omega_k t)} dk$$

La particule est alors localisée car  $\Psi(x, t)$  a une extension finie dont la largeur  $\Delta x$  est l'inverse de l'étendue  $\Delta k$  de la fonction  $\tilde{\Psi}(k)$ .

## 4.2 Potentiel stationnaire

On envisage le cas à une dimension (une seule variable  $x$ ).

On a vu que si le potentiel  $V$  est indépendant du temps, les solutions stationnaires sont solutions de l'équation

$$\left[ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x)$$

les solutions dépendantes du temps étant

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-i\omega t}$$

avec

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

$|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2$  : la densité de probabilité est, ici, indépendante du temps. En bref pour les états stationnaires pour lesquels l'énergie  $E$  est une constante donnée par l'équation

$$\left[ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad \text{avec} \quad \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

Par suite des conditions aux limites, cette équation (plus exactement l'ensemble de ces deux équations) n'a en général de solutions que pour certaines valeurs de l'énergie  $E$ , valeurs discrètes ou quantifiées, d'où la notion de quantification de l'énergie, autrement dit la notion de niveaux discrets d'énergie.

## 4.3 Cas où le potentiel est constant dans une région de l'espace

$V(x) = V_0 = \text{constante}$  dans une région

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) = (E - V) \psi(x)$$

Les solutions sont de la forme :

$$\psi(x) = \xi_+ e^{ikx} + \xi_- e^{-ikx}$$

d'où

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi(x) = (E - V)\psi(x)$$

Deux cas se présentent.

1.  $E - V_0 > 0$

$$\begin{aligned} E - V_0 &> 0 \\ k &= \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)} \\ \psi(x) &= \xi_+ e^{ikx} + \xi_- e^{-ikx} \end{aligned}$$

La fonction d'onde  $\psi(x)$  est la superposition de deux ondes se propageant l'une vers la droite ( $\xi_+ e^{ikx}$ ), l'autre vers la gauche ( $\xi_- e^{i(-k)x}$ ).

2.  $E - V_0 < 0$

$$\begin{aligned} E - V_0 &< 0 \\ k &= iQ = i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} \\ \psi(x) &= \xi_+ e^{-Qx} + \xi_- e^{Qx} \end{aligned}$$

La fonction d'onde  $\psi(x)$  est la somme de deux exponentielles réelles. En mécanique newtonienne, la particule ne peut pénétrer dans une région où son énergie est plus petite que l'énergie potentielle. En mécanique quantique, il existe une probabilité non nulle que la particule se trouve dans la barrière.

## 4.4 Conditions aux limites aux discontinuités du potentiel

On considère un potentiel rapidement variable au voisinage de  $x = 0$ .

L'équation

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = [E - V(x)]\psi(x)$$

s'écrit

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dx} \psi'(x) = [V(x) - E]\psi(x)$$

et donc

$$\psi'(\varepsilon) - \psi'(-\varepsilon) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} [V(x) - E]\psi(x) dx$$

Le potentiel varie de  $V_-$  à  $V_+ = V_- + V_0$  sur la largeur  $2\varepsilon$ . Si  $2\varepsilon$  tend vers zéro, l'intégrale tend vers zéro : la dérivée  $\psi'$  est continue.

En bref



Pour une discontinuité (finie)  $V_0$  du potentiel, la fonction d'onde et sa dérivée sont continues.

## 4.5 Barrière de potentiel en marche d'escalier

### 4.5.1 Définition

On s'occupe d'un potentiel  $V(x)$  tel que

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0 \\ V_0 > 0 & \text{si } x > 0 \end{cases}$$

On considère une particule venant de la gauche de masse  $m$  et d'énergie  $E > 0$ . Pour  $x < 0$ , la fonction d'onde est de la forme

$$\psi_{<}(x) = A_+ e^{ikx} + A_- e^{-ikx} \quad x < 0$$

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m.$$

On va distinguer deux cas.

### 4.5.2 Énergie supérieure au potentiel de la barrière

On a donc  $E > V_0$ .

Pour  $x > 0$ , la fonction d'onde est *a priori* de la forme :

$$\psi_{>}(x) = B_+ e^{iKx} + B_- e^{-iKx} \quad x > 0 \quad E > V_0$$

$B_- \exp i(-K)x$  décrit une particule qui serait réfléchiée par une autre barrière à droite, ce qui n'est pas. On a donc seulement

$$\psi_{>}(x) = B_+ e^{iKx} \quad x > 0 \quad E > V_0$$

$$K = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0)}$$

La fonction  $\psi(x)$  est continue en  $x = 0$

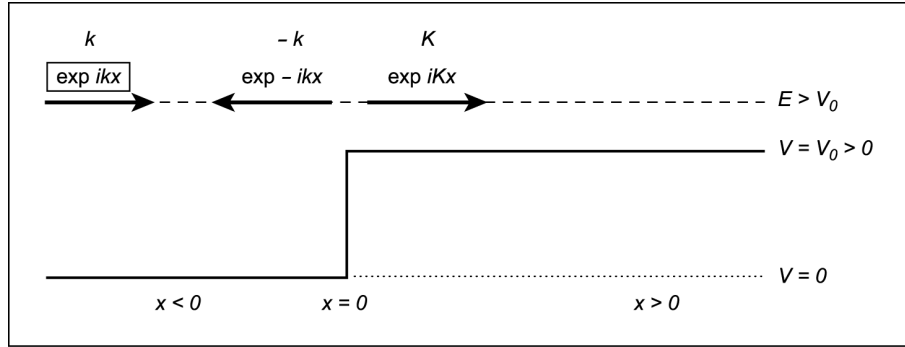
$$A_+ + A_- = B_+$$

ainsi que la dérivée

$$ikA_+ - ikA_- = iKB_+$$

d'où

$$\frac{A_-}{A_+} = \frac{k - K}{k + K}$$



**Fig. 4.1** – L'onde incidente est  $\exp ikx$ . L'onde réfléchie est  $\exp -ikx$ , l'onde transmise est  $\exp iKx$ . Le cas décrit par la figure est celui où l'énergie de l'onde incidente est supérieure au potentiel  $V_0$ .

et

$$\frac{B_+}{A_+} = \frac{2k}{k + K}$$

On sait que le courant est

$$\mathbf{J} = \frac{1}{m} \operatorname{Re} [\Psi^* \mathbf{p} \Psi]$$

donc

$$\mathbf{J}(A_+ e^{ikx}) = \frac{1}{m} \operatorname{Re} \left[ A_+^* e^{-ikx} \frac{\hbar}{i} A_+ ik e^{ikx} \right] = |A_+|^2 \frac{\hbar k}{m}$$

$$\mathbf{J}(A_- e^{-ikx}) = \frac{1}{m} \operatorname{Re} \left[ A_-^* e^{ikx} \frac{\hbar}{i} A_- (-ik) e^{-ikx} \right] = |A_-|^2 \frac{\hbar (-k)}{m}$$

$$\mathbf{J}(B_+ e^{iKx}) = \frac{1}{m} \operatorname{Re} \left[ B_+^* e^{-iKx} \frac{\hbar}{i} B_+ iK e^{iKx} \right] = |B_+|^2 \frac{\hbar K}{m}$$

Le coefficient de réflexion  $R$  est défini par :

$$R = \frac{|\mathbf{J}(A_- e^{-ikx})|}{\mathbf{J}(A_+ e^{ikx})} = \frac{|A_-|^2}{|A_+|^2}$$

Le coefficient de transmission  $T$  est défini par

$$T = \frac{\mathbf{J}(B_+ e^{iKx})}{\mathbf{J}(A_+ e^{ikx})} = \frac{|B_+|^2 K}{|A_+|^2 k}$$

d'où

$$R + T = 1$$

ou encore

$$\overbrace{|\mathbf{J}(A_- e^{-ikx})|}^{\text{réfléchi}} + \overbrace{\mathbf{J}(B_+ e^{iKx})}^{\text{transmis}} = \overbrace{\mathbf{J}(A_+ e^{ikx})}^{\text{incident}}$$

En mécanique classique la réflexion n'existe pas.

### 4.5.3 Énergie inférieure au potentiel de la barrière

On a donc  $E < V_0$ .

Pour  $x > 0$ , la fonction d'onde est *a priori* de la forme :

$$\psi_{>}(x) = B_+ e^{-Qx} + B_- e^{Qx} \quad x > 0 \quad E < V_0$$

On ne peut fabriquer un paquet d'onde avec la fonction  $B_- \exp Qx$ . Reste

$$\psi_{>}(x) = B_+ e^{-Qx} \quad x > 0 \quad E < V_0$$

$$Q = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)}$$

La fonction  $\psi(x)$  est continue en  $x = 0$

$$A_+ + A_- = B_+$$

ainsi que la dérivée

$$ikA_+ - ikA_- = -QB$$

d'où

$$\frac{A_-}{A_+} = \frac{k - iQ}{k + iQ}$$

et

$$\frac{B_+}{A_+} = \frac{2k}{k + iQ}$$

On sait que le courant est

$$\mathbf{J} = \frac{1}{m} \operatorname{Re} \left[ \Psi^* \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi \right]$$

donc

$$\mathbf{J}(B_+ e^{-Qx}) = \frac{1}{m} \operatorname{Re} \left[ B_+^* e^{-Qx} \frac{\hbar}{i} B_+ (-Q) e^{Qx} \right] = 0$$

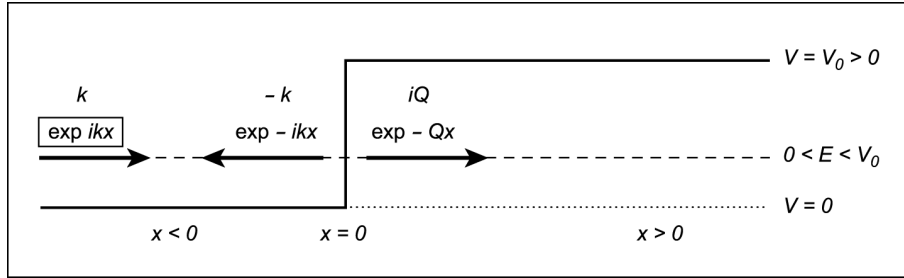
Le coefficient de réflexion  $R$  est

$$R = \frac{|\mathbf{J}(A_- e^{-ikx})|}{\mathbf{J}(A_+ e^{ikx})} = \frac{|A_-|^2}{|A_+|^2} = 1$$

Le coefficient de transmission  $T$  est

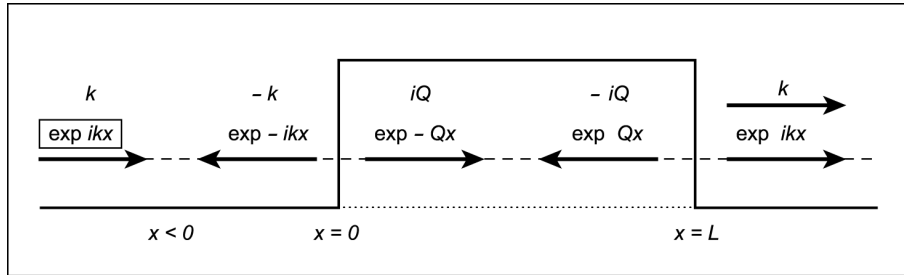
$$T = \frac{\mathbf{J}(B_+ e^{-Qx})}{\mathbf{J}(A_+ e^{ikx})} = 0$$

Comme en mécanique newtonienne, le flux de l'onde incidente est égal au flux de l'onde réfléchie ( $R = 1$ ) et il n'y a pas de transmission ( $T = 0$ ) : il y a réflexion totale. La différence est que l'onde pénètre dans la barrière de potentiel avec une décroissance exponentielle. Il existe une analogie avec l'optique.



**Fig. 4.2** – L'onde incidente est  $\exp ikx$ . L'onde réfléchie est  $\exp -ikx$ , l'onde transmise est  $\exp -Qx$ . Le cas décrit par la figure est celui où l'énergie de l'onde incidente est inférieure au potentiel  $V_0$ .

#### 4.5.4 Barrière de potentiel en créneau



**Fig. 4.3** – On considère une onde incidente  $A_+ \exp ikx$  d'énergie inférieure à la hauteur  $V_0$  de la barrière de largeur  $L$  entre  $x = 0$  et  $x = L$ . Pour  $x < 0$ , existe une onde réfléchie  $A_- \exp -ikx$ . Pour  $0 < x < L$  existent deux ondes de vecteur d'onde imaginaire  $iQ$  et  $-iQ$ , dont les fonctions d'onde sont respectivement  $B_+ \exp -Qx$  et  $B_- \exp Qx$ . Pour  $x > L$ , existe une onde de vecteur d'onde  $k$  et de fonction d'onde  $A_T \exp ikx$ .

Un potentiel en créneau de largeur  $L$  et de hauteur  $V_0$  est défini dans la Fig. 4.3. Les conditions aux limites (continuité de la fonction d'onde et de la dérivée en

$x = 0$  et  $x = L$ ) sont analogues aux cas précédents. Il existe une onde transmise  $A_T \exp ikx$ . Le calcul<sup>2</sup> montre que le coefficient de transmission  $T$  est tel que

$$T = \left| \frac{A_T}{A_+} \right|^2 = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \sinh^2 \left( \sqrt{2m(V_0 - E)}L/\hbar \right)}$$

La particule a donc une probabilité non nulle de franchir la barrière, ce qui est impossible en mécanique newtonienne mais a un sens en optique si l'épaisseur de la barrière est inférieure à la longueur de pénétration de l'onde évanescente.

Si  $QL \gg 1$ , ce qui est souvent le cas, on obtient

$$T \simeq \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \exp -2QL$$

#### 4.5.5 Conséquence : l'effet tunnel

Comme l'onde pénètre avec une longueur de l'ordre de  $1/Q$ , cela signifie que le flux à l'extérieur de la barrière sera non nul si la barrière n'est pas très supérieure à  $1/Q$ . Quelques particules vont passer à travers la barrière : c'est l'effet tunnel. Plus précisément l'onde est décrite par une exponentielle  $\exp -Qx$  ; la barrière ayant une épaisseur  $L$ , à l'extrémité de la barrière l'amplitude est proportionnelle à  $\exp -QL$  ; si  $QL \gg 1$ , le nombre de particules qui franchissent la barrière est évidemment négligeable mais il n'en est pas de même si  $QL \sim 1$ .

De nouveau il existe une analogie avec l'optique.

#### 4.5.6 Barrières périodiques

On pourrait penser que, si on accumule les barrières, la probabilité qu'une particule puisse passer à travers de l'ensemble tend vers zéro quand on augmente le nombre de barrières. Ce point de vue est tout à fait raisonnable est exact si les barrières sont aléatoires (en position et/ou en hauteur) mais est complètement faux si les barrières forment un système périodique. Reprenant une étude (consultable sur le web) du mathématicien français Floquet sur les équations différentielles, le physicien (suisse d'abord puis américain ensuite) Félix Bloch a étudié la physique des hamiltoniens de la forme  $\hat{p}^2/2m + V(\mathbf{r})$  où  $V(\mathbf{r})$  est périodique ( $V(x+a) = V(x)$  à une dimension). Si on met toute rigueur mathématique de côté, on peut obtenir rapidement l'allure des fonctions d'onde. Le potentiel étant périodique, cela chosifie que la probabilité de présence est périodique. On voit que les fonctions d'onde du type  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r})$  ont cette propriété pourvu que  $u(\mathbf{r})$  soit périodique (à une dimension  $\psi(x) = e^{ikx}u(x)$  avec  $u(x+a) = u(x)$ , soit  $|\psi(x+a)|^2 = |e^{ik(x+a)}u(x+a)|^2 = |u(x+a)|^2 = |u(x)|^2 = |e^{ikx}u(x)|^2 = |\psi(x)|^2$ ). La probabilité  $|\psi(\mathbf{r})|^2$  est périodique et ne tend nullement vers zéro. Les fonctions

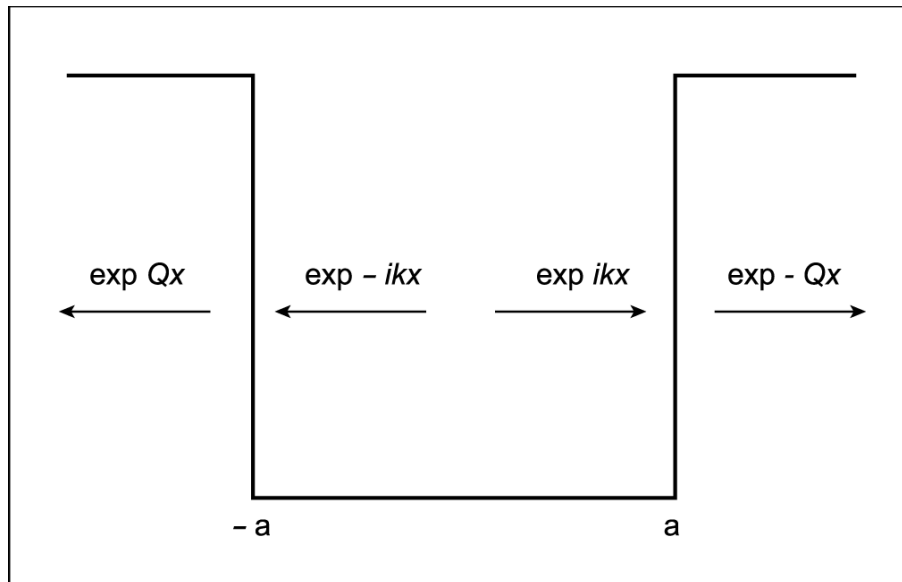
<sup>2</sup>Cf. le détail du calcul dans [CTDL] p. 73-75.

de Bloch  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r})$  (Bloch : 1928) permettent d'expliquer la différence métal-isolant, *via* la théorie des bandes (d'énergie) et sont donc d'une importance pharamineuse. Entre autres, elles permettent de comprendre comment quand on ajoute un électron (en passant sur une même ligne du tableau de Mendeleieff de l'élément  $Z$  à l'élément  $Z + 1$ ) on peut soit augmenter soit diminuer la conductivité. La distinction métal-isolant ne s'explique que par la physique quantique. Le cas particulier de barrières périodiques en créneau à une dimension est quasiment analytique (modèle de Kronig-Penney).

## 4.6 Puits carré

### 4.6.1 Puits carré fini

On considère un puits de potentiel défini par un potentiel nul pour  $-a < x < a$  et égal à  $V_0$  à l'extérieur et on cherche les solutions stationnaires ( $a > 0$ ,  $V_0 > 0$ ). (Cf. Fig. 4.4).



**Fig. 4.4** – Schéma d'un puits carré dont le potentiel est nul si  $|x| < a$  et égal à  $V_0$  sinon.

*A priori* une fonction d'onde d'un état lié est de la forme est de la forme  $C \exp Qx$  pour  $x < -a$ ,  $\alpha \exp ikx + \beta \exp -ikx$  pour  $|x| < a$ ,  $C' \exp -Q'x$  pour  $x > a$  ( $k > 0$ ,  $Q > 0$ ). Il existe plusieurs façons de résoudre le problème. Nous allons utiliser la méthode suivante.

Tout d'abord on note qu'il revient au même de chercher les solutions sous la forme  $C \exp Qx$  pour  $x < -a$ ,  $A \cos kx + B \sin kx$  pour  $|x| < a$ ,  $C' \exp -Q'x$  pour  $x > a$ . Introduisons maintenant l'opérateur parité.

### 4.6.1.1 Opérateur parité

L'opérateur parité  $\Pi$  est défini par  $\Pi f(x) = f(-x)$  et cherchons les fonctions propres de cet opérateur.

$\Pi^2 f(x) = \Pi \Pi f(x) = \Pi f(-x) = f(x)$ . La valeur propre de  $\Pi^2$  est égale à 1, donc  $\Pi$  a pour valeurs propres  $\pm 1$ .

Appelons  $f_+(x)$  les fonctions propres relatives à la valeur propre +1 et  $f_-(x)$  les fonctions propres relatives à la valeur propre -1.  $f_+(x)$  est telle que  $\Pi f_+(x) = (+1) f_+(x)$ , donc  $f_+(-x) = f_+(x)$  : les fonctions  $f_+(x)$  sont les fonctions paires. De même  $f_-(x)$  est telle que  $\Pi f_-(x) = (-1) f_-(x)$ , donc  $f_-(-x) = -f_-(x)$  : les fonctions  $f_-(x)$  sont les fonctions impaires.

### 4.6.1.2 Symétrie des solutions

Le potentiel du puits est pair :  $V(x) = V(-x)$ .  $\Pi$  et  $V$  commutent :

$[\Pi, V] = 0$ . En effet  $[\Pi, V] f(x) = \Pi [V(x) f(x)] - V(x) [\Pi f(x)] = V(-x) f(-x) - V(x) f(-x) = V(x) f(-x) - V(x) f(-x) = 0$ .

Il en résulte que  $\Pi$  commute avec l'hamiltonien  $H = p^2/2m + V(x)$  et donc les fonctions propres sont communes. On va donc chercher les solutions soit sous forme de fonctions paires, soit sous forme de fonctions impaires.

### 4.6.1.3 Fonctions paires

Elles sont de la forme  $C \exp Qx$  pour  $x < -a$ ,  $A \cos kx$  pour  $|x| < a$ ,  $C \exp -Qx$  pour  $x > a$ .

On résout de la façon suivante en se plaçant en  $x = a$ .

La fonction est continue :  $A \cos ka = C \exp -Qa$ .

La dérivée est continue :  $-kA \sin ka = -QC \exp -Qa$ .

D'où, en multipliant par  $a$ ,  $ka \tan ka = Qa$ . Or  $H\psi = E\psi$  montre que  $\hbar^2 k^2/2m = E$  si  $|x| < a$  ( $V = 0$ ) et  $-\hbar^2 Q^2/2m + V_0 = E$  si  $|x| > a$  ( $V = V_0$ ) ce qui donne  $Q = \sqrt{(2m/\hbar^2)\sqrt{V_0 - E}} = \sqrt{(2m/\hbar^2) V_0 - k^2}$ . *In fine*

$$ka \tan ka = \sqrt{(2ma^2/\hbar^2) V_0 - (ka)^2}$$

La solution graphique est donnée Fig. 4.5.

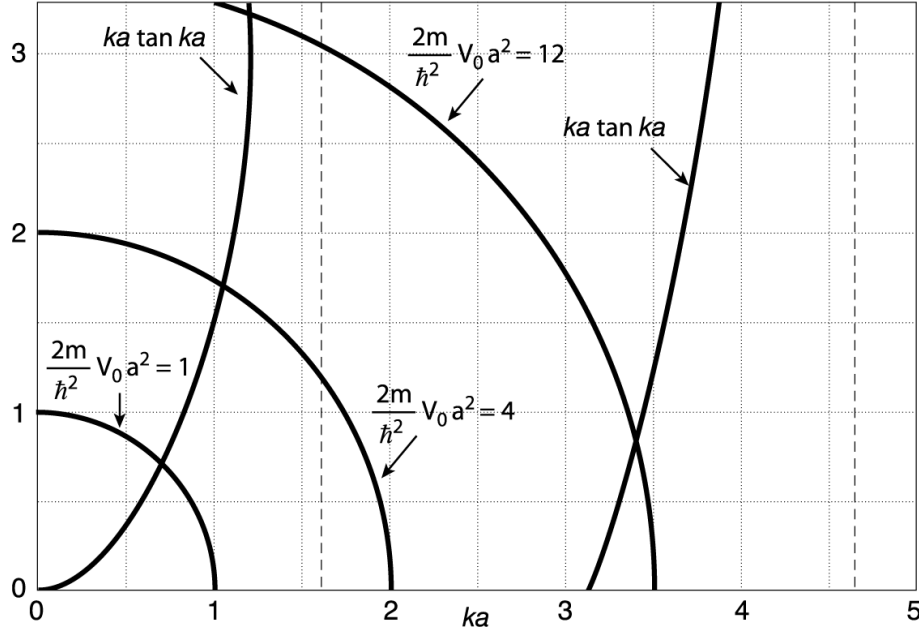
On remarque qu'il existe toujours au moins une solution, si faible que soit  $V_0$ , ce qui n'est nullement évident.

### 4.6.1.4 Fonctions impaires

Elles sont de la forme  $-C \exp Qx$  pour  $x < -a$ ,  $B \sin kx$  pour  $|x| < a$ ,  $C \exp -Qx$  pour  $x > a$ .

On résout de la façon suivante en se plaçant en  $x = a$ .

La fonction est continue :  $B \sin ka = C \exp -Qa$ .



**Fig. 4.5** – Solution graphique du problème du puits carré fini pour les solutions paires des états liés. Il existe toujours au moins une solution.

La dérivée est continue :  $kB \cos ka = -QC \exp -Qa$ .

D'où, en multipliant par  $a$ ,  $ka \cot ka = -Qa$ . On a de même  $Q = \sqrt{(2m/\hbar^2) V_0 - k^2}$ .

*In fine*

$$ka \cot ka = -\sqrt{(2ma^2/\hbar^2) V_0 - (ka)^2}$$

La solution graphique est donnée Fig. 4.6.

On remarque qu'il n'existe pas toujours une solution.

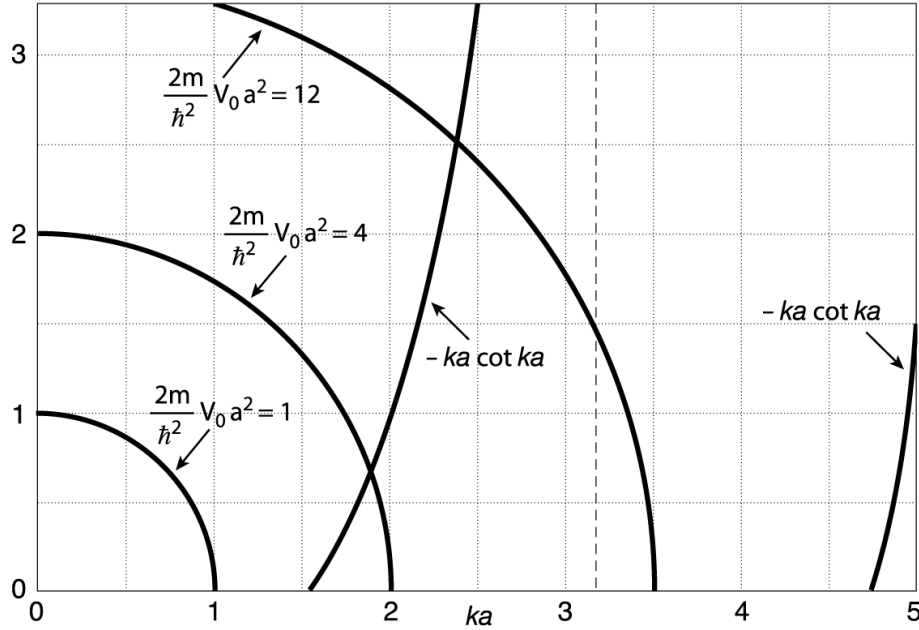
### 4.6.2 Puits infini

Si  $V_0$  tend vers l'infini,  $Q$  tend vers l'infini, les solutions s'annulent en dehors de  $|x| < a$ . On considère ce qui se passe pour  $|x| < a$ .

Pour les solutions paires  $\tan ka = \infty$ ,  $ka = \pi/2 + \nu\pi$ ,  $\nu$  entier positif ou nul, les solutions sont donc de la forme  $\cos k_{\nu+}x$  avec  $k_{\nu+} = (\pi + 2\nu\pi)/2a$ . Comme la fonction doit être normalisée un calcul sans malice donne  $\sqrt{1/a} \cos k_{\nu+}x$  à un coefficient  $e^{i\alpha}$  près ( $\alpha$  réel). L'énergie de l'état fondamental pour lequel  $\nu = 0$  est  $E_0 = (\hbar^2/2m) (\pi/2a)^2$ . L'énergie des autres états est  $E_{\nu+} = E_0 (1 + 2\nu)^2$ .

Pour les solutions impaires  $\cot ka = \infty$ ,  $ka = \nu\pi$ ,  $\nu$  entier positif, les solutions sont donc de la forme  $\sin k_{\nu-}x$  avec  $k_{\nu-} = \nu\pi/a$ . La fonction normalisée est  $\sqrt{1/a} \sin k_{\nu-}x$ , toujours à un coefficient  $e^{i\alpha}$  près. L'énergie est  $E_{\nu-} = E_0 (2\nu)^2$ .





**Fig. 4.6** – Solution graphique du problème du puits carré fini pour les solutions impaires des états liés. Il n'existe une solution que si  $2mV_0a^2/\hbar^2 \geq \pi/2$ .

L'ensemble des énergies est donc de la forme  $E_n = E_0 n^2$ .  $n = 1, 2, 3, \dots$   $n$  impair (pair) correspond aux solutions paires (impaires).

*Remarque :*

Il est souvent utile de considérer un puits carré infini où le potentiel est nul entre 0 et  $\ell$  et infini à l'extérieur. Il suffit de prendre  $\ell = 2a$  et  $\xi = x + a$  comme variable pour se ramener au cas précédent. Comme  $\cos k_{\nu+}(x+a) = (-)^{\nu+1} \sin k_{\nu+}x$  et  $\sin k_{\nu-}(x+a) = (-)^{\nu} \sin k_{\nu-}x$ , on voit que toutes les solutions sont, en rétablissant la normalisation et laissant tomber la phase, de la forme  $\psi_n = \sqrt{2/\ell} \sin n\pi x/\ell$  pour  $0 < x < \ell$  et zéro à l'extérieur. On y gagne une formule unique mais la parité est moins apparente. L'énergie d'un état  $\psi_n$  est évidemment toujours :  $E_n = n^2 E_0$  avec  $E_0 = (\hbar^2/2m)(\pi/\ell)^2$ ,  $n$  entier strictement positif.

En résumé, pour le *puits carré infini de largeur*  $\ell = 2a$ , avec  $E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{\ell}\right)^2$

	Puits	Puits
	$V = \begin{cases} 0 & \text{si }  x  < a \\ \infty & \text{si }  x  > a \end{cases}$	$V = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 < x < \ell = 2a \\ \infty & \text{si } x < 0 \text{ ou } x > \ell \end{cases}$
Énergie	Fonction d'onde	Fonction d'onde
$E_n = n^2 E_0$	$\begin{cases} \sqrt{\frac{1}{a}} \sin \frac{n\pi}{2a} x & \text{si } n \text{ pair} \\ \sqrt{\frac{1}{a}} \cos \frac{n\pi}{2a} x & \text{si } n \text{ impair} \end{cases}$	$\sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin n \frac{\pi x}{\ell}$
$E_2 = 2^2 E_0$	$\sqrt{\frac{1}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x$	$\sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin 2 \frac{\pi x}{\ell}$
$E_1 = 1^2 E_0$	$\sqrt{\frac{1}{a}} \cos \frac{\pi}{2a} x$	$\sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin \frac{\pi x}{\ell}$

## 4.7 Hamiltonien séparable

On s'intéresse à un hamiltonien somme de deux hamiltoniens l'un dépendant de la variable  $x$  l'autre de la variable  $y$  :  $H(x) + \mathcal{H}(y)$ .

On suppose connu les solutions de  $H(x)$  et  $\mathcal{H}(y)$ , soit  $H(x)\psi_n(x) = E_n(x)$  et  $\mathcal{H}(y)\phi_m(y) = \mathcal{E}_m\phi_m(y)$ .

On remarque que

$$H(x)[\psi_n(x)\phi_m(y)] = [H(x)\psi_n(x)]\phi_m(y) = E_n\psi_n(x)\phi_m(y)$$

et

$$\mathcal{H}(y)[\psi_n(x)\phi_m(y)] = \psi_n(x)[\mathcal{H}(y)\phi_m(y)] = \mathcal{E}_m\psi_n(x)\phi_m(y).$$

Il en résulte que

$$\boxed{[H(x) + \mathcal{H}(y)][\psi_n(x)\phi_m(y)] = (E_n + \mathcal{E}_m)\psi_n(x)\phi_m(y)}$$

On voit donc qu'il suffit de faire la somme des énergies pour obtenir l'énergie de la somme d'un hamiltonien décomposable en hamiltonien agissant sur des variables séparées.

Appliquons ceci à l'hamiltonien  $H(x) + H(y) + H(z)$  où  $H$  est un hamiltonien de puits carré infini, dont la largeur des puits carré est respectivement  $L_1, L_2, L_3$  dans les directions  $x, y, z$ . L'énergie de la fonction solution  $\psi_{1,n}(x)\psi_{2,p}(y)\psi_{3,q}(z)$  est  $E_{npq} = (\hbar^2\pi^2/2m) [(n/L_1)^2 + (p/L_2)^2 + (q/L_3)^2]$ .

Le lecteur intéressé peut regarder une description plus complète et plus rigoureuse, *via* les produits tensoriels, p. 153 à 162 dans le livre de CTDL.

## 4.8 Appendice

On est parfois amené à calculer numériquement des quantités de la forme  $\hbar^2 k^2 / 2m$ . Il est souvent commode de s'y prendre de la façon suivante.

Les constantes  $\hbar$  et  $m$  sont telles que

$$\frac{\hbar^2 \left(1\text{\AA}^{-1}\right)^2}{2m} = 3,81 \text{ eV} \sim 4 \text{ eV}$$

Ainsi si l'on veut calculer  $(\hbar^2/2m) (\pi/\ell)^2$ , on écrira

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{\ell}\right)^2 = \frac{\hbar^2 \left(1\text{\AA}^{-1}\right)^2}{2m} \left(\frac{\pi}{\ell/1\text{\AA}}\right)^2 = 3,81 \left(\frac{\pi}{\ell/1\text{\AA}}\right)^2 \text{ eV}$$

$$\text{et } \hbar^2 k^2 / 2m = \left[ \hbar^2 \left(1\text{\AA}^{-1}\right)^2 / (2m) \right] \left(k/1\text{\AA}^{-1}\right)^2 = 3,81 \text{ eV} \left(k/1\text{\AA}^{-1}\right)^2.$$

Par exemple pour  $\ell = 10 \text{ \AA}$ , on obtient de suite  $(\hbar^2/2m) (\pi/10\text{\AA})^2 = 3,81 (\pi/10)^2 \text{ eV} \sim 0,38 \text{ eV}$ .

A noter que l'électron-Volt (eV) est une unité admise du système SI contrairement à l'Angström (Å) qui est officiellement prohibé (mais néanmoins souvent utilisé par les physiciens, notamment par ceux qui travaillent en physique du solide).

## 4.9 Vitesse de groupe

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\Psi}(k) e^{i(kx - \omega_k t)} dk$$

La fonction  $\tilde{\Psi}(k)$  est centrée sur  $k_0$ .

$$\omega_k \simeq \omega(k_0) + \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_0} (k - k_0)$$

Posons

$$\omega_0 = \omega(k_0), \quad v_g = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_0}$$

$$\begin{aligned} \omega_k &\simeq \omega_0 + v_g (k - k_0) \\ \Psi(x, t) &\simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\Psi}(k) e^{i[kx - \omega_0 t - v_g(k - k_0)t]} dk \\ &\simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i[k_0 v_g - \omega_0]t} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\Psi}(k) e^{ik(x - v_g t)} dk \\ &\simeq e^{i[k_0 v_g - \omega_0]t} \Psi(x - v_g t, 0) \end{aligned}$$

ou

$$|\Psi(x, t)|^2 \simeq |\Psi(x - v_g t, 0)|^2$$

Cela montre que le paquet d'onde se déplace avec la vitesse

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}$$

qui est la vitesse de groupe.

$$\text{Si } E = \hbar\omega = \hbar^2 k^2 / 2m, \quad \omega = \hbar k^2 / 2m$$

$$v_g = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m}$$

qui est égal à la vitesse "usuelle"  $v$ .

Notons au passage que la vitesse de phase est définie par  $v_\varphi = \omega/k$ . Dans le cas où  $\omega = \frac{c}{n}k$ , qui est la relation de dispersion de la lumière dans un milieu et pour une énergie où l'on peut définir un indice  $n$ , la vitesse de groupe  $v_g$  et la vitesse de phase  $v_\varphi$  coïncident, ce qui n'est pas le cas général.

## 4.10 Courant de probabilité

La densité de probabilité est

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) : \int d^3r \rho(\mathbf{r}, t) = 1$$

Calculons l'évolution de  $\rho$  en fonction du temps :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = \Psi^* \frac{\partial}{\partial t} \Psi + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi$$

ou, d'après l'équation de Schrödinger,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho &= \frac{1}{i\hbar} \Psi^* \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V \Psi \right] - \frac{1}{i\hbar} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi^* + V \Psi^* \right] \Psi \\ &= \frac{i\hbar}{2m} [\Psi^* \Delta \Psi - \Psi \Delta \Psi^*] \end{aligned}$$

On introduit alors le courant de probabilité  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$  :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2im} [\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*]$$

que l'on peut écrire

$$\mathbf{J} = \frac{1}{m} \text{Re} \left[ \Psi^* \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi \right] = \text{Re} \left[ \Psi^* \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \Psi \right]$$

où  $\mathbf{p}/m$  est la vitesse  $\mathbf{v}$ .

Or

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = \frac{\hbar}{2im} [\Psi^* \Delta \Psi - \Psi \Delta \Psi^*] = -\frac{\partial}{\partial t} \rho$$

soit

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0$$

La structure de cette équation est identique à celle de la conservation de la masse (ou de la charge) : c'est une expression locale. *Via* la formule d'Ostrogradsky  $\int_{\mathbb{V}} \nabla \cdot \mathbf{W} \, d^3r = \int_{\mathbb{S}} \mathbf{W} \cdot d\mathbf{S}$ , où le volume  $\mathbb{V}$  est contenu dans la surface  $\mathbb{S}$ , on en déduit

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathbb{V}} \rho(\mathbf{r}, t) \, d^3r = - \int_{\mathbb{S}} \mathbf{J} \cdot d\mathbf{S}$$

ce qui montre comment la différence entre les probabilités par unité de temps que la particule sorte ou entre à travers la surface  $\mathbb{S}$  est reliée au flux du courant de probabilité à travers  $\mathbb{S}$ .

En bref, le courant de probabilité est

$$\mathbf{J} = \text{Re} \left[ \Psi^* \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \Psi \right]$$

Pour un état stationnaire  $\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$  à 2 ou 3 dimensions,  $\frac{dJ}{dx} = 0$  à 1 dimension. Pour une onde  $Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$ , la probabilité de courant est  $\mathbf{J} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m} |A|^2$  :

$$\Psi = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{J} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m} |A|^2$$

**Remarque :** Considérons pour simplifier l'équation de Schrödinger à une dimension qu'il est ici commode d'écrire sous la forme

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E] \psi(x)$$

Le courant  $\mathbf{J}(x)$  associé à la fonction d'onde  $\psi(x)$  est

$$\mathbf{J}(x) = \frac{\hbar}{2mi} \left\{ \psi^* \frac{d\psi}{dx} - \psi \frac{d\psi^*}{dx} \right\}$$

d'où

$$\frac{d}{dx} \mathbf{J}(x) = \frac{\hbar}{2mi} \left\{ \psi^* \frac{d^2\psi}{dx^2} - \psi \frac{d^2\psi^*}{dx^2} \right\}$$

et donc

$$\frac{d}{dx} \mathbf{J}(x) = \frac{1}{i\hbar} \{ \psi^* [V(x) - E] \psi - \psi [V(x) - E] \psi^* \} = 0$$

Donc le courant  $\mathbf{J}(x)$  associé à une état stationnaire est indépendant du point considéré : le calcul en un point quelconque donne le courant en tout point. Il faut être prudent à trois dimensions.

# Chapitre 5

## Oscillateur harmonique

### 5.1 En mécanique newtonienne

On se place à une dimension. On appelle oscillateur harmonique tout système physique qui se ramène à une équation du type

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} + kx(t) = 0$$

où  $k$  est positif. Par exemple un ressort dont la force de rappel, autour de la position d'équilibre, sur une masse  $m$  est  $k$ , ou bien un pendule, ou encore un circuit  $L, C$ .

Posant  $k/m = \omega^2$ , l'équation devient

$$\frac{d^2 x(t)}{dt^2} + \omega^2 x(t) = 0$$

Les solutions sont

$$x = x_0 \cos(\omega t + \varphi)$$

L'énergie cinétique est

$$E_C = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2 \sin^2(\omega t + \varphi)$$

L'énergie potentielle  $V(x)$  est telle que

$$F = -kx(t) = -\frac{dV(x)}{dx}$$

ou

$$V = \frac{1}{2} k x^2(t) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2(t) = \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2 \cos^2(\omega t + \varphi)$$

L'énergie mécanique totale est

$$E = E_C + V(x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2(t) = \frac{1}{2}m\omega^2 x_0^2$$

est constante au cours du temps : c'est une constante du mouvement. Ce qui veut dire que pour des conditions initiales données, l'énergie ne varie pas au cours du temps. La "bonne" définition de l'oscillateur harmonique est un système dont l'énergie potentielle est une forme quadratique de la variable ( $x$  ici).

*Lien avec la mécanique quantique*

Quelle est la probabilité  $dP$  de trouver la particule de masse  $m$  entre les abscisses  $x$  et  $x + dx$ .

Il suffit de remarquer que  $dP$  est proportionnelle au temps  $dt$  que met la particule pour aller de  $x$  à  $x + dx$ .  $\mathbb{N}$  étant un constante, à préciser plus tard, ( $\mathbb{N}$  et  $\mathbb{N}'$  sont des coefficients de normalisation)

$$dP = \mathbb{N}dt = \mathbb{N}\frac{dx}{v}$$

or

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + V(x)$$

ou

$$v = \sqrt{\frac{2}{m}(E - V)}$$

soit

$$dP = \frac{\mathbb{N}}{\sqrt{\frac{2}{m}}\sqrt{E - V}} = \mathbb{N}'\frac{dx}{\sqrt{x_0^2 - x^2}}$$

Or

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dP = \int_{-x_0}^{x_0} \frac{dx}{\sqrt{x_0^2 - x^2}}$$

Posant  $x = x_0 \sin \xi$ ,  $dx = x_0 \cos \xi d\xi$ ,  $x \Big|_{-x_0}^{x_0}$ ,  $\xi \Big|_{-\pi/2}^{\pi/2}$

on obtient  $\mathbb{N}' = 1/\sqrt{\pi}$ , soit

$$dP = \frac{dx}{\sqrt{\pi}\sqrt{x_0^2 - x^2}}$$

La particule passe le plus clair de son temps sur les bords du mouvement, près de  $\pm x_0$ , ce qui n'est pas très étonnant si on se rappelle ce qui se passe pour une balançoire.

## 5.2 En mécanique quantique

On se place à une dimension.

### 5.2.1 Introduction

L'observable  $h$ , qui est l'hamiltonien du système, correspond à l'énergie classique  $E$ , donc :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

L'équation de Schrödinger aux états stationnaires est  $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ .

En représentation  $\{x\}$  et sous forme d'équation différentielle habituelle, on écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)$$

qui est une équation aux valeurs propres  $E_n$ .

On peut résoudre cette équation par un calcul standard d'analyse. Cela signifie que l'on résout l'équation de Schrödinger de l'oscillateur harmonique en tenant compte des conditions aux limites, i.e. en tenant compte du fait que le carré du module de la fonction d'onde doit être normalisable. Par exemple une fonction de la forme  $\exp(\alpha x^2)$  est solution avec  $\alpha^2 = \frac{m^2\omega^2}{4\hbar^2}$  et  $E = -\hbar^2\alpha/m$ . La seule solution normalisable est obtenue pour  $\alpha < 0$  ce qui donne  $\alpha = -\frac{m\omega}{2\hbar}$  et  $E = \hbar\omega/2$ .

Par contre, en mécanique quantique il est d'usage d'utiliser une méthode due à Dirac, que nous allons montrer par la suite.

### 5.2.2 Opérateurs $\hat{a}^\dagger$ et $\hat{a}$

On peut toujours factoriser une somme de carrés de deux nombres  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$\alpha^2 + \beta^2 = (\alpha + i\beta)(\alpha - i\beta) = (\alpha - i\beta)(\alpha + i\beta)$$

S'il s'agit de la somme du carré de deux quantités  $A$  et  $B$  qui ne commutent pas, telles les matrices et plus généralement les opérateurs, il n'est pas complètement inutile d'être prudent, car dans ce cas

$$(A + iB)(A - iB) \neq (A - iB)(A + iB)$$

Posons

$$\hat{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x}$$

et

$$\hat{P} = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} \hat{p}$$

Ceci permet d'écrire

$$\hat{H} = \hbar\omega \hat{\mathcal{H}}$$



avec

$$\widehat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} (\widehat{P}^2 + \widehat{X}^2)$$

et

$$[\widehat{X}, \widehat{P}] = i$$

$\widehat{X}$ ,  $\widehat{P}$  et  $\widehat{\mathcal{H}}$  sont des opérateurs sans dimension. On remarque alors que

$$\overbrace{\left(\frac{\widehat{X} - i\widehat{P}}{\sqrt{2}}\right)}^{\widehat{a}^\dagger} \overbrace{\left(\frac{\widehat{X} + i\widehat{P}}{\sqrt{2}}\right)}^{\widehat{a}} = \overbrace{\frac{\widehat{X}^2 + \widehat{P}^2}{2}}^{\mathcal{H}} + \overbrace{\frac{i}{2} [\widehat{X}\widehat{P} - \widehat{P}\widehat{X}]}^{-1/2}$$

ce qui donne

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{a}^\dagger \widehat{a} + \frac{1}{2}$$

on pose

$$\widehat{N} = \widehat{a}^\dagger \widehat{a}$$

ce qui donne

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{N} + \frac{1}{2}$$

Il est utile de noter que

i) les opérateurs  $\widehat{a}$  et  $\widehat{a}^\dagger$  sont adjoints l'un de l'autre mais pas hermitiques ; en revanche, le produit  $\widehat{a}\widehat{a}^\dagger$  est hermitique. Les valeurs propres  $n$  de  $\widehat{N}$  sont donc réelles ainsi que celles de  $\widehat{\mathcal{H}}$  donc de  $\widehat{H}$  come il se doit.

ii)

$$[\widehat{a}, \widehat{a}^\dagger] = \frac{1}{2} \left\{ [\widehat{X}, \widehat{X}] + [\widehat{X}, -i\widehat{P}] + [i\widehat{P}, \widehat{X}] + [i\widehat{P}, -i\widehat{P}] \right\} = \frac{1}{2} \{-i[i] + i[-i]\} = 1$$

En bref

$$[\widehat{a}, \widehat{a}^\dagger] = 1$$

iii) On obtient

$$[\widehat{N}, \widehat{a}] = -\widehat{a}$$

et

$$[\widehat{N}, \widehat{a}^\dagger] = \widehat{a}^\dagger$$

### 5.2.3 Valeurs propres et vecteurs propres de $\hat{a}, \hat{a}^\dagger$

#### 5.2.3.1 Théorème

Si  $|n\rangle$  est vecteur propre de  $\hat{N}$  de valeur propre  $n$  (a priori un réel quelconque) :

i)  $\hat{a}|n\rangle$  est aussi vecteur propre de  $\hat{N}$  de valeur propre  $n - 1$

ii)  $\hat{a}^\dagger|n\rangle$  est aussi vecteur propre de  $\hat{N}$  de valeur propre  $n + 1$

En effet

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$$

Or  $\hat{N}\hat{a} - \hat{a}\hat{N} = -\hat{a}$  donc

$$\left(\hat{N}\hat{a} - \hat{a}\hat{N}\right)|n\rangle = \hat{N}\hat{a}|n\rangle - \hat{a}\hat{N}|n\rangle = \hat{N}\hat{a}|n\rangle - \hat{a}n|n\rangle = -\hat{a}|n\rangle$$

ou

$$\hat{N}\hat{a}|n\rangle = (n - 1)\hat{a}|n\rangle$$

et

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$$

Or  $\hat{N}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{N} = \hat{a}^\dagger$  donc

$$\left(\hat{N}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{N}\right)|n\rangle = \hat{N}\hat{a}^\dagger|n\rangle - \hat{a}^\dagger\hat{N}|n\rangle = \hat{N}\hat{a}^\dagger|n\rangle - \hat{a}^\dagger n|n\rangle = \hat{a}^\dagger|n\rangle$$

ou

$$\hat{N}\hat{a}^\dagger|n\rangle = (n + 1)\hat{a}^\dagger|n\rangle$$

#### 5.2.3.2 Conséquence pour les valeurs propres

i)  $\hat{N}|n\rangle = \hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = n|n\rangle$ . Multiplions par  $\langle n|$  :

$$\|\hat{a}|n\rangle\|^2 = \langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = \langle n|\hat{N}|n\rangle = n\langle n|n\rangle = n \geq 0$$

Par conséquent la valeur propre  $n$  est positive ou nulle.

Si  $n = 0$ ,  $\|\hat{a}|n\rangle\| = \|\hat{a}|0\rangle\| = 0$ .

Rapprochant de  $\hat{N}\hat{a}|n\rangle = (n - 1)\hat{a}|n\rangle$  on voit que

ou bien  $n \neq 0$  et  $\hat{a}|n\rangle$  est un vecteur propre de  $\hat{N}$  avec la valeur propre  $n - 1$

ou bien  $n = 0$  et  $\hat{a}|n\rangle = \hat{a}|0\rangle$  est un vecteur nul : la norme de  $\hat{a}|0\rangle$  est nulle.

*Remarque* :  $\hat{N}\hat{a}|1\rangle = 0\hat{a}|1\rangle$  : le ket  $\hat{a}|1\rangle$  est un vecteur non nul de valeur propre 0 tandis que  $\hat{a}|0\rangle$  est un vecteur nul.

ii) Supposons que  $n$ , de ket propre  $|n\rangle$ , ne soit pas entier. Partant de  $|n\rangle$ ,  $\hat{a}|n\rangle$  est ket propre de  $\hat{N}$  de valeur propre  $n - 1$ .  $\hat{a}^2|n\rangle$  est ket propre de  $\hat{N}$  de valeur propre  $n - 2$ . En continuant,  $\hat{a}^p|n\rangle$  est ket propre de  $\hat{N}$  de valeur propre  $n - p$ . Il

suffit de prendre  $p > n$  pour obtenir un ket de  $\widehat{N}$  de valeur propre négative ce qui est impossible. Donc  $n$  est entier.

Le ket de plus basse valeur propre est  $|0\rangle$  de valeur propre 0. Le ket  $\widehat{a}|0\rangle$  est le ket nul.

En bref

Les valeurs propres de  $\widehat{N} = \widehat{a}^\dagger \widehat{a}$  sont des nombres entiers  $n$  positifs ou nuls. Les kets correspondants sont notés  $|n\rangle$ .

*En conséquence, les solutions de  $\mathcal{H} = \widehat{N} + \frac{1}{2}$  sont  $n + \frac{1}{2}$  ( $n$  entier  $\geq 0$ ) et les énergies de  $H = \hbar\omega\mathcal{H}$  sont  $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ . La méthode de Dirac permet de résoudre (i.e. de trouver les énergies de) l'hamiltonien  $H$  sans avoir cherché les solutions normalisables d'une équation différentielle.*

### 5.2.3.3 Calcul de $\widehat{a}|n\rangle$ et $\widehat{a}^\dagger|n\rangle$

On vient de voir dans les paragraphes précédents que

$$\widehat{a}|n\rangle = \nu_n |n-1\rangle$$

et

$$\widehat{a}^\dagger|n\rangle = \nu_n^{(+)} |n+1\rangle$$

où  $\nu_n$  et  $\nu_n^{(+)}$  sont deux constantes à calculer. On sait que :

$$\langle n-1|n-1\rangle = \langle n|n\rangle = \langle n+1|n+1\rangle = 1$$

Comme  $|n-1\rangle = (1/\nu_n)\widehat{a}|n\rangle$  et  $\widehat{a}^\dagger\widehat{a}|n\rangle = n|n\rangle$ , on a donc

$$\langle n-1|n-1\rangle = \langle n|\widehat{a}^\dagger \frac{1}{\nu_n^*} \frac{1}{\nu_n} \widehat{a}|n\rangle = \frac{n}{|\nu_n|^2}$$

d'où

$$\nu_n = \sqrt{n}$$

la phase n'ayant pas d'importance dans le cas présent.

De même, comme  $|n+1\rangle = (1/\nu_n^{(+)})\widehat{a}^\dagger|n\rangle$  et  $\widehat{a}\widehat{a}^\dagger|n\rangle = [\widehat{a}^\dagger\widehat{a} + 1]|n\rangle$ , on obtient

$$\langle n+1|n+1\rangle = \langle n|\widehat{a} \frac{1}{[\nu_n^{(+)}]^*} \frac{1}{\nu_n^{(+)}} \widehat{a}^\dagger|n\rangle = \frac{n+1}{|\nu_n^{(+)}|^2}$$

Donc

$$\nu_n^{(+)} = \sqrt{n+1}$$

En bref

$$\widehat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$$

et

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$$

On a donc

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a}^\dagger |n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a}^\dagger \frac{1}{\sqrt{n-1}} \hat{a}^\dagger |n-2\rangle = \dots = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle$$

relation dont nous allons nous servir au paragraphe suivant pour construire l'ensemble des fonctions propres en représentation  $\{x\}$  à partir de la fonction  $\langle x|0\rangle$ .

### 5.2.4 Kets propres

Si  $|0\rangle$  est connu on pourra remonter aux autres kets propres grâce à  $\hat{a}^\dagger$  puisque

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = (n+1) |n+1\rangle$$

$|0\rangle$  étant ket propre de  $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$  avec la valeur propre 0 qui est la plus petite valeur propre possible, la solution de  $\mathcal{H} = \hat{a}^\dagger \hat{a} + 1/2$  de plus petite valeur propre est  $1/2$  et donc la plus petite valeur propre de  $H = \hbar\omega\mathcal{H}$  est  $\hbar\omega/2$ .

Calculons maintenant  $|0\rangle$  en représentation  $X$  soit

$$\langle X|0\rangle = \chi_0(X)$$

On sait que

$$\hat{a}|0\rangle = 0$$

soit, puisque  $\hat{a} = (\hat{X} + i\hat{P})/\sqrt{2}$ ,

$$(\hat{X} + i\hat{P})|0\rangle = 0$$

On sait que

$$[\hat{X}, \hat{P}] = i$$

ou

$$\hat{P} = -i \frac{d}{dX}$$

ou encore

$$\left(X + \frac{d}{dX}\right) \chi_0(X) = 0$$

La solution est de la forme

$$\chi_0(X) = C e^{-X^2/2}$$

Comme  $X = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$ , cela donne en représentation  $x$  ou  $\langle x|0\rangle = \varphi_0(x)$

$$\varphi_0(x) = C \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{\ell}\right)^2\right]$$

avec

$$\ell = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

Sachant que  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$  et que  $\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi_0(x)|^2 dx = 1$ , on obtient

$$\varphi_0(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{\ell}} \exp\left[-\frac{x^2}{2\ell^2}\right]$$

La relation

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle$$

se traduit en représentation  $\{X\}$ , où  $\langle X|n\rangle = \chi_n(X)$  par

$$\chi_n(X) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(X - \frac{d}{dX}\right)^n \chi_0(X)$$

et en représentation  $\{x\}$ , où  $\langle x|n\rangle = \varphi_n(x)$ , par

$$\varphi_n(X) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx}\right)^n \varphi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{x}{\ell} - \ell \frac{d}{dx}\right)^n \varphi_0(x)$$

L'énergie étant

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

Le calcul donne

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\pi^{1/4} \sqrt{2^n n!}} \frac{1}{\sqrt{\ell}} H_n\left(\frac{x}{\ell}\right) \exp\left[-\frac{x^2}{2\ell^2}\right]$$

où les  $H_n(\xi)$  sont les polynômes d'Hermite, dont voici quelques caractéristiques :

$$H_0(\xi) = 1$$

$$H_1(\xi) = 2\xi$$

$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$

$$H_n(\xi) = (-1)^n \exp(\xi^2) \frac{d^n}{d\xi^n} [\exp(-\xi^2)]$$

$$\frac{dH_n}{d\xi} = 2nH_{n-1}(\xi)$$

Les polynômes  $H_{2n}$  sont pairs, ceux en  $H_{2n+1}$  sont impairs.

À titre d'exemple :

$$n = 0, E_0 = (1/2) \hbar\omega, \varphi_0(x) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4} \ell^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{2\ell^2}\right)$$

$$n = 1, E_1 = (3/2) \hbar\omega, \varphi_1(x) = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/4} \ell^{-1/2} \left(\frac{x}{\ell}\right) \exp\left(-\frac{x^2}{2\ell^2}\right)$$

$$n = 2, E_2 = (5/2) \hbar\omega, \varphi_2(x) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/4} \ell^{-1/2} \left[2\left(\frac{x}{\ell}\right)^2 - 1\right] \exp\left(-\frac{x^2}{2\ell^2}\right)$$

### 5.2.5 Conclusion

On a obtenu le spectre d'énergie qui est un spectre discret. Si on part de l'hamiltonien  $\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$  on trouve, comme d'habitude, les fonctions d'onde en sélectionnant parmi toutes les fonctions propres de l'hamiltonien celles qui sont normalisables. Dans la méthode utilisée ici, mais c'est exceptionnel, on obtient directement les fonctions propres normalisables et donc les fonctions d'onde. L'énergie la plus basse est  $\hbar\omega/2$  non nul. Cette énergie ne correspond pas à une particule immobile au bas du puits. Si c'était le cas, la particule serait parfaitement localisée en  $x = 0$ , donc  $p$ , de l'ordre de  $\hbar/x$ , serait infini. Le système minimise son énergie en délocalisant la particule.

Enfin notons que le théorème d'Ehrenfest donne :

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = -\left\langle \frac{dV}{dx} \right\rangle = -m\omega^2 \langle x \rangle$$

Comme

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\langle p \rangle}{m}$$

on a donc

$$\frac{d^2 \langle x \rangle}{dt^2} = \frac{1}{m} \frac{d\langle p \rangle}{dt} = -\omega^2 \langle x \rangle$$

ou

$$\frac{d^2 \langle x \rangle}{dt^2} + \omega^2 \langle x \rangle = 0$$

qui est l'équation classique avec les valeurs moyennes.

# Chapitre 6

## Le moment cinétique

### 6.1 Introduction

En mécanique newtonienne, le moment orbital est défini par  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ .  
En mécanique quantique,  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$  et  $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times (-i\hbar\nabla)$ , soit :

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \begin{vmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \hat{p}_x \\ \hat{p}_y \\ \hat{p}_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\ \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \\ \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \end{vmatrix}$$

En représentation  $x$ , on a donc (avec  $\partial_x = \partial/\partial x$ ) :

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \begin{vmatrix} \hat{L}_x \\ \hat{L}_y \\ \hat{L}_z \end{vmatrix} = -i\hbar \begin{vmatrix} y\partial_z - z\partial_y \\ z\partial_x - x\partial_z \\ x\partial_y - y\partial_x \end{vmatrix}$$

Un calcul sur des rails donne

$$\left[ \hat{L}_x, \hat{L}_y \right] \psi(x, y, z) = i\hbar [-i\hbar(x\partial_y - y\partial_x)] \psi(x, y, z) = i\hbar \hat{L}_z \psi(x, y, z)$$

On obtient donc

$$\boxed{\left[ \hat{L}_x, \hat{L}_y \right] = i\hbar \hat{L}_z \quad ; \quad \left[ \hat{L}_y, \hat{L}_z \right] = i\hbar \hat{L}_x \quad ; \quad \left[ \hat{L}_z, \hat{L}_x \right] = i\hbar \hat{L}_y}$$

Nous verrons, lors de l'étude des solutions de l'atome d'hydrogène, qu'il est utile de connaître les fonctions propres de  $\hat{L}^2$  et de  $\hat{L}_z$ . On peut s'attaquer directement à ce problème, mais il est plus commode de s'attaquer à un problème global, celui du moment cinétique, dont le moment orbital n'est qu'un cas particulier.

On peut noter que  $\left[ \hat{\mathbf{L}} \right] = [\hbar]$

### 6.2 Moment cinétique $\hat{\mathbf{J}}$ : définition

L'aspect mathématique en a été développé par Elie Cartan en 1914.



Un moment cinétique<sup>1</sup> est un opérateur vectoriel  $\hat{\mathbf{J}}$  dont les trois composantes  $(\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$  sont des observables et vérifient les relations :

$$\boxed{[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z \quad ; \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x \quad ; \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y}$$

On pose

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$$

$\hat{J}^2$  est donc un opérateur.

Il s'avérera utile de connaître  $[\hat{J}^2, \hat{J}_x]$ .

$$\begin{aligned} [\hat{J}^2, \hat{J}_x] &= [\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2, \hat{J}_x] = [\hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2, \hat{J}_x] = [\hat{J}_y^2, \hat{J}_x] + [\hat{J}_z^2, \hat{J}_x] \\ &= \hat{J}_y (\hat{J}_y \hat{J}_x) - (\hat{J}_x \hat{J}_y) \hat{J}_y + \hat{J}_z (\hat{J}_z \hat{J}_x) - (\hat{J}_x \hat{J}_z) \hat{J}_z \\ &= \hat{J}_y (\hat{J}_x \hat{J}_y - i\hbar\hat{J}_z) - (\hat{J}_y \hat{J}_x + i\hbar\hat{J}_z) \hat{J}_y + \hat{J}_z (\hat{J}_x \hat{J}_z + i\hbar\hat{J}_y) - (\hat{J}_z \hat{J}_x - i\hbar\hat{J}_y) \hat{J}_z \\ &= -i\hbar [\hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y] + i\hbar [\hat{J}_z \hat{J}_y + \hat{J}_y \hat{J}_z] = 0 \end{aligned}$$

D'où

$$\boxed{[\hat{J}^2, \hat{J}_w] = 0, \quad w = x, y, z}$$

Il est utile d'introduire les deux opérateurs  $\hat{J}_+$  et  $\hat{J}_-$  définis par

$$\boxed{\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y}$$

qui ne sont pas des observables mais sont adjoints ( $\hat{J}_+^\dagger = \hat{J}_-$ ,  $\hat{J}_-^\dagger = \hat{J}_+$ ).

D'où

$$\begin{aligned} [\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] &= 0 \\ [\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] &= \pm\hbar \hat{J}_\pm \\ [\hat{J}_+, \hat{J}_-] &= 2\hbar \hat{J}_z \end{aligned}$$

Notons au passage que  $(\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}})_x = \hat{J}_y \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{J}_y = i\hat{J}_x$  de sorte que

$$\boxed{\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = \hbar i \hat{\mathbf{J}}}$$

qui peut aussi servir de définition au moment cinétique

<sup>1</sup>Le vocabulaire est très varié. Ce que nous appelons moment cinétique (respectivement moment orbital) est aussi appelé, par exemple, moment angulaire (respectivement moment angulaire orbital).

## 6.3 Valeurs propres et vecteurs propres de $\widehat{J}^2$ et $\widehat{J}_z$

### 6.3.1 Définitions

On sait que quand deux observables commutent, il existe un système de vecteurs propres communs à ces deux observables. Comme  $\widehat{J}^2$  et  $\widehat{J}_z$  commutent, on va chercher leurs vecteurs (kets) propres communs.

$\widehat{J}_x, \widehat{J}_y, \widehat{J}_z$  ont les dimensions de  $\hbar$  et  $\widehat{J}^2$  a les dimensions de  $\hbar^2$ .

On devrait donc chercher les kets propres communs à  $\widehat{J}^2$  et  $\widehat{J}_z$  sous la forme :

$$\begin{cases} \widehat{J}^2 |\gamma m\rangle = \hbar^2 \gamma |\gamma m\rangle \\ \widehat{J}_z |\gamma m\rangle = \hbar m |\gamma m\rangle \end{cases}$$

$\gamma$  étant la valeur propre (à  $\hbar^2$  près) de  $\widehat{J}^2$  et  $m$  (à  $\hbar$  près) la valeur propre de  $\widehat{J}_z$ .

$A$  étant une observable,  $\langle \Psi | A^2 | \Psi \rangle = \|A | \Psi \rangle\|^2 \geq 0$ , donc les valeurs propres de  $A^2$  sont positives ou nulles. Donc  $\gamma \geq 0$ . On note alors que  $j^2 + j$  est, pour  $j \geq 0$ , une fonction monotone croissante de  $j$ . Pour une valeur de  $\gamma$  existe une seule valeur de  $j \geq 0$  telle que  $\gamma = j^2 + j = j(j+1)$ , et réciproquement. Pour des raisons visibles par la suite, les valeurs propres de  $\widehat{J}^2$  sont notées  $j(j+1)$  (à  $\hbar^2$  près) et les kets propres correspondants sont indexés par  $j$  ( $j \geq 0$ ), sans perte de généralité.

On cherche donc les valeurs propres et les kets (vecteurs) propres sous la forme :

$$\boxed{\begin{aligned} \widehat{J}^2 |j m\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |j m\rangle \\ \widehat{J}_z |j m\rangle &= \hbar m |j m\rangle \end{aligned}}$$

Rappelons que  $\langle j m | j m \rangle = 1$ .

### 6.3.2 Relations entre $j$ et $m$

On calcule le carré de la norme des vecteurs  $\widehat{J}_+ |j m\rangle$  et  $\widehat{J}_- |j m\rangle$ , *i.e.*  $\left\| \widehat{J}_+ |j m\rangle \right\|^2$  et  $\left\| \widehat{J}_- |j m\rangle \right\|^2$ .

$$\begin{aligned} \left\| \widehat{J}_+ |j m\rangle \right\|^2 &= \langle j m | \widehat{J}_- \widehat{J}_+ |j m\rangle \\ \left\| \widehat{J}_- |j m\rangle \right\|^2 &= \langle j m | \widehat{J}_+ \widehat{J}_- |j m\rangle \end{aligned}$$

On note alors que

$$\begin{aligned} \widehat{J}_- \widehat{J}_+ &= \widehat{J}^2 - \widehat{J}_z^2 - \hbar \widehat{J}_z \\ \widehat{J}_+ \widehat{J}_- &= \widehat{J}^2 - \widehat{J}_z^2 + \hbar \widehat{J}_z \end{aligned}$$

Donc

$$\begin{aligned} \left\| \widehat{J}_+ |j m\rangle \right\|^2 &= \langle j m | \widehat{J}^2 - \widehat{J}_z^2 - \hbar \widehat{J}_z |j m\rangle \\ &= \hbar^2 [j(j+1) - m^2 - m] \\ \left\| \widehat{J}_- |j m\rangle \right\|^2 &= \langle j m | \widehat{J}^2 - \widehat{J}_z^2 + \hbar \widehat{J}_z |j m\rangle \\ &= \hbar^2 [j(j+1) - m^2 + m] \end{aligned}$$

On a donc simultanément

$$\begin{aligned} j(j+1) - m^2 - m &= (j-m)(j+1+m) \geq 0 \\ j(j+1) - m^2 + m &= (j+1-m)(j+m) \geq 0 \end{aligned}$$

$m$  doit donc être compris entre les racines de l'équation du second degré en  $m$ , ce qui donne respectivement

$$\begin{aligned} -(j+1) &\leq m \leq j \\ -j &\leq m \leq j+1 \end{aligned}$$

soit

$$\boxed{-j \leq m \leq j}$$

### 6.3.3 Construction des vecteurs propres de $\widehat{J}^2$ et $\widehat{J}_z$

Nous allons démontrer le théorème suivant :

Si  $|j m\rangle$  est un vecteur propre commun à  $\widehat{J}^2$  et  $\widehat{J}_z$  de valeurs propres respectives  $\hbar^2 j(j+1)$  et  $\hbar m$ ,  $\widehat{J}_\pm |j m\rangle$  est aussi vecteur propre commun à  $\widehat{J}^2$  et  $\widehat{J}_z$  de valeurs propres respectives  $\hbar^2 j(j+1)$  et  $\hbar(m \pm 1)$ .

Calculons  $\widehat{J}^2 \widehat{J}_+ |j m\rangle$  :

$$\begin{aligned} \widehat{J}^2 \widehat{J}_+ |j m\rangle &= \widehat{J}_+ \widehat{J}^2 |j m\rangle = \widehat{J}_+ \hbar^2 j(j+1) |j m\rangle \\ &= \hbar^2 j(j+1) \widehat{J}_+ |j m\rangle \end{aligned}$$

Calculons  $\widehat{J}_z \widehat{J}_\pm |j m\rangle$ , en se rappelant que  $\widehat{J}_z \widehat{J}_\pm = \widehat{J}_\pm \widehat{J}_z \pm \hbar \widehat{J}_\pm$

$$\begin{aligned} \widehat{J}_z \widehat{J}_\pm |j m\rangle &= \left( \widehat{J}_\pm \widehat{J}_z \pm \hbar \widehat{J}_\pm \right) |j m\rangle = \left( \widehat{J}_\pm \hbar m \pm \hbar \widehat{J}_\pm \right) |j m\rangle \\ &= \hbar(m \pm 1) \widehat{J}_\pm |j m\rangle \end{aligned}$$

Donc

$$\begin{aligned} \widehat{J}_+ |j m\rangle &= C_{jm}^+ |j m+1\rangle \\ \widehat{J}_- |j m\rangle &= C_{jm}^- |j m-1\rangle \end{aligned}$$

où  $C_{jm}^+$  et  $C_{jm}^-$  sont des constantes à calculer.

On sait que

$$\langle j' m' | j m \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'}$$

et donc

$$\begin{aligned} 1 &= \langle j m + 1 | j m + 1 \rangle = \frac{1}{(C_{jm}^+)^* (C_{jm}^+)} \left\| \hat{J}_+ | j m \rangle \right\|^2 \\ &= \frac{1}{|C_{jm}^+|^2} \hbar^2 [j(j+1) - m^2 - m] \end{aligned}$$

Il existe un arbitraire sur la phase de  $C_{jm}^+$ . On prend, en général,  $C_{jm}^+$  réel positif. En fin de compte :

$$\hat{J}_+ | j m \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} | j m + 1 \rangle$$

De même

$$\hat{J}_- | j m \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} | j m - 1 \rangle$$

Comme  $j(j+1) = (-j)(-j-1)$ , on voit que

$$\begin{aligned} \text{si } m &= j & \hat{J}_+ | j j \rangle &= 0 \\ \text{si } m &= -j & \hat{J}_- | j -j \rangle &= 0 \end{aligned}$$

On peut aussi déduire ces résultats de la norme :

$$\left\| \hat{J}_+ | j m \rangle \right\|^2 = \hbar^2 [j(j+1) - m^2 - m] = 0 \text{ pour } m = j.$$

$$\text{De même } \left\| \hat{J}_- | j m \rangle \right\|^2 = \hbar^2 [j(j+1) - m^2 + m] = 0 \text{ pour } m = -j.$$

### 6.3.4 Détermination des valeurs possibles de $m$ et $j$

On sait que  $-j \leq m \leq j$ . Il existe donc une valeur maximum  $m_{\max}$  de  $m$  :  $m_{\max} \leq j$ .  $\hat{J}_+ | j m_{\max} \rangle$  ne peut être un vecteur propre de  $\hat{J}^2$  et  $\hat{J}_z$ , c'est un vecteur nul (de norme zéro). Il s'ensuit que  $m_{\max} = j$ . De même  $m_{\min} = -j$ .

On part alors de l'état  $| j j \rangle$ . On applique  $\hat{J}_-$  plusieurs fois de suite de sorte que l'on passe successivement par les états  $| j j - 1 \rangle$ ,  $| j j - 2 \rangle$ , ...  $| j j - n' \rangle$  ( $n'$  entier  $\geq 0$ ) jusqu'à atteindre l'état  $| j -j \rangle$  obtenu après  $n$  opérations ( $n$  entier  $\geq 0$ ). On a donc  $j - n = -j$ , soit  $j = n/2$ , soit  $j = n/2$ .

Par conséquent,

<p>ou bien <math>j</math> est entier (0, 1, 2, 3, ...)  ou bien <math>j</math> est demi-entier (1/2, 3/2, 5/2, ...).  De même pour <math>m</math> puisque <math>-j \leq m \leq j</math>.</p>
--

Dans le cas le plus général on ne peut pas expliciter plus  $| j m \rangle$  qui n'est donc connu que par les propriétés ci-dessus. Dans le cas du moment orbital, on en sait un peu plus, car on peut expliciter dans l'espace réel en fonctions des angles sphériques  $\theta$  et  $\phi$  comme on va le voir.

## 6.4 Moment orbital

### 6.4.1 Moment orbital en mécanique quantique

Par définition  $\widehat{L}$

$$\widehat{\mathbf{L}} = \widehat{\mathbf{r}} \times \widehat{\mathbf{p}} = \widehat{\mathbf{r}} \times (-i\hbar \nabla) = \begin{vmatrix} \widehat{L}_x \\ \widehat{L}_y \\ \widehat{L}_z \end{vmatrix} = -i\hbar \begin{vmatrix} y\partial_z - z\partial_y \\ z\partial_x - x\partial_z \\ x\partial_y - y\partial_x \end{vmatrix}$$

et donc

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = \hbar i \widehat{L}_z$$

On peut chercher à résoudre directement le problème des fonctions propres communes à  $\widehat{L}^2$  et  $\widehat{L}_z$ , mais il est beaucoup plus court de se servir des résultats généraux sur le moment cinétique.

Il est commode d'utiliser les coordonnées polaires  $(r, \theta, \phi)$

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

Un calcul ennuyeux mais sans difficulté<sup>2</sup> montre alors que

$$\begin{aligned} \widehat{L}_x &= \hbar i \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \widehat{L}_y &= \hbar i \left( -\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \phi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \widehat{L}_z &= \hbar (-i) \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned}$$

d'où

$$\begin{aligned} \widehat{L}^2 &= -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \\ \widehat{L}_{\pm} &= \hbar e^{\pm i\phi} \left( \pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \end{aligned}$$

---

<sup>2</sup>Il suffit de connaître un peu de calcul différentiel, auquel cas il s'agit d'un simple exercice de mathématique. La définition connue, aucune hypothèse de physique n'intervient dans le calcul de  $L_x, L_y, L_z$  en fonction de  $(\theta, \phi)$ .

### 6.4.2 Valeurs propres de $\widehat{L}^2$ et $\widehat{L}_z$

Les valeurs propres de  $\widehat{L}^2$  et  $\widehat{L}_z$  sont de la forme  $\hbar^2 \ell(\ell+1)$  et  $\hbar m$  :  $\ell$  remplace  $j$ , la notation  $m$  est inchangée. *A priori*  $\ell$  est entier ou demi-entier ( $\geq 0$ ) et  $m$  est entier ou demi-entier ( $-\ell \leq m \leq \ell$ ).

Les fonctions propres sont fonctions de  $\theta$  et  $\phi$  et sont notées  $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$  ou  $Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$ . Autrement dit

$$\langle \theta, \phi | \ell m \rangle = Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$$

On cherche donc les solutions de

$$\widehat{L}^2 Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$$

$$\widehat{L}_z Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = \hbar m Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$$

On a donc

$$\hbar (-i) \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = \hbar m Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$$

soit

$$Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = F_{\ell,m}(\theta) e^{im\phi}$$

où  $F_{\ell,m}(\theta)$  est un fonction à déterminer. Or

$$Y_{\ell,m}(\theta, \phi + 2\pi) = Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$$

ou

$$\exp im(\phi + 2\pi) = \exp im\phi$$

soit

$$\exp im2\pi = 1 \implies m \text{ est entier}$$

Comme aux valeurs extrêmes  $|m| = \ell$ , il s'ensuit que  $\ell$  est entier.

*Résumé et nomenclature :*

Les  $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$  sont les harmoniques sphériques.  
 $\ell$  est dit nombre quantique azimuthal ;  $\ell$  est un entier positif ou nul.  
 $m$  est dit nombre quantique magnétique ;  $m$  est entier :  $-\ell \leq m \leq \ell$

$Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = P_{\ell,m}(\cos \theta) e^{im\phi}$ , les  $P_{\ell,m}(x)$  sont les fonctions de Legendre.

$Y_{\ell,0}(\theta, \phi) = P_{\ell,0}(\cos \theta) e^{im\phi}$ , les  $P_{\ell,0}(x) = P_{\ell}(x)$  sont les polynômes de Legendre, cas particulier des fonctions de Legendre.

### 6.4.3 Fonctions propres de $\widehat{L}^2$ et $\widehat{L}_z$

On part de

$$\widehat{L}_+ Y_{\ell,\ell}(\theta, \phi) = 0$$

soit

$$\left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) Y_{\ell,\ell}(\theta, \phi) = 0$$

ou, puisque  $Y_{\ell,\ell}(\theta, \phi) = F_{\ell,\ell}(\theta) e^{i\ell\phi}$ ,

$$\left( \frac{d}{d\theta} - \ell \cot \theta \right) F_{\ell,\ell}(\theta) = 0$$

ou encore

$$F_{\ell,\ell}(\theta) = C_\ell (\sin \theta)^\ell$$

et donc

$$Y_{\ell,\ell}(\theta, \phi) = C_\ell (\sin \theta)^\ell e^{i\ell\phi}$$

la constante  $C_\ell$  étant déterminée, à la phase près, par

$$\int_0^\pi \sin \theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{\ell,\ell}^*(\theta, \phi) Y_{\ell,\ell}(\theta, \phi) = 1$$

Une page de calcul (CTDL p.685) donne

$$C_\ell = \frac{(-1)^\ell}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{(2\ell+1)!}{4\pi}}$$

et aussi

$$\int_0^\pi \sin \theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{\ell,m}^*(\theta, \phi) Y_{\ell',m'}(\theta, \phi) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

La phase des  $Y_{\ell,m}$  est arbitraire :  $e^{i\alpha} C_\ell$  est tout aussi valable. En pratique, ou bien on prend la convention ci-dessus, ou bien on prend  $i^\ell C_\ell$ . Dans la suite, ici, on prend  $C_\ell$ .<sup>3</sup>

Les fonctions  $Y_{\ell,m}$  sont déterminées à partir de  $Y_{\ell,\ell}$  en utilisant  $\widehat{L}_-$  :

$$e^{-i\phi} \left( -\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) Y_{\ell,m} = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)} Y_{\ell,m-1}$$

#### 6.4.3.1 Cas où $\ell = 0$ d'où $m = 0$

$$Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

défini à la phase près.

<sup>3</sup>Pour les problèmes liés au renversement du temps, il est utile de prendre  $i^\ell C_\ell$  et non  $C_\ell$ .

6.4.3.2 Cas où  $\ell = 1$  d'où  $-1 \leq m \leq 1$ 

Les trois harmoniques sphériques sont

$$Y_{1,1}(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$$

$$Y_{1,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{1,-1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$$

*Vocabulaire*

Pour des raisons historiques la fonction  $Y_{00}$  est appelée fonction "s".

Les fonctions  $Y_{1m}$  sont appelées fonctions "p". On fait souvent le regroupement suivant :

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1,-1} - Y_{1,1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$$

$$p_y = \frac{-1}{i\sqrt{2}} (Y_{1,1} + Y_{1,-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}$$

$$p_z = Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$$

Pour  $\ell = 2$ , les 5 fonctions  $Y_{2,m}$  sont appelées fonctions "d".

Pour  $\ell = 3$ , les 7 fonctions  $Y_{3,m}$  sont appelées fonctions "f".

Pour  $\ell = 4$ , les 9 fonctions  $Y_{4,m}$  sont appelées fonctions "g".

En bref

$\begin{aligned} Y_{1,1}(\theta, \phi) &\propto \sin \theta e^{i\phi} \\ Y_{1,0}(\theta, \phi) &\propto \cos \theta \\ Y_{1,-1}(\theta, \phi) &\propto \sin \theta e^{-i\phi} \end{aligned}$	et	$\begin{aligned} p_x &\propto x \\ p_y &\propto y \\ p_z &\propto z \end{aligned}$
--	----	--

*Stricto sensu*, les fonctions  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  doivent être définies comme fonctions propres de l'atome d'hydrogène et sont telles que  $p_w = w f(r)$ ,  $w = x, y, z$ , ce que l'on verra au Chapitre 7.

6.5 Cas où  $j = 1/2$  : le spin de l'électron

## 6.5.1 L'expérience de Stern et Gerlach

Une description classique et schématique consiste à dire que les atomes d'argent ont un moment magnétique  $\mathbf{M} = \gamma \mathbf{L}$  où  $\mathbf{L}$  est le moment orbital classique, ce moment magnétique précessant autour du champ magnétique  $\mathbf{B}$  inhomogène et



parallèle à  $Oz$ . L'énergie est  $W = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$  et la force  $\mathbf{F} = -\nabla W = M_z (\partial B_z / \partial z)$  parallèle à  $Oz$ . Les moments des atomes sont isotropes, toutes les valeurs de  $M_z$  sont possibles : on s'attend à *une* tache centrée.

C'est bien ce que l'on n'observe pas.

L'expérience de Stern et Gerlach fut réalisée en 1922.

### 6.5.2 L'aspect théorique

Après l'expérience de Stern et Gerlach, l'hypothèse du spin fut formulée pour la première fois par Uhlenbeck et Goudsmit, élèves d'Ehrenfest. Après des objections, dues à une interprétation "classique", le spin fut mis en musique par Pauli et simultanément obtenu sans coup férir par Dirac.<sup>4</sup>

Le spin est un moment cinétique tel que  $j = 1/2$  et est noté  $\hat{\mathbf{S}}$ . Il est utile de noter que le spin n'appartient pas à l'espace réel usuel (ou espace direct, par opposition à l'espace  $\mathbf{k}$  des vecteurs d'onde appelé espace réciproque). Ainsi

$$[\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{r}}] = [\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{p}}] = [\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{L}}] = [\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{p}}^2 / 2m] = [\hat{\mathbf{S}}, V(\hat{\mathbf{r}})] = 0$$

Les deux vecteurs propres du spin sont  $|1/2 \ 1/2\rangle$  et  $|1/2 \ -1/2\rangle$ . On prend souvent les notations suivantes :

$$|+\rangle = |1/2 \ 1/2\rangle \quad ; \quad |-\rangle = |1/2 \ -1/2\rangle$$

On a donc

$$\hat{S}_z |\pm\rangle = \hbar (\pm \frac{1}{2}) |\pm\rangle \quad ; \quad \hat{S}^2 = \hbar^2 \frac{3}{4} |\pm\rangle$$

Le nombre quantique magnétique du spin est souvent noté  $m_S$ , d'où

$$m_S = \pm \frac{1}{2}$$

On peut tout réécrire en remplaçant  $\hat{\mathbf{J}}$  par  $\hat{\mathbf{S}}$ . Entre autres :

$$\begin{aligned} \hat{S}_+ |+\rangle &= 0 & \hat{S}_+ |-\rangle &= \hbar |+\rangle \\ \hat{S}_- |+\rangle &= \hbar |-\rangle & \hat{S}_- |-\rangle &= 0 \end{aligned}$$

Il est utile d'introduire les matrices de Pauli :

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  étant le vecteur représentant les trois matrices de Pauli, on obtient

$$\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad ; \quad \hat{S}_w = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_w \quad , \quad w = x, y, z$$

<sup>4</sup>Pauli fit la théorie "classique" du spin et Dirac fit la théorie relativiste.

Il est aussi utile de représenter les vecteurs propres par des matrices :

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Un état général de spin est de la forme<sup>5</sup>

$$a|+\rangle + b|-\rangle \quad \text{avec} \quad |a|^2 + |b|^2 = 1$$

Dans l'expérience de Stern et Gerlach on introduit le moment lié au spin  $\widehat{\mathbf{M}}_S = \gamma_e \widehat{\mathbf{S}}$ , l'hamiltonien est  $\widehat{H} = -\widehat{\mathbf{M}}_S \cdot \mathbf{B} = -\gamma_e \widehat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B} = -\gamma_e B_z \widehat{S}_z$  (pour un champ magnétique parallèle à  $Oz$ ) dont les seules valeurs propres sont  $\pm \gamma_e (\hbar/2) B$ .

*Remarque 1* : on peut montrer (cf. *Appendice*) que l'hamiltonien tenant compte du couplage spin-orbite est

$$H = \frac{\widehat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\widehat{\mathbf{r}}) + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} (\nabla V \times \widehat{\mathbf{p}}) \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

Enfin il faut noter que la fonction la plus générale à un électron est de la forme

$$f(\mathbf{r})|+\rangle + g(\mathbf{r})|-\rangle$$

Dans ce cas la fonction n'est pas pure de spin (cf. Note 5).

*Remarque 2*

On sait que  $\int d^3r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| = \widehat{\mathbb{I}}_\infty$  qui est une relation de fermeture. Dans le cas des spins, prenons la notation  $\mathfrak{S} = |\pm\rangle$ . Si on ne considère que les spins, la relations de fermeture (base discrète) s'écrit  $\sum_{\mathfrak{S}} |\mathfrak{S}\rangle \langle \mathfrak{S}| = |+\rangle \langle +| + |-\rangle \langle -| = \widehat{\mathbb{I}}_2$ . Dans le cas général on a donc, avec  $|\mathbf{r}, \mathfrak{S}\rangle = |\mathbf{r}\rangle |\mathfrak{S}\rangle$ ,

$$\sum_{\mathfrak{S}} \int d^3r |\mathbf{r}, \mathfrak{S}\rangle \langle \mathbf{r}, \mathfrak{S}| = \widehat{\mathbb{I}}$$

où  $\widehat{\mathbb{I}}$  est l'opérateur identité. que les spins (*stricto sensu*  $|\mathbf{r}, \mathfrak{S}\rangle = |\mathbf{r}\rangle \otimes |\mathfrak{S}\rangle$ ). On a donc :

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \widehat{\mathbb{I}}|\Psi\rangle = \sum_{\mathfrak{S}} \int d^3r |\mathbf{r}, \mathfrak{S}\rangle \langle \mathbf{r}, \mathfrak{S}|\Psi\rangle \\ &= \int d^3r [|\mathbf{r}, +\rangle \langle \mathbf{r}, +|\Psi\rangle + |\mathbf{r}, -\rangle \langle \mathbf{r}, -|\Psi\rangle] = \int d^3r [|\mathbf{r}, +\rangle \psi_+(\mathbf{r}) + |\mathbf{r}, -\rangle \psi_-(\mathbf{r})] \\ \langle \mathbf{r}|\Psi\rangle &= \int d^3r' \langle \mathbf{r}| [|\mathbf{r}', +\rangle \psi_+(\mathbf{r}') + |\mathbf{r}', -\rangle \psi_-(\mathbf{r}')] \\ &= \int d^3r' [\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})|+\rangle \psi_+(\mathbf{r}') + \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})|-\rangle \psi_-(\mathbf{r}')] = \psi_+(\mathbf{r})|+\rangle + \psi_-(\mathbf{r})|-\rangle \end{aligned}$$

ce qui précise ce que sont les fonctions  $f(\mathbf{r})$  et  $g(\mathbf{r})$  dans l'écriture  $f(\mathbf{r})|+\rangle + g(\mathbf{r})|-\rangle$ .  $\langle \mathbf{r}|\Psi\rangle$  est appelé représentation mixte.

<sup>5</sup>Ceci est vrai si  $a$  et  $b$  sont des nombres. Si  $a$  et  $b$  sont des fonctions d'onde, la normalisation doit se faire sur tout l'espace. En d'autres termes si l'on considère la fonction  $a(\mathbf{r}, t)|+\rangle + b(\mathbf{r}, t)|-\rangle$ , la normalisation est telle que  $\int d^3r [|a(\mathbf{r}, t)|^2 + |b(\mathbf{r}, t)|^2] = 1$ .

### 6.5.3 Autres spins

Il existe d'autres spins dans la nature. Ainsi les particules peuvent avoir un spin un ( $j = 1 \hbar$ ), trois-demi ( $j = 3/2 \hbar$ ) etc.

De plus il peut exister des états où il est question de *plusieurs* particules. Le spin total est alors relié à la somme des spins, ce qui amène à se poser le problème de l'addition de deux moments cinétiques, qui est de toute façon nécessaire pour résoudre les hamiltoniens tenant compte du couplage spin-orbite en physique atomique.

## 6.6 Addition des moments cinétiques

### 6.6.1 Cas général

On suppose connu deux moments cinétiques  $\hat{\mathbf{J}}_1$  et  $\hat{\mathbf{J}}_2$  tels que

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{J}_1^2 |j_1 m_1\rangle &= \hbar^2 j_1(j_1 + 1) |j_1 m_1\rangle & , & \quad \hat{J}_{1z} |j_1 m_1\rangle = \hbar m_1 |j_1 m_1\rangle \\ \hat{J}_2^2 |j_2 m_2\rangle &= \hbar^2 j_2(j_2 + 1) |j_2 m_2\rangle & , & \quad \hat{J}_{2z} |j_2 m_2\rangle = \hbar m_2 |j_2 m_2\rangle \end{aligned}}$$

En d'autres termes  $j_1$  et  $j_2$  sont connus. On se pose le problème de trouver les kets  $|jm\rangle$  solutions de  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2$ , *i.e.* les kets propres  $|jm\rangle$  de  $\hat{J}^2$  et  $\hat{J}_z$ , comme combinaison linéaire des kets  $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle = |m_1\rangle |m_2\rangle$ . Notons au passage que  $\langle jm | j' m' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'}$ . On cherche donc à déterminer *quelles sont les valeurs de  $j$*  (d'où découlent automatiquement les valeurs possibles de  $m$ ) et les coefficients  $C_m^{m_1, m_2}$  tels que

$$|jm\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_m^{m_1, m_2} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$$

Dans la suite on pose

$$|j_1 m_1\rangle = |m_1\rangle \quad \text{et} \quad |j_2 m_2\rangle = |m_2\rangle$$

car il n'y a aucune ambiguïté.

Les valeurs possibles de  $j$  sont

$$\boxed{j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 3, \dots, |j_1 - j_2|}$$

Tout ceci est repris en annexe où sont données les démonstrations.

### 6.6.2 Addition de deux spins 1/2

Dans ce cas  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}}$ ,  $j_1 = j_2 = 1/2$  et  $j_{\max} = 1$ . On a donc quatre états possibles

$$|+\rangle |+\rangle, |+\rangle |-\rangle, |-\rangle |+\rangle, |-\rangle |-\rangle$$

et il faut déterminer les combinaisons linéaires qui sont égales à  $|jm\rangle$ .

La démonstration donnée en annexe aboutit à

i)  $j_{\max} = 1$ , décrit par

$$\begin{aligned} |1 \ 1\rangle &= |+\rangle |+\rangle \\ |1 \ 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle |-\rangle + |-\rangle |+\rangle) \\ |1 \ -1\rangle &= |-\rangle |-\rangle \end{aligned}$$

L'ensemble des états  $j_{\max} = 1$  est dit état triplet.

ii)  $j_{\max} - 1 = 0$ , décrit par

$$|0 \ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle |-\rangle - |-\rangle |+\rangle)$$

L'état  $j = 0$  est dit état singulet.

## 6.7 Appendice : couplage spin-orbite

### 6.7.1 Idée générale

L'énergie d'un moment magnétique  $\mathbf{M}$  dans un champ magnétique  $\mathbf{B}$  est  $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$ . Au moment orbital  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  correspond le moment magnétique orbital  $\mathbf{M}_{\mathbf{L}} = -(e/2m)\mathbf{L} = -(\mu_B/\hbar)\mathbf{L}$  où l'on a introduit le magnéton de Bohr  $\mu_B = e\hbar/2m$ , et l'énergie est  $-\mathbf{M}_{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B}$ <sup>6</sup> ou, en mécanique quantique  $-(\mu_B/\hbar)\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}}$ .

Dans un premier temps, laissons de côté les constantes. Le moment magnétique de spin étant  $\mathbf{M}_{\mathbf{S}}$ , il faut calculer  $-\widehat{\mathbf{M}}_{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B}$ . Or  $\widehat{\mathbf{M}}_{\mathbf{S}} \sim -\widehat{\mathbf{S}} \sim -\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ ; l'électron, ayant la quantité de mouvement  $\hat{\mathbf{p}} = m\mathbf{v}$ , plongé dans un champ électrique  $\mathcal{E}$  voit le champ magnétique  $\mathbf{B} \sim -\mathbf{v} \times \mathcal{E} \sim -\hat{\mathbf{p}} \times \mathcal{E}$ .  $\mathcal{E} \sim \nabla V$  où  $V$  est le potentiel. On a donc  $-\widehat{\mathbf{M}}_{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B} \sim -(-\hat{\boldsymbol{\sigma}}) \cdot (-\hat{\mathbf{p}} \times \nabla V) \sim (\nabla V \times \hat{\mathbf{p}}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}$  qui est le résultat à une constante près.

Voyons maintenant les constantes. Une première idée pourrait être d'écrire que  $\widehat{\mathbf{M}}_{\mathbf{S}}$  est égal à  $-(\mu_B/\hbar)\widehat{\mathbf{S}} = -\frac{1}{2}\mu_B\hat{\boldsymbol{\sigma}}$  et que  $\mathbf{B}$  est égal à  $-\frac{1}{c^2}\mathbf{v} \times \mathcal{E}$ . Comme  $\mathcal{E} = -\nabla\phi$ , où  $\phi$  est le potentiel électrique,  $V = -e\phi$ ,  $\mathcal{E} = \frac{1}{e}\nabla V$ , on obtiendrait donc  $-\widehat{\mathbf{M}}_{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B} = -(-\frac{1}{2}\mu_B\hat{\boldsymbol{\sigma}}) \cdot \left(-\frac{1}{mc^2e}\hat{\mathbf{p}} \times \nabla V\right) = \frac{\hbar}{4m^2c^2}(\nabla V \times \hat{\mathbf{p}}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}$  qui se trouve être le bon résultat moyennant deux erreurs qui se compensent<sup>7</sup>, comme précisé dans le paragraphe suivant.

<sup>6</sup>Le magnéton de Bohr est parfois défini par  $\mu_B = -e\hbar/2m$ .

<sup>7</sup>Cela montre que les miracles existent en physique, mais comme l'écrit Yves Quéré dans son livre "Physique des matériaux", ce genre de miracle est rare.

### 6.7.2 Description précise

En réalité, au spin  $\widehat{\mathbf{S}}$  correspond un moment magnétique de spin

$$\widehat{\mathbf{M}}_{\mathbf{S}} = -g_0 (\mu_B/\hbar) \widehat{\mathbf{S}} = -\frac{1}{2} g_0 \mu_B \widehat{\boldsymbol{\sigma}}$$

$g_0 = 2(1 + \alpha/2\pi)$  où  $\alpha = e_0^2/\hbar c \simeq 1/137$  est la constante de structure fine ; il en résulte que  $g_0 \simeq 2,0023$ . Le but est de calculer  $-\widehat{\mathbf{M}}_{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B}$ .

L'électron, ayant la quantité de mouvement  $\widehat{\mathbf{p}}$ , plongé dans un champ électrique  $\boldsymbol{\mathcal{E}}$  voit le champ magnétique  $\mathbf{B} = -\frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \boldsymbol{\mathcal{E}} = -\frac{1}{mc^2 e} \widehat{\mathbf{p}} \times \nabla V$ . Cependant, le référentiel propre de l'électron est animé d'un mouvement de rotation (précession de Thomas) et n'est donc pas un système d'inertie ce qui entraîne que

$$\mathbf{B} = -\frac{1}{2mc^2 e} \widehat{\mathbf{p}} \times \nabla V$$

On obtient donc  $-\widehat{\mathbf{M}}_{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B} = -(-g_0 \mu_B \widehat{\boldsymbol{\sigma}}/2) \cdot (-\widehat{\mathbf{p}} \times \nabla V/2mc^2 e)$  ce qui donne l'hamiltonien  $H_{SO}$  du couplage spin-orbite qui est donc

$$\widehat{H}_{SO} = \frac{g_0}{2} \frac{\hbar}{4m^2 c^2} [\nabla V \times \widehat{\mathbf{p}}] \cdot \widehat{\boldsymbol{\sigma}}$$

qui est la forme générale du couplage spin-orbite. L'approximation  $g_0 = 2$  conduit à

$$\widehat{H}_{SO} = \frac{\hbar}{4m^2 c^2} [\nabla V \times \widehat{\mathbf{p}}] \cdot \widehat{\boldsymbol{\sigma}}$$

qui est la relation utilisée en physique des solides.

Dans la physique du cristal,  $\widehat{H}_{SO} = (\hbar/4m^2 c^2) [\nabla \mathcal{U} \times \widehat{\mathbf{p}}] \cdot \boldsymbol{\sigma}$  où  $\mathcal{U}$  est périodique.

Si le potentiel  $V$  ne dépend que du module de  $\mathbf{r}$ , soit  $V = V(r)$ ,  $\nabla V = (dV/dr) (\mathbf{r}/r)$  et  $\widehat{H}_{SO} = (\hbar/4m^2 c^2) (1/r) (dV/dr) [\widehat{\mathbf{r}} \times \widehat{\mathbf{p}}] \cdot \boldsymbol{\sigma}$ . Comme  $\widehat{\mathbf{L}} = \widehat{\mathbf{r}} \times \widehat{\mathbf{p}}$  et  $\widehat{\mathbf{S}} = (\hbar/2) \boldsymbol{\sigma}$ , il en résulte

$$\widehat{H}_{SO} = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \widehat{\mathbf{L}} \cdot \widehat{\mathbf{S}} \quad \text{si } V = V(r)$$

qui est, aux notations près, égal à la quantité  $W_{SO}$  de la Ref. [CTDL], p. 1205, Eq. (B.1). Si, de plus, on regarde plus spécifiquement l'atome d'hydrogène,  $V = -e_0^2/r$  soit  $dV/dr = e_0^2/r^2$  et donc dans ce cas particulier

$$\widehat{H}_{SO} = \frac{e_0^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \widehat{\mathbf{L}} \cdot \widehat{\mathbf{S}} \quad \text{si } V = -\frac{e_0^2}{r}$$

qui est l'écriture standard du couplage spin-orbite de l'atome d'hydrogène (*cf.* [CTDL], p. 1207, Eq. (B.9)).

## 6.8 Appendice : addition des moments cinétiques

### 6.8.1 Définition du problème

On suppose connu deux moments cinétiques  $\widehat{\mathbf{J}}_1$  et  $\widehat{\mathbf{J}}_2$  tels que

$$\begin{aligned}\widehat{J}_1^2 |j_1 m_1\rangle &= \hbar^2 j_1(j_1 + 1) |j_1 m_1\rangle & , & \quad \widehat{J}_{1z} |j_1 m_1\rangle = \hbar m_1 |j_1 m_1\rangle \\ \widehat{J}_2^2 |j_2 m_2\rangle &= \hbar^2 j_2(j_2 + 1) |j_2 m_2\rangle & , & \quad \widehat{J}_{2z} |j_2 m_2\rangle = \hbar m_2 |j_2 m_2\rangle\end{aligned}$$

En d'autres termes  $j_1$  et  $j_2$  sont connus. On se pose le problème de trouver les kets  $|jm\rangle$  solutions de  $\widehat{\mathbf{J}} = \widehat{\mathbf{J}}_1 + \widehat{\mathbf{J}}_2$ , *i.e.* les kets propres  $|jm\rangle$  de  $\widehat{J}^2$  et  $\widehat{J}_z$ , comme combinaison linéaire des kets  $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle = |m_1\rangle |m_2\rangle$ . Notons au passage que  $\langle jm | j'm'\rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'}$ . On cherche donc à déterminer *quelles sont les valeurs de  $j$*  (d'où découlent automatiquement les valeurs possibles de  $m$ ) et les coefficients  $C_m^{m_1, m_2}$  tels que

$$|jm\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_m^{m_1, m_2} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$$

Dans la suite on pose

$$|j_1 m_1\rangle = |m_1\rangle \quad \text{et} \quad |j_2 m_2\rangle = |m_2\rangle$$

car il n'y a aucune ambiguïté. Pour effectuer le calcul, il est nécessaire de savoir comment  $\widehat{\mathbf{J}}$  agit sur  $|m_1\rangle |m_2\rangle$ , autrement dit quelle est l'action de  $\widehat{J}_z$  et  $\widehat{J}^2$  sur  $|m_1\rangle |m_2\rangle$ .

### 6.8.2 Kets propres

On remarque que

$$\begin{aligned}\widehat{J}_z |m_1\rangle |m_2\rangle &= \left( \widehat{J}_{1z} + \widehat{J}_{2z} \right) |m_1\rangle |m_2\rangle = \left( \widehat{J}_{1z} |m_1\rangle \right) |m_2\rangle + |m_1\rangle \left( \widehat{J}_{2z} |m_2\rangle \right) \\ &= \hbar [(m_1 |m_1\rangle) |m_2\rangle + |m_1\rangle (m_2 |m_2\rangle)] = \hbar (m_1 + m_2) |m_1\rangle |m_2\rangle\end{aligned}$$

Donc  $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$  est vecteur propre de  $\widehat{J}_z$ <sup>8</sup> de valeur propre  $m = m_1 + m_2$ . cela permet de préciser les coefficients  $C_m^{m_1, m_2}$  qui doivent être tels que  $m_1 + m_2 = m$  :<sup>9</sup>

$$|jm\rangle = \sum_{m_1 + m_2 = m} C_m^{m_1, m_2} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$$

Reste maintenant à déterminer les valeurs possibles de  $j$ . On sait que, dans  $|jm\rangle$  la valeur maximum de  $m$  est  $j$ . Réciproquement si on connaît la valeur maximum

<sup>8</sup>Qu'en est-il de  $J^2$ ? On remarque que  $J^2 = J_1^2 + J_2^2 + J_{1+}J_{2-} + J_{1-}J_{2+} + 2J_{1z}J_{2z}$  et donc  $J^2 |m_1\rangle |m_2\rangle = (J_1^2 |m_1\rangle) |m_2\rangle + |m_1\rangle (J_2^2 |m_2\rangle) + (J_{1+} |m_1\rangle) (J_{2-} |m_2\rangle) + (J_{1-} |m_1\rangle) (J_{2+} |m_2\rangle) + 2(J_{1z} |m_1\rangle) (J_{2z} |m_2\rangle)$ . Comme l'action de  $J_\alpha^2$  et  $J_{\alpha z}$ ,  $\alpha = 1$  ou  $2$ , est connue, on connaît donc  $J^2 |m_1\rangle |m_2\rangle$ .

<sup>9</sup>Les coefficients  $C_m^{m_1, m_2}$  sont dits coefficients de Clebsch-Gordan.

de  $m$ , on connaît  $j$ . Or le maximum de  $m = m_1 + m_2$  est  $j_1 + j_2$ . On en déduit que la valeur maximum de  $j$  est  $j_{\max} = j_1 + j_2 : |j_{\max} j_{\max}\rangle = |j_1\rangle |j_2\rangle$ .<sup>10</sup>

On remarque ensuite que la plus grande valeur possible de  $m$ , hormis  $j_1 + j_2$ , est obtenue pour  $\{m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2\}$  et  $\{m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1\}$  soit  $|m_1 - 1\rangle |m_2\rangle = |j_1 - 1\rangle |j_2\rangle$  et  $|m_1\rangle |m_2 - 1\rangle = |j_1\rangle |j_2 - 1\rangle$ . On a donc un espace à deux dimensions dans lequel on peut faire deux combinaisons linéaires orthogonales qui toutes deux correspondront à  $m = j_1 + j_2 - 1 = j_{\max} - 1$ . Une combinaison sera  $|j_{\max}, j_{\max} - 1\rangle$  obtenu par utilisation de  $\widehat{J}_-$  :

$$\begin{aligned} \widehat{J}_- |j_{\max}, j_{\max}\rangle &= C_{j_{\max}, j_{\max}}^- |j_{\max}, j_{\max} - 1\rangle = (\widehat{J}_{1-} + \widehat{J}_{2-}) |j_1\rangle |j_2\rangle \\ &= (\widehat{J}_{1-} |j_1\rangle) |j_2\rangle + |j_1\rangle (\widehat{J}_{2-} |j_2\rangle) \\ &= C_{j_1, j_1}^- |j_1 - 1\rangle |j_2\rangle + C_{j_2, j_2}^- |j_1\rangle |j_2 - 1\rangle \end{aligned}$$

$|j_{\max}, j_{\max} - 1\rangle$  est donc connu.<sup>11</sup>

L'autre combinaison ne peut être associée qu'à une autre valeur de  $j$ , autrement dit à une valeur de  $j$  différente donc de  $j_{\max}$  donc plus petite. Comme d'une part  $j \geq m$  et que  $m = j_{\max} - 1$  cette nouvelle valeur de  $j$  ne peut qu'être  $j_{\max} - 1$ . Pour obtenir  $|j_{\max} - 1, j_{\max} - 1\rangle$  il suffit de prendre le ket orthogonal à  $|j_{\max}, j_{\max} - 1\rangle$  soit  $C_{j_2, j_2}^- |j_1 - 1\rangle |j_2\rangle - C_{j_1, j_1}^- |j_1\rangle |j_2 - 1\rangle$  à la normalisation près. En utilisant  $\widehat{J}_- = \widehat{J}_{1-} + \widehat{J}_{2-}$  on obtient tous les kets de  $|j_{\max} - 1, j_{\max} - 1\rangle$  à  $|j_{\max} - 1, -(j_{\max} - 1)\rangle$ .

On peut recommencer le raisonnement ci-dessus et ainsi obtenir la valeur suivante de  $j$  soit  $j_{\max} - 2$  puis  $j_{\max} - 3$ , *etc...*

Quelle est la valeur minimum, notée  $j_{\min}$ , de  $j$ ? On sait seulement, vu les propriétés du moment cinétique que  $j_{\min} \geq 0$ .

Les valeurs successives de  $j$  sont  $j_{\max}, j_{\max} - 1, j_{\max} - 2, \dots, j_{\min} = j_{\max} - N$ . La valeur maximum de  $N$  détermine  $j_{\min}$ . La dimension des espaces correspondants est successivement  $2j_{\max} + 1, 2(j_{\max} - 1) + 1 = 2j_{\max} - 1, 2(j_{\max} - 2) + 1 = 2j_{\max} - 3, \dots, 2(j_{\max} - N) + 1 = 2j_{\max} - 2N + 1$ , soit  $2j_{\max} + 1, 2j_{\max} - 1, 2j_{\max} - 3, \dots, 2j_{\max} - 2N + 1$ . La somme des dimensions est donc

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^N [2j_{\max} - 2n + 1] &= (N + 1) [2j_{\max} + 1] - 2 \sum_{n=1}^N n \\ &= (N + 1) [2j_{\max} + 1] - N(N + 1) \\ &= 2j_{\max} + 1 + 2Nj_{\max} - N^2 \\ &= 2(j_1 + j_2) + 1 + 2N(j_1 + j_2) - N^2 \end{aligned}$$

Or le nombre de kets  $|m_1\rangle |m_2\rangle$  est égal à  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ . Donc

$$2(j_1 + j_2) + 1 + 2N(j_1 + j_2) - N^2 = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = 4j_1j_2 + 2(j_1 + j_2) + 1$$

<sup>10</sup>Se rappeler que  $|j_1\rangle |j_2\rangle$  est une abréviation pour  $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$  avec  $m_1 = j_1$  et  $m_2 = j_2$ , *i.e.*  $|j_1\rangle |j_2\rangle = |j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle$ . Noter aussi que  $|j_{\max} - j_{\max}\rangle = |-j_1\rangle |-j_2\rangle (= |j_1 - j_1\rangle |j_2 - j_2\rangle)$ .

<sup>11</sup>On peut en continuant ainsi trouver toutes les valeurs  $|j_{\max}, m\rangle$  pour  $m$  variant de  $j_{\max}$  à  $-j_{\max}$ .

ou

$$N^2 - 2(j_1 + j_2)N + 4j_1j_2 = 0$$

ce qui donne

$$N = (j_1 + j_2) \pm \sqrt{(j_1 + j_2)^2 - 4j_1j_2} = (j_1 + j_2) \pm \sqrt{(j_1 - j_2)^2} = N_{\pm}$$

$j_1$  et  $j_2$  jouent un rôle symétrique. Pour fixer les idées on suppose  $j_1 \geq j_2$  ce qui donne  $\sqrt{(j_1 - j_2)^2} = j_1 - j_2$ .

Si on prend  $N_+$ , on obtient  $N = j_1 + j_2 + j_1 - j_2 = 2j_1$  ce qui donne  $j_{\min} = j_{\max} - N = j_1 + j_2 - 2j_1 = j_2 - j_1 \leq 0$ . Comme  $j_{\min} \geq 0$ , le résultat n'a de sens que pour  $j_2 = j_1$ .

Si on prend  $N_-$ , on obtient  $N = j_1 + j_2 - j_1 + j_2 = 2j_2$  ce qui donne  $j_{\min} = j_{\max} - N = j_1 + j_2 - 2j_2 = j_1 - j_2 \geq 0$  ce qui a un sens quelle que soit la valeur de  $j_1$  et  $j_2$ , toujours pourvu que  $j_1 \geq j_2$ .

Si  $j_2 \geq j_1$ , on obtient  $j_{\max} = j_2 - j_1$ . *In fine*, on obtient donc  $j_{\min} = |j_1 - j_2|$ . En résumé, les valeurs possibles de  $j$  sont<sup>12</sup>

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 3, \dots, |j_1 - j_2|$$

### 6.8.3 Addition de deux spins 1/2

Dans ce cas  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}}$ ,  $j_1 = j_2 = 1/2$  et  $j_{\max} = 1$ . On a donc quatre états possibles

$$|+\rangle |+\rangle, |+\rangle |-\rangle, |-\rangle |+\rangle, |-\rangle |-\rangle$$

et il faut déterminer les combinaisons linéaires qui sont égales à  $|jm\rangle$ .

On veut déterminer tous les  $j$  possibles. On vient de voir que  $j_{\max} = j_1 + j_2 = 1/2 + 1/2 = 1$ . Donc

$$|j_{\max} j_{\max}\rangle = |11\rangle = |1/2 1/2\rangle |1/2 1/2\rangle = |+\rangle |+\rangle$$

On utilise  $\hat{J}_-$ , noté usuellement  $S_-$  pour le spin 1/2, pour obtenir  $|1M\rangle$ .

$$\begin{aligned} \hat{J}_- |11\rangle &= \hbar \sqrt{1 \times 2 - 1 \times 0} |10\rangle = \hbar \sqrt{2} |10\rangle \\ &= (\hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}) |+\rangle |+\rangle = [\hat{J}_{1-} |+\rangle] |+\rangle + |+\rangle [\hat{J}_{2-} |+\rangle] \\ &= \hbar [ |-\rangle |+\rangle + |+\rangle |-\rangle ] \end{aligned}$$

Donc

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\rangle |-\rangle + |-\rangle |+\rangle]$$

Notons au passage que  $(1/\sqrt{2}) [|+\rangle |-\rangle + |-\rangle |+\rangle]$  est bien normalisé :

<sup>12</sup>Il existe à peu près autant de démonstration de  $j_{\min} = |j_1 - j_2|$  que de livres de mécanique quantique. Celle qui est donnée ici n'est jamais qu'une démonstration supplémentaire.



$$\begin{aligned} & ((1/\sqrt{2}) \langle + | \langle - | + \langle - | \langle + | \rangle ((1/\sqrt{2}) [| + \rangle | - \rangle + | - \rangle | + \rangle]) \\ & = (1/2) (1 + 0 + 0 + 1) = 1 \end{aligned}$$

On applique maintenant  $\hat{J}_-$  à  $|10\rangle$ . On obtient :

$$\begin{aligned} \hat{J}_- |10\rangle &= \hbar \sqrt{1 \times 2 - 0 \times (-1)} |1 - 1\rangle = \hbar \sqrt{2} |1 - 1\rangle \\ &= (\hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}) (1/\sqrt{2}) [| + \rangle | - \rangle + | - \rangle | + \rangle] \\ &= (1/\sqrt{2}) [(\hat{J}_{1-} | + \rangle) | - \rangle + (\hat{J}_{1-} | - \rangle) | + \rangle + | + \rangle (\hat{J}_{2-} | - \rangle) + | - \rangle (\hat{J}_{2-} | + \rangle)] \\ &= \hbar (1/\sqrt{2}) [| - \rangle | - \rangle + 0 | + \rangle + | + \rangle 0 + | - \rangle | - \rangle] \\ &= \hbar \sqrt{2} | - \rangle | - \rangle \end{aligned}$$

Donc

$$|1 - 1\rangle = | - \rangle | - \rangle$$

En se rappelant que  $\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+} + 2\hat{J}_{1z}\hat{J}_{2z}$  et en appliquant ceci à  $| + \rangle | + \rangle$ ,  $| + \rangle | - \rangle + | - \rangle | + \rangle$ ,  $| - \rangle | - \rangle$  on vérifie par un calcul sans malice que  $\hat{J}^2 = 2 \hbar^2$ . Par exemple

$$\begin{aligned} & (\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+} + 2\hat{J}_{1z}\hat{J}_{2z}) | + \rangle | + \rangle \\ & = \hbar^2 [3/4 + 3/4 + 0 + 0 + 2(1/2)(1/2)] | + \rangle | + \rangle = 2\hbar^2 \end{aligned}$$

Un calcul tout aussi simple permet bien de vérifier que l'application de  $\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$  à respectivement  $| + \rangle | + \rangle$ ,  $| + \rangle | - \rangle + | - \rangle | + \rangle$ ,  $| - \rangle | - \rangle$  donne respectivement  $m_1 + m_2 = 1$ ,  $0$ ,  $-1$ .

Reste à déterminer la quatrième combinaison linéaire. Comme  $| + \rangle | + \rangle$  et  $| - \rangle | - \rangle$  sont respectivement égaux à  $|11\rangle$  et  $|1 - 1\rangle$ , on cherche cette combinaison linéaire sous la forme  $\alpha | + \rangle | - \rangle + \beta | - \rangle | + \rangle$  qui doit être orthogonale à  $|10\rangle = (1/\sqrt{2}) (| + \rangle | - \rangle + | - \rangle | + \rangle)$ . la solution est immédiate  $\alpha = -\beta$  de sorte qu'en normalisant on obtient  $(1/\sqrt{2}) (| + \rangle | - \rangle - | - \rangle | + \rangle)$

**En résumé**, la somme de deux spins 1/2 conduit à :

L'état  $j = 1$  (triplet) décrit par

$$\begin{aligned} |1 1\rangle &= | + \rangle | + \rangle \\ |1 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (| + \rangle | - \rangle + | - \rangle | + \rangle) \\ |1 - 1\rangle &= | - \rangle | - \rangle \end{aligned}$$

et l'état  $j = 0$  (singulet) décrit par

$$|0 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (| + \rangle | - \rangle - | - \rangle | + \rangle)$$

Cela permet de comprendre la traduction quantique du principe de Pauli qui dit que deux électrons ne peuvent exister dans le même état quantique, ce qui se traduit par

$$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$$

Si les états 1 et 2 sont identiques, la probabilité est nulle. Dans le cas le plus simple où l'on peut décrire chaque électron par une fonction individuelle, la fonction d'onde doit être une forme multilinéaire alternée.

On voit qu'une solution est donnée par, pour  $j = 1$  :

$$\begin{aligned} \Psi_A(1, 2) &= [\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) - \varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)] |1 M\rangle \\ M &= 1, 0, -1 \end{aligned}$$

ou bien pour  $j = 0$  :

$$\Psi_L(1, 2) = [\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) + \varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)] |0 0\rangle$$

Ce dernier état est la seule solution stable de la molécule d'hydrogène (Heitler-London : 1928).<sup>13</sup>

---

<sup>13</sup>On peut noter au passage que si l'on garde le principe de Pauli  $\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$  sans introduire le spin, seule la fonction  $\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) - \varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)$  existe : comme l'énergie de cette fonction d'onde est supérieure à celle de la fonction d'onde d'un atome d'hydrogène isolé, cela signifie que la molécule d'hydrogène  $H_2$  est instable. On voit que le spin est nécessaire à l'explication de la stabilité de la molécule d'hydrogène.

# Chapitre 7

## L'atome d'hydrogène

### 7.1 Introduction

L'atome d'hydrogène est le seul système physique réel que l'on sache résoudre "exactement".

Cette étude permet de comprendre les autres atomes et donc la physique moléculaire, la physique du solide, l'astrophysique, la chimie...

On doit étudier un système à deux corps le noyau (proton) chargé + et l'électron chargé -. On cherche les solutions stationnaires de l'hamiltonien :

$$\hat{H}_H = \frac{\hat{\mathbf{p}}_e^2}{2m_e} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_P^2}{2m_P} - \frac{e_0^2}{|\hat{\mathbf{r}}_e - \hat{\mathbf{r}}_P|}$$

où  $e_0^2 = e^2 / (4\pi\epsilon_0)$ ,  $m_e$  ( $m_P$ ) est la masse de l'électron (proton),  $\mathbf{r}_e$  ( $\mathbf{r}_P$ ) est la position de l'électron (proton).

Pour se ramener à une étude à un corps on utilise la masse totale  $M$  et la masse réduite  $m$  définies par

$$M = m_e + m_P \quad , \quad \frac{1}{m} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_P}$$

On introduit la position et le moment du centre de masse

$$\hat{\mathbf{R}} = \frac{m_e \hat{\mathbf{r}}_e + m_P \hat{\mathbf{r}}_P}{M} \quad , \quad \hat{\mathbf{p}} = \hat{\mathbf{p}}_e + \hat{\mathbf{p}}_P$$

et la position et le moment relatifs

$$\hat{\mathbf{r}} = \hat{\mathbf{r}}_e - \hat{\mathbf{r}}_P \quad , \quad \hat{\mathbf{p}} = \frac{m_P \hat{\mathbf{p}}_e - m_e \hat{\mathbf{p}}_P}{M} = m \dot{\hat{\mathbf{r}}}$$

L'hamiltonien s'écrit

$$\hat{H}_H = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \hat{H}$$

$\hat{H}$  étant l'hamiltonien du mouvement relatif :

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{e_0^2}{|\hat{\mathbf{r}}|}$$

$\hat{H}$  sera appelé hamiltonien de l'atome d'hydrogène, bien qu'il ne s'agisse que de l'hamiltonien du mouvement relatif.

Les solutions de  $\hat{H}$  sont de la forme

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})$$

où  $\psi(\mathbf{r})$  est la solution stationnaire de

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

L'énergie  $E_{\text{tot}}$  totale de  $H_H$  est

$$E_{\text{tot}} = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + E$$

Dans la suite on est intéressé par l'énergie  $E$  et la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r})$ .

On peut noter que en pratique

i)  $m \approx m_e$  car  $m_P \approx 1860 m_e$ . Dans la suite on prendra  $m = m_e$ .

ii) les relations de commutation définies à partir de  $x_e, p_{ex}, y_e, \dots, x_P, p_{Px}, \dots$  restent vraies pour  $x, y, z, p_x, p_y, p_z : [x, p] = i\hbar$  et donc  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ .

Enfin rappelons que

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right)$$

## 7.2 Inégalité d'Heisenberg et stabilité

Classiquement, l'énergie  $p^2/2m - e_0^2/r$  est minimum pour  $\{p = 0 \text{ et } r \rightarrow 0\}$  et tend vers  $-\infty$ . Cependant en mécanique quantique, l'électron étant confiné dans un rayon  $r$ , l'incertitude  $\Delta p$  sur l'impulsion est de l'ordre de  $\hbar/r$  de sorte que l'énergie cinétique est de l'ordre de  $(\hbar/r)^2/2m$ . Avec l'énergie cinétique on a donc un énergie  $E_r$  de l'ordre de

$$E_r \approx \frac{\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e_0^2}{r}$$

Cette énergie  $E_r$  tend vers  $+\infty$  pour  $r \rightarrow 0$ . Le minimum est atteint pour  $\partial E_r / \partial r = 0$  soit

$$\frac{1}{r^2} \left[ -\frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{r} + e_0^2 \right] = 0$$

Le minimum est atteint pour  $r = a_0$ , soit

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me_0^2}$$

et l'énergie minimum  $-E_H$  est telle que

$$E_H = \frac{me_0^4}{2\hbar^2} = \frac{e_0^2}{2a_0} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2}$$

Il se trouve, mais c'est une coïncidence, que ce sont les résultats exacts. En revanche, le fait d'obtenir le bon ordre de grandeur ne tient pas du hasard. Autrement dit l'inégalité d'Heisenberg donne à elle seule l'explication de la stabilité de l'atome d'hydrogène. De plus on peut calculer les ordres de grandeur :

$$a_0 \sim 0,5 \text{ \AA}$$

Plus précisément :  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$  est le rayon de Bohr

$$E_H = 13,6 \text{ eV}$$

$E_H$  est le rydberg, ou énergie de liaison, de l'atome d'hydrogène.

## 7.3 Mouvement dans un potentiel central

En coordonnées sphériques, pour  $r \neq 0$ , le laplacien s'écrit :

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

ou

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}$$

ce qui donne

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2m} \frac{L^2}{r^2} + V(r)$$

avec  $V(r) = V(|\mathbf{r}|)$  : le potentiel est central.

L'équation  $\hat{H} R(r) = E R(r)$  est l'équation radiale.  $R(r)$  est la fonction d'onde radiale.

Comme i)  $[\hat{L}^2, \hat{\mathbf{L}}] = 0$  ii)  $\hat{\mathbf{L}}$  n'agit que sur les variables  $(\theta, \varphi)$ ,  $[\hat{\mathbf{L}}, \mathbf{f}(\mathbf{r})] = 0$ . Il en résulte que  $[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0$  et aussi que  $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$ . On cherche donc  $\psi(\mathbf{r})$  vérifiant :

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi(\mathbf{r}) &= E \psi(\mathbf{r}) \\ \hat{L}^2 \psi(\mathbf{r}) &= \hbar^2 \ell(\ell+1) \psi(\mathbf{r}) \\ \hat{L}_z \psi(\mathbf{r}) &= \hbar m \psi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$\psi(\mathbf{r})$  est donc de la forme

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r) Y_{\ell, m}(\theta, \varphi)$$

La normalisation impose

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^\infty dr r^2 |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 = 1$$

D'où

$$\int_0^\infty dr r^2 |R(r)|^2 = 1$$

## 7.4 Cas du potentiel de Coulomb

Ici  $V(r) = -e_0^2/r$ .

L'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien  $\hat{H}$  de l'atome d'hydrogène est donc

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - \frac{e_0^2}{r} \right] R(r) = ER(r)$$

On introduit alors la fonction

$$U(r) = rR(r)$$

et l'équation de Schrödinger devient

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - \frac{e_0^2}{r} \right] U(r) = EU(r)$$

ce qui s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 U(r)}{dr^2} + V_\ell(r) U(r) = EU(r)$$

$$V_\ell(r) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - \frac{e_0^2}{r}$$

Les solutions des états liés correspondent à  $E < 0$ .

Il est commode de prendre ce qui est en fin de compte l'énergie de liaison  $E_H$  de l'atome d'hydrogène comme unité d'énergie.  $E_H = e_0^2/2a_0 = \hbar^2/2ma_0^2$ . On pose

$$\rho = r/a_0 \quad , \quad \varepsilon = -\frac{E}{E_H}$$

d'où, en revenant à l'équation de Schrödinger "en  $R$ " :

$$\left[ \frac{1}{\rho} \frac{d^2}{d\rho^2} \rho - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \varepsilon \right] R(\rho) = 0 \quad , \quad \varepsilon > 0$$

Les mathématiciens montrent que cette équation a les propriétés suivantes :

i) Pour chaque valeur de  $\ell$ , il existe une infinité de solutions normalisables

$$R(\rho) = e^{-\sqrt{\varepsilon}\rho} \rho^\ell Q_{q,\ell}(\rho)$$

où  $q$  est un entier  $\geq 0$ ,  $q = 0, 1, 2, \dots$ .  $Q_{q,\ell}(\rho)$  est un polynôme, dit de Laguerre, de degré  $q$ . L'indice  $\ell$  indique que les coefficients dépendent de  $\ell$  :  $Q_{q,\ell}(\rho) = \sum_{r=0}^{q-\ell} c_{r,\ell} \rho^r$ . Le nombre  $q$  donne le nombre de noeuds de la fonction radiale.  $q$  est le nombre quantique radial. Une notation pour  $R$  pourrait être  $R_{q,\ell}$ .

ii) Les fonctions normalisables correspondent à des valeurs particulières de  $\varepsilon$  soit

$$\varepsilon = \frac{1}{(q + \ell + 1)^2}$$

Le nombre quantique principal (entier car  $\ell$  est entier) est :

$$n = q + \ell + 1$$

$\varepsilon = \varepsilon_n = 1/n^2$  est valeur propre pour toutes les équations radiales correspondant aux valeurs de  $\ell$  plus petites que  $n$  :  $\ell = 0, 1, \dots, n-1$ . Pour  $n$  donné, et pour chaque  $\ell < n$ , il existe une valeur  $q = n - \ell - 1$ , autrement dit il existe un polynôme  $Q_{q,\ell}$ .

Le plus important est l'énergie définie par  $n$ . Comme  $\{q, \ell\} \longleftrightarrow \{n, \ell\}$ , on indice  $R$  par le couple  $n, \ell$  :  $R_{n,\ell}$ .

En fin de compte les énergies des états liés sont données par

$$E_n = -\frac{1}{n^2} E_H$$

Les fonctions d'onde sont de la forme

$$\psi_{n,\ell,m}(\mathbf{r}) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$$

Les premières fonctions d'onde sont

$$\psi_{1,0,0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

$$\psi_{2,0,0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$$

$$\psi_{2,1,1}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\varphi}$$

$$\psi_{2,1,0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$$

$$\psi_{2,1,-1}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

En pratique les fonctions “ $s$ ” et “ $p$ ” sont très utiles :

$$\begin{aligned}\varphi_{1s}(\mathbf{r}) &= \psi_{1,0,0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \\ \varphi_{2s}(\mathbf{r}) &= \psi_{2,0,0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} \\ \varphi_{2p_x}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{2,1,-1} - \psi_{2,1,1}] = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} e^{-r/2a_0} \frac{x}{a_0} \\ \varphi_{2p_y}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{i\sqrt{2}} [-\psi_{2,1,-1} - \psi_{2,1,1}] = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} e^{-r/2a_0} \frac{y}{a_0} \\ \varphi_{2p_z}(\mathbf{r}) &= \psi_{2,1,0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} e^{-r/2a_0} \frac{z}{a_0}\end{aligned}$$

En bref

$\varphi_{1s} \propto e^{-r/a_0}$	$\varphi_{2s} \propto f(r) e^{-r/2a_0}$		
$\varphi_{2p_x} \propto x e^{-r/2a_0}$	$\varphi_{2p_y} \propto y e^{-r/2a_0}$	$\varphi_{2p_z} \propto z e^{-r/2a_0}$	

La dégénérescence orbitale d'un niveau  $n$  est égal à la somme des dégénérescences  $2\ell + 1$  de chaque état  $\ell$ ; de plus chacun de ces états est dégénéré de spin. En bref une fonction d'onde complète est de la forme

$$\psi_{n,\ell,m,m_s}(\mathbf{r}) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \left| \frac{1}{2} m_s \right\rangle$$

que l'on peut aussi écrire

$$\psi_{n,\ell,m,\pm}(\mathbf{r}) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) |\pm\rangle$$

et la dégénérescence correspondante est égale à

$$2 \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2n^2$$

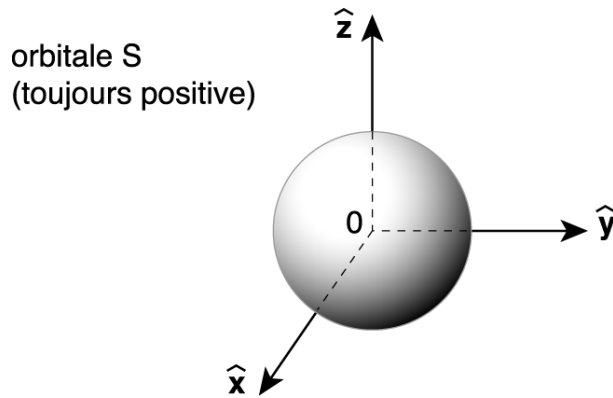
Le fait que la dégénérescence des niveaux d'énergie  $n$  ne soit pas levée par le nombre quantique azimuthal est une dégénérescence accidentelle et n'existe pas pour tout autre potentiel central.

#### Vocabulaire

Historiquement l'ensemble des électrons susceptibles d'être sur le niveau  $n = 1$  est appelé couche  $K$ , sur le niveau  $n = 2$  couche  $L$ , sur le niveau  $n = 3$  couche  $M$  etc...

D'autre part, les fonctions  $\ell = 0$ ,  $\ell = 1$ ,  $\ell = 2$ ,  $\ell = 3$  sont respectivement nommées  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ . La dégénérescence est de un (donc non dégénérée) pour les fonctions  $s$ , trois pour  $p$ , cinq pour  $d$ , sept pour  $f$ . Compte tenu de la dégénérescence de spin, le nombre de places disponibles pour les électrons est respectivement deux ( $s$ ), six ( $p$ ), dix ( $d$ ), quatorze ( $f$ ).





**Fig. 7.1** – L’orbitale  $s$  ne dépend ni de  $\theta$  ni de  $\phi$  : elle possède la symétrie sphérique.  $|\psi_{ns}|$  est tracée pour  $r = \text{constante}$  (d’après [CTDL]).

### Systèmes hydrogéoïdes

On peut distinguer :

Isotopes de l’hydrogène (changement de masse).

Positronium (changement de masse).

$\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$ ,  $\text{Be}^{+++}$  (changement de masse et de charges) :  $a_0 \longrightarrow a_0/Z$ ,  $E_H \longrightarrow Z^2 E_H$ .

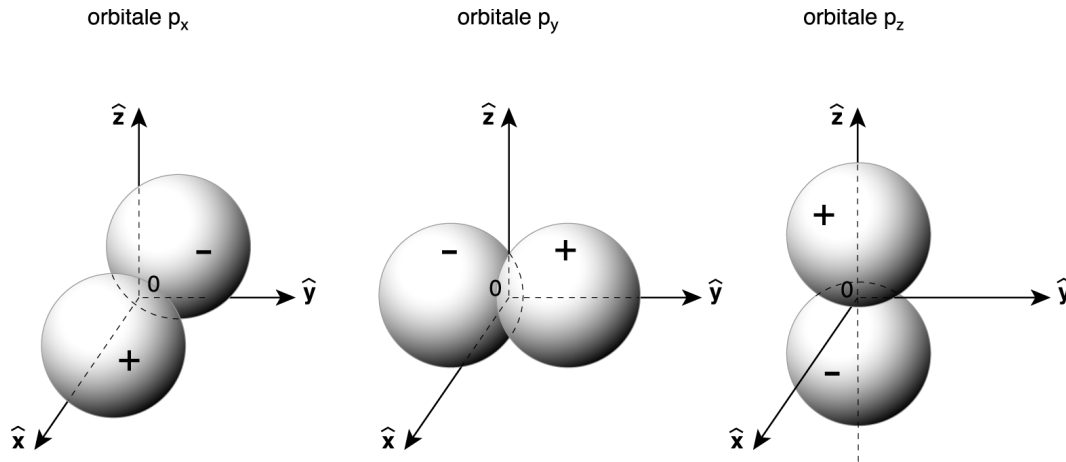
## 7.5 Hamiltoniens “quantiques”

L’hamiltonien  $\hat{H}$  rend compte de l’aspect électrostatique : c’est un hamiltonien “classique”. Au fur et à mesure que l’on augmente la précision expérimentale on est obligé d’ajouter à  $\hat{H}$  des hamiltoniens quantiques sans équivalence classique. (CTDL p.1205).

Le “premier” hamiltonien est celui du couplage spin-orbite de type  $\hat{H}_{SO} = \lambda_1 \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ . Pour  $\ell = 0$  ( $\ell \neq 0$ ),  $\hat{H}_{SO}$  donne une contribution nulle (non nulle). Ainsi les niveaux  $2p$  ( $n = 2$ ,  $\ell = 1$ ) voient une levée de dégénérescence (ils sont “dé-n-uplets”), ce qui est mesurable optiquement. L’hamiltonien  $\hat{H}_{SO}$  est l’hamiltonien de structure fine. La levée de dégénérescence est de l’ordre de  $10^{-3}$  eV.

Le “deuxième” hamiltonien est celui qui correspond à l’interaction entre le spin de l’électron et celui du proton (de spin 1/2)  $\hat{H}_{SS} = \lambda_2 \hat{\mathbf{S}}_e \cdot \hat{\mathbf{S}}_p$ . Chacun des niveaux découplés par l’hamiltonien  $\hat{H}_{SO}$  est à nouveau découplé par l’hamiltonien  $\hat{H}_{SS}$  de structure hyperfine. La levée de dégénérescence est égale à 21 cm (ou  $6 \times 10^{-6}$  eV).

La précision théorique de  $10^{-6}$ . La précision expérimentale est de l’ordre de  $10^{-14}$ .



**Fig. 7.2** – Les fonctions  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  notées aussi  $x_a$ ,  $y_a$ ,  $z_a$  sont antisymétriques :  $x_a(\mathbf{r}) = -x_a(-\mathbf{r})$ ,  $y_a(\mathbf{r}) = -y_a(-\mathbf{r})$ ,  $z_a(\mathbf{r}) = -z_a(-\mathbf{r})$ .  $|\psi_{n,p_w}|$  est tracée pour  $r$  fixée. Par exemple pour  $p_z$ , on trace  $\frac{z}{r} = |\cos \theta|$  (d'après [CTDL]).

## 7.6 Application : tableau de Mendeleïev

### 7.6.1 Atomes à $Z$ électrons

#### 7.6.1.1 L'hamiltonien électrostatique

L'hamiltonien électrostatique est :

$$\hat{H}_Z = \underbrace{\sum_{i=1}^Z \frac{\hat{p}_i^2}{2m}}_{\text{énergie cinétique}} \quad \underbrace{- \sum_{i=1}^Z \frac{Ze_0^2}{|\mathbf{r}_i|}}_{\text{attraction } e^- - Ze^+} \quad \underbrace{+ \sum_{i < j} \frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_{ij}|}}_{\text{répulsion } e^- - e^-}$$

On ne peut écrire  $\hat{H}_Z = \sum_i \hat{H}_i$  : il n'existe pas de solutions rigoureuses.

#### 7.6.1.2 L'approximation du champ central

On suppose que chaque électron  $i$  est soumis à une énergie potentielle centrale :

$$W(\mathbf{r}_i) = -\frac{Ze_0^2}{r_i} + V_C(r_i)$$

où  $V_C(r_i)$  est le potentiel provenant de la répulsion coulombienne des  $Z - 1$  autres électrons. Ce potentiel répulsif écrante le potentiel provenant des  $Z$  protons du

noyau. On prend

$$\begin{aligned} W(r_i) &= \frac{-Ze_0^2}{r_i} & r \ll a_0 \\ W(r_i) &= \frac{-(Z-s_i)e_0^2}{r_i} & r \text{ intermédiaire} \\ W(r_i) &= \frac{-e_0^2}{r_i} & r \gg a_0 \end{aligned}$$

où  $s_i$  est la constante d'écran. Finalement

$$\hat{H}_Z = \sum_{i=1}^Z \left[ \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{(Z-s_i)e_0^2}{r_i} \right]$$

de sorte que les variables se séparent. On obtient le résultat suivant (CTDL p.1409)

## 7.7 Hybridales $sp^2$

Il est souvent utile, en particulier dans la molécule de benzène, de construire des orbitales hybrides du type  $sp^2$  à l'origine de la liaison chimique dans certaines molécules ou certains solides.

Le but est de remplacer les trois orbitales  $\{\varphi_{2s}, \varphi_{2p_x}, \varphi_{2p_y}\}$ , notées ici  $\{\varphi_s, \varphi_x, \varphi_y\}$  par trois autres orbitales atomiques, combinaisons linéaires des précédentes, et notées  $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2$  de la forme

$$\varphi_n = a_n\varphi_s + b_n\varphi_x + c_n\varphi_y \quad n = 0, 1, 2$$

qui doivent former une base orthonormée.

Comme il a neuf inconnues et seulement six contraintes ( $\langle \varphi_n | \varphi_{n'} \rangle = \delta_{nn'}$ ) il existe un certain arbitraire. Un calcul fastidieux mais sans difficulté montre que

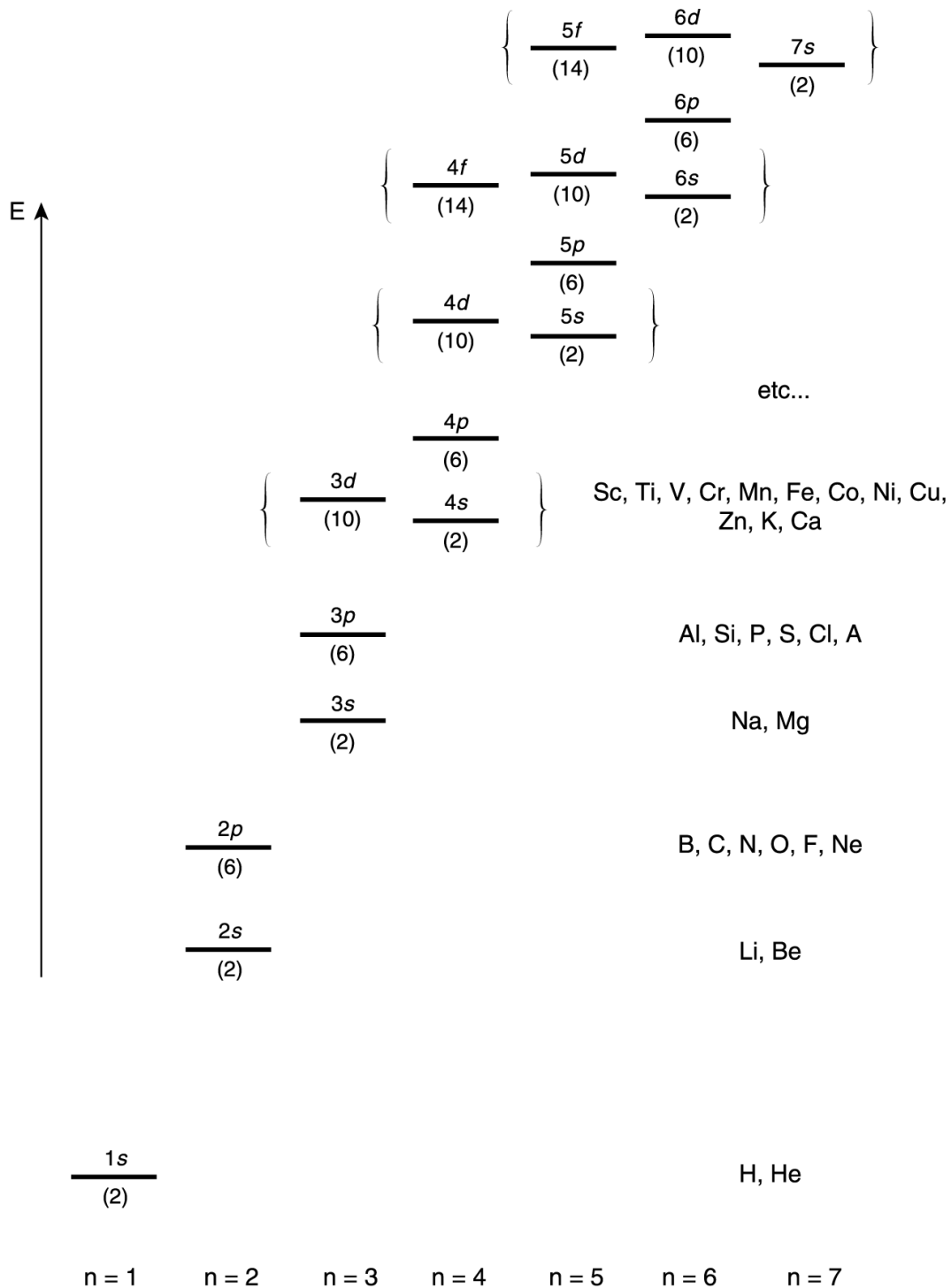
$$\begin{aligned} \varphi_0 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\varphi_x \\ \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\varphi_x + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_y \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\varphi_x - \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_y \end{aligned}$$

sont des solutions orthonormées.

Comme ces solutions s'écrivent :

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_s + \sqrt{\frac{2}{3}} \left[ (\cos 0) \varphi_x + (\sin 0) \varphi_y \right] \\ \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_s + \sqrt{\frac{2}{3}} \left[ \left( \cos \frac{2\pi}{3} \right) \varphi_x + \left( \sin \frac{2\pi}{3} \right) \varphi_y \right] \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_s + \sqrt{\frac{2}{3}} \left[ \left( \cos \frac{4\pi}{3} \right) \varphi_x + \left( \sin \frac{4\pi}{3} \right) \varphi_y \right] \end{aligned}$$

elles se déduisent l'une de l'autre par rotation de  $2\pi/3$  autour de l'axe  $Oz$ . L'intérêt des fonctions  $\varphi_n$  est qu'elles sont beaucoup plus étendues, dans une direction donnée, que les fonctions  $\varphi_s, \varphi_x, \varphi_y$ .



**Fig. 7.3** – Cette figure montre que, pour les atomes autres que l'atome d'hydrogène, un niveau  $n$  n'est pas complètement dégénéré : les énergies sont caractérisées par  $(n, \ell)$  et non par  $n$  seul ([CTDL], p. 1409).

# Bibliographie

- [CT] Claude Cohen-Tanoudji, Bernard Diu & Franck Laloë, Mécanique Quantique, Hermann, Paris, tirage 1992
- [LL] Lev Davidovitch Landau & Evgueni Lifchitz, Cours de physique théorique - Tome 3 - Mécanique Quantique, Editions Mir, 1967
- [JMLL1] Jean-Marc Levy-Leblond & Françoise Balibar, Quantique : Rudiments, Dunod, 1984
- [JMLL2] Jean-Marc Levy-Leblond, Françoise Balibar, Alain Laverne & Dominique Mouhanna, Quantique : Éléments, non publié
- [PAMDIRAC] Paul Adrien Maurice DIRAC, les principes de la mécanique quantique, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2009