



ECOLE
POLYTECHNIQUE
DE BRUXELLES

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

SYNTHÈSE

Mécanique quantique I

PHYS-H-301

Auteur :
Nicolas ENGLEBERT

Professeur :
Nicolas CERF

Année 2015 - 2016

Appel à contribution

Synthèse Open Source



Ce document est grandement inspiré de l'excellent cours donné par Nicolas Cerf à l'EPB (École Polytechnique de Bruxelles), faculté de l'ULB (Université Libre de Bruxelles). Il est écrit par les auteurs susnommés avec l'aide de tous les autres étudiants et votre aide est la bienvenue ! En effet, il y a toujours moyen de l'améliorer surtout

que si le cours change, la synthèse doit être changée en conséquence. On peut retrouver le code source à l'adresse suivante

<https://github.com/nenglebert/Syntheses>

Pour contribuer à cette synthèse, il vous suffira de créer un compte sur *Github.com*. De légères modifications (petites coquilles, orthographe, ...) peuvent directement être faites sur le site ! Vous avez vu une petite faute ? Si oui, la corriger de cette façon ne prendra que quelques secondes, une bonne raison de le faire !

Pour de plus longues modifications, il est intéressant de disposer des fichiers : il vous faudra pour cela installer \LaTeX , mais aussi *git*. Si cela pose problème, nous sommes évidemment ouverts à des contributeurs envoyant leur changement par mail ou n'importe quel autre moyen.

Le lien donné ci-dessus contient aussi le README contient de plus amples informations, vous êtes invités à le lire si vous voulez faire avancer ce projet !

Licence Creative Commons

Le contenu de ce document est sous la licence Creative Commons : *Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International (CC BY-NC-SA 4.0)*. Celle-ci vous autorise à l'exploiter pleinement, compte- tenu de trois choses :



1. *Attribution* ; si vous utilisez/modifiez ce document vous devez signaler le(s) nom(s) de(s) auteur(s).
2. *Non Commercial* ; interdiction de tirer un profit commercial de l'œuvre sans autorisation de l'auteur
3. *Share alike* ; partage de l'œuvre, avec obligation de rediffuser selon la même licence ou une licence similaire

Si vous voulez en savoir plus sur cette licence :

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Merci !

Table des matières

1	Notation de Dirac	1
1.1	Vecteurs d'état et espace de Hilbert	1
1.2	Produit scalaire entre deux kets	1
1.3	Espace dual \mathcal{E}^* , vecteur "bra"	2
1.3.1	Opérateurs linéaires (agissant dans \mathcal{E})	4
1.4	"Élément de matrice" d'un opérateur \hat{A}	4
1.5	Opérateur adjoint	5
1.6	Opérateurs hermitiens/auto-adjoints	7
1.6.1	Base Hilbertienne	7
1.6.2	Exemple de base de représentation continue : la base position	11
1.7	Observable	12
2	Principes fondamentaux de la mécanique quantique	15
2.1	1er principe : État d'un système	15
2.1.1	Premier principe	15
2.1.2	Structure de l'espace de Hilbert	16
2.2	2e principe : Mesure	17
2.2.1	Observable	17
2.2.2	Principe de quantification	17
2.2.3	Principe de décomposition spectrale	17
2.2.4	Réduction du paquet d'onde	18
2.2.5	Reproductibilité de la mesure	18
2.2.6	Valeur moyenne de l'observable \hat{A}	19
2.2.7	Relation d'incertitude de Heisenberg	20
2.3	Évolution temporelle	21
2.3.1	Théorème d'Ehrenfest	23
2.3.2	Constante du mouvement (pour un système isolé)	24
2.3.3	Opérateur d'évolution \hat{U}	25
2.3.4	Point de vue (ou image ou représentation) de Schrödinger vs. Heisenberg	27
2.3.5	Relation d'incertitude temps-Énergie	29
3	Représentations position - impulsion	31
3.1	Opérateur impulsion	31
3.1.1	Onde de De Broglie, paquets d'onde	31
3.1.2	Dualité des bases position et impulsion (transformée de Fourier)	32
3.1.3	Opérateur impulsion comme un opérateur différentiel en base position	34
3.2	Équation de Schrödinger en base position (mécanique ondulatoire)	35
3.2.1	Équation de Schrödinger en base position	36
3.2.2	Équation de Schrödinger indépendante du temps (états stationnaires)	37

3.3	Résolution de quelques cas simples (états liés)	37
3.3.1	Puits carré infini (1D), théorème de Sturm-Liouville	38
3.3.2	Particule dans une boîte (3D), cellules de l'espace de phases	39
3.3.3	Oscillateur harmonique (1D), énergie du point zéro, théorème du viriel . .	40
4	Algèbre des moments cinétiques	43
4.1	Moment cinétique orbital	43
4.1.1	Règle de correspondance, relation de commutation	43
4.2	Moment cinétique total	44
4.2.1	Quantification, opérateurs éleveurs J_+ et abaisseurs J_-	45
4.2.2	Mesure de J_x et J_y dans l'état $ j, m\rangle$	47
4.2.3	Convention de Codon Sortley	48
4.3	Quantification du moment cinétique orbital en base position (l entier)	48
4.4	Moment magnétique orbital (spin), rapport gyromagnétique	49
4.5	Moment magnétique intrinsèque, notion de spin	51
4.5.1	Généralisation : moment cinétique \vec{J}	51
4.5.2	Spin $1/2$	51
4.6	Règles de couplage (addition) de moments cinétiques	53
4.6.1	Coefficients de Clebsch-Gordan	54
5	Méthodes d'approximations (Schrödinger indépendant du temps)	55
5.1	Méthode des perturbations - équation stationnaire	55
5.1.1	Principe base - notation	55
5.1.2	Perturbation d'un niveau non-dégénéré (1^{er} et 2^e ordre)	57
5.1.3	Perturbation d'un niveau dégénéré (1^{er} ordre)	61
5.2	Méthode des variations	62
5.2.1	Fonctionnelle énergie, cas du niveau fondamental	62
5.2.2	Théorème de Ritz	64
6	Méthodes d'approximation (Schrödinger dépendant du temps)	66
6.1	Méthode des perturbations dépendant du temps	66
6.1.1	Principe de base, résolution itérative, fréquence/pulsation de Bohr	66
6.1.2	Probabilité de transition, perturbation constante	68
6.1.3	Règle d'or de Fermi, notion de densité d'états	71
6.2	Approximation soudaine	72
6.3	Approximation adiabatique	73
6.3.1	Condition adiabatique	74

Chapitre 1

Notation de Dirac

1.1 Vecteurs d'état et espace de Hilbert

Le *vecteur d'état* se dénomme *ket* et est noté :

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &\in \mathcal{E} \\ &\in \mathcal{E}_H \end{aligned} \tag{1.1}$$

où \mathcal{E} est l'espace des états et \mathcal{E}_H l'espace de Hilbert. Notons que $\mathcal{E} \subset \mathcal{E}_H$. Par abus de langage, nous désignerons souvent l'espace des états comme étant l'espace de Hilbert, ce qui n'est en toute rigueur pas exact (\mathcal{E}_H contient des états non-physiques). L'espace de Hilbert est un espace complet (si on définit une suite d'état, celle-ci convergera vers un état) muni d'un produit scalaire (défini à la section suivante).

Pourquoi définir un vecteur d'état ? En physique classique l'état d'un système ne pose pas de problème particulier. A l'inverse, en physique quantique, la notion même d'état pose déjà un problème, contraignant l'utilisation de vecteurs d'état. La raison physique de leur utilisation vient du principe d'incertitude d'Heisenberg. En effet, il nous est impossible de décrire la particule par le couple position/impulsion d'où la motivation à l'utilisation de ces vecteurs.

A la base de la physique, le **principe de superposition** nous dit que la combili (de coefficients complexes) de deux vecteurs d'états, soit deux kets, est de nouveau un ket, soit un état 100% admissible.

$$|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \in \mathcal{E}, \quad |\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle \equiv \lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle \quad \forall \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C} \tag{1.2}$$

Il s'agit de la *linéarité de la physique quantique* avec laquelle on peut, par exemple, décrire le phénomène d'interférences.

1.2 Produit scalaire entre deux kets

Le produit scalaire entre deux kets se note

$$\langle \psi_2 | \psi_1 \rangle \tag{1.3}$$

Les propriétés de bases de ce produit scalaires sont bien connues :

$$\begin{aligned}
& \bullet \quad \langle \psi | \psi \rangle > 0 \\
& \bullet \quad \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle^* \\
& \bullet \quad \langle \psi | \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 \rangle = \lambda_1 \langle \psi | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \psi | \psi_2 \rangle \quad \forall \lambda_i \in \mathbb{C}. \quad \text{Linéarité (à gauche)} \\
& \bullet \quad \langle \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 | \psi \rangle = \langle \psi | \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 \rangle^* \quad \text{Antilinéarité (à gauche)} \\
& \quad = (\lambda_1 \langle \psi | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \psi | \psi_2 \rangle)^* \\
& \quad = \lambda_1^* \langle \psi_1 | \psi \rangle + \lambda_2^* \langle \psi_2 | \psi \rangle \\
& \bullet \quad \| \psi \| = \| | \psi \rangle \| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle} > 0
\end{aligned} \tag{1.4}$$

Il est intéressant de s'intéresser à la "*représentation*" d'un ket au sein d'un espace de Hilbert. Considérons l'exemple suivant (qui reviendra souvent).

EXEMPLE

Considérons un espace de Hilbert de dimension n . Les vecteurs d'états, les ket, ne sont rien d'autres que des vecteurs colonnes dans cet espace de dimension n . Soit

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix}, \quad |v\rangle = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix}, \quad u_i, v_i \in \mathbb{C} \tag{1.5}$$

Le produit scalaire entre ces deux ket est donné par

$$\langle v | u \rangle = \sum_{i=1}^n v_i^* u_i = \underbrace{(v_1^* \ v_2^* \ \dots \ v_n^*)}_{(*)} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix} \tag{1.6}$$

On va définir $(*)$ comme étant l'objet dual "*complémentaire au ket*", $\langle v |$ que l'on nomme *bra*. Ce bra appartient à un espace dual, ce qui est le sujet de la section suivante.

1.3 Espace dual \mathcal{E}^* , vecteur "bra"

Le bra est une forme linéaire : c'est une application qui va de l'espace des état (ou de Hilbert, pas de différence dans ce cours) vers l'ensemble des nombres complexes.

$$\varphi : | \psi \rangle \in \mathcal{E} \rightsquigarrow \varphi(| \psi \rangle) \in \mathbb{C} \tag{1.7}$$

Cette forme linéaire fait correspondre à chaque état un nombre complexe. La superposition est également vérifiée d'où le "linéaire".

$$\varphi(| \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 \rangle) = \lambda_1 \varphi(| \psi_1 \rangle) + \lambda_2 \varphi(| \psi_2 \rangle) \quad \forall \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C} \tag{1.8}$$

où $\varphi \in \mathcal{E}^*$.

Il semble dès lors intéressant d'introduire un nouvel "objet" :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi \in \mathcal{E}^* \\ \langle \varphi | \end{array} \right. \tag{1.9}$$

Il s'agit de l'ensemble de toutes les formes linéaires, ensemble qui forme un espace dual. L'intérêt de ces nouveaux objets réside dans un isomorphisme : on associe à ket de l'espace des états un et un seul bra de l'espace dual.

Ceci étant dit, il faut caractériser et montrer comment cette application agit sur les espaces.

$$\forall |\psi\rangle \in \mathcal{E}, \quad \underline{\varphi(|\psi\rangle)} = \langle \varphi | \psi \rangle \quad (1.10)$$

L'avantage de cette notation est qu'elle permet deux visions complémentaires des choses : soit on voit cela comme un produit scalaire entre deux kets, soit on voit cela comme une forme linéaire, le bra, s'appliquant à un ket.

ON PEUT ENLEVER LE PARAGRAPHE SUIVANT ?

Cette application peut ainsi être écrite comme un produit scalaire. Il s'agit de la forme linéaire φ qui s'applique à ψ et qui donne un nombre complexe. Il existe une autre façon de voir ceci. On peut le voir comme le produit scalaire entre deux ket ou encore comme un bra (forme linéaire qui appliquée à un ket qui donnera un complexe) et un ket.

Comme précisé, il s'agit d'une forme **linéaire** :

$$\begin{aligned} \varphi(|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle) &= \langle \varphi | \lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2 \rangle \\ &= \lambda_1 \langle \varphi | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \varphi | \psi_2 \rangle \\ &= \lambda_1 \varphi(|\psi_1\rangle) + \lambda_2 \varphi(|\psi_2\rangle) \end{aligned} \quad (1.11)$$

L'espace dual est également un espace de Hilbert : toutes les propriétés de linéarité seront retrouvées. Ainsi, toute combili (complexe) de forme apparentent à \mathcal{E}^* forme une troisième forme appartenant à \mathcal{E}^* .

$$\text{Si } \langle \varphi_1 |, \langle \varphi_2 | \in \mathcal{E}^*, \text{ alors } \lambda_1 \langle \varphi_1 | + \lambda_2 \langle \varphi_2 | \in \mathcal{E}^* \quad \forall \lambda_i \in \mathbb{C} \quad (1.12)$$

On peut ainsi démontrer que \mathcal{E}^* est un espace vectoriel. Un bra se définit par son action sur tout ket :

$$\begin{aligned} \forall |\psi\rangle : (\lambda_1 \langle \varphi_1 | + \lambda_2 \langle \varphi_2 |) |\psi\rangle &= \lambda_1 \langle \varphi_1 | \psi \rangle + \lambda_2 \langle \varphi_2 | \psi \rangle \\ &= \lambda_1 \langle \psi | \varphi_1 \rangle^* + \lambda_2 \langle \psi | \varphi_2 \rangle^* \\ &= (\lambda_1^* \langle \psi | \varphi_1 \rangle + \lambda_2^* \langle \psi | \varphi_2 \rangle)^* \\ &= \langle \psi | \lambda_1^* \varphi_1 + \lambda_2^* \varphi_2 \rangle^* \\ &= \langle \lambda_1^* \varphi_1 + \lambda_2^* \varphi_2 | \psi \rangle \end{aligned} \quad (1.13)$$

Nous avons donc bien un espace vectoriel (ce qui est clairement visualisable dans l'équation ci-dessous). La dernière relation applique un certain bra à n'importe quel ψ . En terme de bra, on peut alors écrire

$$\underline{\lambda \langle \varphi_1 | + \lambda_2 \langle \varphi_2 |} = \langle \lambda_1^* \varphi_1 + \lambda_2^* \varphi_2 | \quad \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C} \quad (1.14)$$

On vient de voir qu'à n'importe quel bra je peux associer un ket. Il serait dès lors intéressant de trouver le ket correspondant à ce bra. Mais avant, on va définir la notion d'opérateur s'appliquant dans l'espace de Hilbert.

Il est possible de se représenter de façon plus précise ce qu'est un bra en se souvenant de l'exemple donné avec un espace de Hilbert de dimension n . Dans un tel espace, un bra n'est qu'un vecteur ligne complexe conjugué.

1.3.1 Opérateurs linéaires (agissant dans \mathcal{E})

Un opérateur linéaire est une application qui fait correspondre un ket à un ket, à la différence de la forme qui fait correspondre un complexe à un ket.

$$|\psi\rangle \in \mathcal{E} \rightsquigarrow \hat{A}|\psi\rangle \in \mathcal{E} \quad (1.15)$$

Il est coutume d'indiquer les opérateurs linéaires par un chapeau. La sainte superposition reste d'actualité :

$$\hat{A}|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle = \lambda_1\hat{A}|\psi_1\rangle + \lambda_2\hat{A}|\psi_2\rangle \quad (1.16)$$

Pas mal de propriétés valent la peine d'être énoncées :

$$\begin{aligned} \bullet \quad (\hat{A} + \hat{B})|\psi\rangle &= \hat{A}|\psi\rangle + \hat{B}|\psi\rangle \\ \bullet \quad (\hat{A}.\hat{B})|\psi\rangle &= \hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle) \end{aligned} \quad \text{Opérateur produit } \hat{A}.\hat{B} \quad (1.17)$$

Nous pouvons voir cet opérateur produit comme une notation efficace. Il ne faut cependant pas perdre à l'idée que, en toute généralité, \hat{A} et \hat{B} ne commutent pas. On définit alors le commutateur :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (1.18)$$

Comme \hat{A} et \hat{B} sont des opérateurs, la différence des opérateurs est toujours un opérateur, le commutateur est bien un opérateur. Il jouit des propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} \bullet \quad [\hat{B}, \hat{A}] &= -[\hat{A}, \hat{B}] \\ \bullet \quad [\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \\ \bullet \quad [\hat{A}, \hat{B}.\hat{C}] &= \hat{B}.[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}].\hat{C} \end{aligned} \quad (1.19)$$

On peut montrer qu'un opérateur linéaire peut se représenter comme une matrice. Pour l'illustrer, reconsidérons notre précédent exemple.

EXEMPLE

Soit un espace de Hilbert de dimension finie n . Soit

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix}, \quad |v\rangle = \hat{A}|u\rangle \quad ; \quad \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}}_{\hat{A}} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

Le fait que le commutateur entre deux opérateurs soit non-nul indique que le produit entre les matrices correspondantes est non-commutatif.

De par cette représentation, on peut aisément comprendre que la non-commutation vient du fait que les différentes lignes et colonnes de \hat{A} ne peuvent être commutées. Intéressons-nous aux éléments de la matrice de cet opérateur.

1.4 "Élément de matrice" d'un opérateur \hat{A}

Soient

$$|\psi\rangle \text{ et } \begin{cases} |\varphi\rangle \in \mathcal{E} \\ \langle\varphi| \in \mathcal{E}^* \end{cases}, \quad (1.21)$$

comme précédemment, définissons un nouvel "objet" :

$$\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \varphi | (\hat{A} | \psi \rangle) = (\langle \varphi | \hat{A}) | \psi \rangle \quad (1.22)$$

FORMULATION BIZARRE, JE ME SUIS PERMIS DE CHANGER

Ce nouvel objet peut se comprendre de deux manières : on peut le voir comme un opérateur s'appliquant à un ket pour former un nouveau ket que l'on multiplie scalairement avec un bra, ou on peut le voir comme un opérateur agissant sur un bra pour former une nouvelle forme qui s'appliquera au ket ψ . Notons qu'en réalité il ne s'agit pas du même opérateur car les espaces vectoriels de départ et d'arrivée ne sont pas les mêmes dans les deux cas. Cependant ils possèdent la même forme en représentation matricielle et l'abus de notation est très pratique. Notons également qu'un opérateur est entièrement caractérisé par ses éléments de matrice.

Revenons à notre exemple.

EXEMPLE

Soit

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix}, \quad \langle v| = (v_1^* \ v_2^* \ \dots \ v_n^*), \quad \hat{A} |u\rangle = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix} \quad (1.23)$$

Nous avons alors

$$\langle v| (\hat{A} |u\rangle) = \underbrace{(v_1^* \ v_2^* \ \dots \ v_n^*)}_{\langle ? | u \rangle} \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix} \quad (1.24)$$

$$\langle v| (\hat{A} |u\rangle) = \underbrace{(v_1^* \ v_2^* \ \dots \ v_n^*)}_{(\hat{A} |u\rangle)} \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix} \quad (1.25)$$

1.5 Opérateur adjoint

A tout opérateur \hat{A} , on peut associer un nouvel opérateur noté \hat{A}^\dagger (prononcé "dagger"). Soit $|\psi\rangle$:

$$\hat{A} \text{ agit dans } \mathcal{E}; |\psi'\rangle = \hat{A} |\psi\rangle \quad (1.26)$$

Chaque ket est associé à un bra ; dans ce cas ci il s'agit de $\langle \psi'|$ et $\langle \psi|$. Existe-t-il une relation entre ces bra ? Mais à quoi cet objet correspond-t-il ? Un bra est une forme linéaire, il faut déterminer comment agit $\langle \psi'|$ sur n'importe quel ket de l'espace.

$$\begin{aligned} \forall |\phi\rangle \in \mathcal{E} : \langle \psi'| (|\phi\rangle) &\equiv \langle \psi' | \phi \rangle && \text{Prop. p.scal.} \\ &= \langle \varphi | \psi' \rangle^* \\ &= \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle^* && \text{Def. de } \psi', \text{ def. op. adj.} \\ &= \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \varphi \rangle && (*) \end{aligned} \quad (1.27)$$

Pour arriver à (*), on peut remplacer \hat{A} par son adjoint si l'on permute les termes et considère le complexe conjugué. La conclusion de tous cela - modulo la définition de l'opérateur adjoint - est que l'on voit que l'on peut réécrire le $\langle \psi' |$ en terme de $\langle \psi |$.

$$\langle \psi' | = \langle \psi | \hat{A}^\dagger \quad (1.28)$$

Cette relation ressemble assez fortement à (1.26) ou $\hat{A} \rightarrow \hat{A}^\dagger$. De façon générale on peut voir qu'un opérateur linéaire peut être entièrement caractérisé par ses éléments de matrice, exactement comme une matrice est caractérisée par tous ses éléments. Pour parvenir à ce résultat, nous avons utilisé la définition d'un opérateur adjoint :

$$\forall |\psi\rangle \text{ et } |\varphi\rangle \in \mathcal{E}, \quad \langle \psi | \hat{A}^\dagger |\varphi\rangle = \langle \psi | \hat{A} |\varphi\rangle^* \quad (1.29)$$

EXEMPLE

Comme toujours, prenons notre espace de Hilbert de dimension finie n .

$$\langle v | \hat{A} | u \rangle = \underbrace{(v_1^* \ v_2^* \ \dots \ v_n^*)}_{(*)} \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix} \quad (1.30)$$

Le "but" est que (*) devienne notre nouveau bra $(w_1 \ w_2 \ \dots \ w_n)$:

$$\begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_n \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} a_{11}^* & \dots & a_{1n}^* \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1}^* & \dots & a_{nn}^* \end{pmatrix}}_{\hat{A}^\dagger} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} \quad (1.31)$$

JE ME SUIS PERMIS DE REFORMULER.

Pour obtenir le bra, nous avons utilisé une méthode semblable à celle réalisée en algèbre linéaire : nous avons obtenu la matrice de l'opérateur adjoint en prenant la transposée de la matrice conjuguée. L'opérateur adjoint n'est rien d'autre que la matrice adjointe. Notons que la conjugaison et la transposition ne dépendent que de la base choisie et que l'existence de l'opérateur adjoint est garantie si on peut l'obtenir dans au moins une base. Le fait de permuter les lignes et les colonnes ne faisait qu'inverser les bra et ket.

Il en découle des propriétés intéressantes :

- $(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}$
- $(\hat{A} + \hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger$
- $(\lambda \hat{A})^\dagger = \lambda^* \hat{A}$
- $(\hat{A} \cdot \hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \cdot \hat{A}^\dagger$

A titre d'exercice, démontrons la dernière propriété

$$\begin{aligned} \langle \psi | (\hat{A} \cdot \hat{B})^\dagger | \varphi \rangle &= \langle \varphi | \hat{A} \cdot \hat{B} | \psi \rangle^* \\ &= \left(\left(\langle \varphi | \hat{A} \rangle \right) \left(\langle \hat{B} | \psi \rangle \right) \right)^* \\ &= (\langle \psi | \hat{B}^\dagger) (\hat{A}^\dagger | \varphi \rangle) \\ &= \langle \psi | \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger | \varphi \rangle \end{aligned} \quad (1.32)$$

1.6 Opérateurs hermitiens/auto-adjoints

Par définition, \hat{A} est auto-adjoint si

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad (1.33)$$

Dès lors

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle &= \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle^* \\ \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^* \rightarrow \in \mathbb{R} \end{aligned} \quad (1.34)$$

Énonçons quelques propriétés intéressantes¹

$$\begin{aligned} \forall \hat{A}, \hat{B} \text{ hermitiens, } \quad & \hat{A} + \hat{B} \quad \text{hermitien} \\ & \hat{A} \cdot \hat{B} \quad \text{hermitien ssi } [\hat{A}, \hat{B}] = 0 \end{aligned} \quad (1.35)$$

On peut justifier la dernière propriété de la façon suivante :

$$\begin{aligned} (\hat{A} \cdot \hat{B})^\dagger &= \hat{B}^\dagger \cdot \hat{A}^\dagger \\ &= \hat{A}^\dagger \cdot \hat{B}^\dagger \quad \text{vrai ssi } [\hat{A}^\dagger, \hat{B}^\dagger] = 0 = - \underbrace{[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger}_{=0} \\ &= \hat{A} \cdot \hat{B} \end{aligned} \quad (1.36)$$

Le produit position et impulsion n'est pas un opérateur hermitien (ces deux états ne commutent pas) ; ce n'est donc pas une quantité observable en physique quantique.

Pour obtenir le complexe conjugué avec les notations de Dirac, il suffit de lire à l'envers pour obtenir ce que l'on souhaite :

$$\begin{aligned} \hat{A} | \psi \rangle &\rightarrow \langle \psi | \hat{A}^\dagger \\ \langle \varphi | \hat{B} &\rightarrow \hat{B}^\dagger | \varphi \rangle \\ \langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle &\rightarrow \langle \varphi | \hat{A}^\dagger | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle^* \end{aligned} \quad (1.37)$$

Un autre exemple, un peu moins trivial est de considérer l'opérateur suivant

$$|u\rangle \langle v| \rightarrow (|u\rangle \langle v|)^\dagger = |v\rangle \langle u| \quad (1.38)$$

Avec la notation $|u\rangle \langle v| \varphi$, on se rend compte qu'il s'agit bien d'un opérateur agissant sur l'état $|\varphi\rangle$. Afin de s'en rendre compte, développons ceci à titre d'application

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \underline{|u\rangle \langle v|}^\dagger | \psi \rangle &= (\langle \psi | (|u\rangle \langle v|) | \varphi \rangle)^* \quad (*) \\ &= (\langle \psi | u \rangle)^* (\langle v | \varphi \rangle)^* \\ &= (\langle u | \psi \rangle) (\langle \varphi | v \rangle) \\ &= (\langle \varphi | v \rangle) (\langle u | \psi \rangle) \quad \text{Commutativité} \\ &= \langle \varphi | \underline{|v\rangle \langle u|} | \psi \rangle \end{aligned} \quad (1.39)$$

Il est possible de voir $(*)$ de deux façons différentes. On peut le comprendre comme un objet (opérateur) dont on prend l'élément de matrice entre ψ et φ (comme le suggère les parenthèses). On peut également le voir comme deux produits scalaire dont on fait le produit simple (en omettant cette fois-ci les parenthèses).

1.6.1 Base Hilbertienne

Une base hilbertienne est une base de l'espace de Hilbert. Il en existe deux types particuliers : la base discrète de dimension finie et la base continue.

1. Les opérateurs de quantités observables sont auto-adjoints.

Base discrète

Nous parlons de l'espace de Hilbert et donc d'un espace des états, soit encore un ensemble de ket qui sous-tendent l'espace :

$$\{|u_i\rangle\} \quad (1.40)$$

Ces vecteurs de base sont orthonormés

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.41)$$

Le but d'une telle base est d'exprimer n'importe quel ket, n'importe quel état, comme une combinaison des vecteurs de cette base. En toute généralité, on peut écrire un ket comme une somme sur i de coefficients multiplicatifs C_i (qui joueront le rôle d'amplitude de probabilité, mais ils sont avant tout des coefficients de Fourier)

$$|\psi\rangle = \sum_i C_i |u_i\rangle \quad (1.42)$$

En remarquant que

$$\langle u_j | \psi \rangle = \sum_i C_i \underbrace{\langle u_j | u_i \rangle}_{\delta_{ij}} = C_j \quad (1.43)$$

On peut réécrire (1.42) :

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_i \langle u_i | \psi \rangle |u_i\rangle && \text{Notations de Dirac} \\ &= \sum_i |u_i\rangle \langle u_i | \psi \rangle && \text{(Somme d') Op. lin. appliqué(e) à } \psi \\ &= \underbrace{\left(\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| \right)}_{\mathbb{1}} |\psi\rangle && \forall \psi \end{aligned} \quad (1.44)$$

On voit apparaître la relation de fermeture. Dès que l'on a une base complète, la somme des projecteurs $|u_i\rangle \langle u_i|$ donnera l'opérateur identité. On appelle alors la **relation de fermeture** :

$$\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = \hat{\mathbb{1}} \quad (1.45)$$

On peut alors définir l'opérateur *projecteur* \hat{P}_i :

$$\hat{P}_i = |u_i\rangle \langle u_i| \quad (1.46)$$

Cet opérateur possède deux propriétés remarquables. La première est qu'il est hermitien, c'est-à-dire $\hat{P}_i = \hat{P}_i^\dagger$.

$$\hat{P}_i^\dagger = (|u_i\rangle \langle u_i|)^\dagger = |u_i\rangle \langle u_i| = \hat{P}_i \quad (1.47)$$

La seconde est qu'il est idempotent. Autrement dit, plus d'une application successive ne change rien au résultat obtenu : $\hat{P}_i^2 = \hat{P}_i$.

$$\begin{aligned} \hat{P}_i^2 &= (|u_i\rangle \langle u_i|)(|u_i\rangle \langle u_i|) \\ &= |u_i\rangle \underbrace{\langle u_i | u_i \rangle}_{=1} \langle u_i| \\ &= \hat{P}_i \end{aligned} \quad (1.48)$$

On interprète le projecteur comme on le ferait dans l'espace euclidien². La relation de fermeture peut ainsi être réécrite :

$$\sum_i \hat{P}_i = \hat{\mathbb{1}} \quad (1.49)$$

2. Inclure graphe

Le développement suivi ici est valable pour toute base. Prenons l'exemple d'un ket

$$\text{ket } |\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle, \quad c_i = \langle u_i | \psi \rangle \quad (1.50)$$

On peut faire de même pour un bra. Pour définir un bra, il faut premièrement définir un ket puis prendre son élément dual.

$$\begin{aligned} \text{bra } \langle \varphi | &= \sum_i b_i \langle u_i |, & b_i &= \langle u_i | \varphi \rangle \\ \langle \varphi | &= \sum_i b_i^* \langle u_i | \end{aligned} \quad (1.51)$$

Comment faire pour exprimer un produit scalaire ? Il suffit de faire apparaître l'opérateur identité et jouer avec les notations de Dirac

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \psi \rangle &= \langle \varphi | \mathbb{1} | \psi \rangle \\ &= \sum_i \underbrace{\langle \varphi | u_i \rangle}_{b_i^*} \underbrace{\langle u_i | \psi \rangle}_{c_i} \quad \text{Relation de fermeture} \\ &= \sum_i b_i^* c_i \quad (*) \end{aligned} \quad (1.52)$$

Dans (*), b_i^* est un vecteur ligne et c_i un vecteur colonne. Si l'espace de Hilbert est complet, il s'agit là d'un produit scalaire.

Cela fonctionne également pour un opérateur, en effectuant la même astuce mathématique :

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \hat{\mathbb{1}} \hat{A} \hat{\mathbb{1}} \\ &= \sum_{i,j} |u_i\rangle \underbrace{\langle u_i | \hat{A} | u_j \rangle}_{A_{i,j}} \langle u_j | \end{aligned} \quad (1.53)$$

Appliquons \hat{A} sur un ket

$$\begin{aligned} |\psi'\rangle &= \hat{A} |\psi\rangle \\ &\equiv \sum_i a_i |u_i\rangle, & a_i &= \langle u_i | \psi' \rangle \\ & & &= \langle u_i | \hat{A} \mathbb{1} | \psi \rangle = \sum_j \underbrace{\langle u_i | \hat{A} | u_j \rangle}_{A_{i,j}} \underbrace{\langle u_j | \psi \rangle}_{c_j} \end{aligned} \quad (1.54)$$

où l'on a utilisé $|\psi'\rangle = \hat{A} |\psi\rangle$ et $a_i = \sum_j A_{ij} c_j$ " = " $\begin{pmatrix} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix}$.

Base continue

On va ici partir d'une famille où cette fois ci l'indice sera "continu".

$$\{|u_\alpha\rangle\} \quad \alpha \in \mathbb{R} \quad (1.55)$$

On peut comme précédemment fabriquer des états orthogonaux. Ce qui va jouer le rôle ortho-normalisation standard est la relation

$$\langle u_\alpha | u_{\alpha'} \rangle = \delta(\alpha - \alpha') \quad (1.56)$$

où δ est la fonction de Dirac. La subtilité est que u_α n'est pas toujours un état physique³. Cependant, il peut toujours être utilisé pour décrire un état qui lui, est bien physique. Comme

3. La fonction de Dirac étant un pic de hauteur infinie mais d'aire unitaire, il est difficile de la retrouver dans la nature...

pour le cas continu, il est possible d'exprimer le ket dans la base. Les sommes seront ainsi remplacées par des intégrales et les coefficients de Fourier par une fonction jouant le même rôle.

$$|\psi\rangle = \int d\alpha C(\alpha) |u_\alpha\rangle \quad (1.57)$$

où les $C(\alpha)$ renseignent sur le poids. Il est possible, comme précédemment, de déterminer ceux-ci en multipliant ce ket par un autre élément de la base.

$$\langle u_{\alpha'} | \psi \rangle = \int d\alpha C(\alpha) \underbrace{\langle u_{\alpha'} | u_\alpha \rangle}_{=\delta(\alpha-\alpha')} = C(\alpha') \quad (1.58)$$

On peut alors ré-écrire (1.57)

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \int d\alpha \langle u_\alpha | \psi \rangle |u_\alpha\rangle \\ &= \int d\alpha |u_\alpha\rangle \langle u_\alpha | \psi \rangle \\ &= \left(\int d\alpha |u_\alpha\rangle \langle u_\alpha| \right) |\psi\rangle \quad \forall \psi \end{aligned} \quad (1.59)$$

Le terme entre parenthèse n'est, par identification, rien d'autre que l'opérateur identité $\hat{\mathbb{1}}$ que l'on peut également voir comme un opérateur projecteur \hat{P}_α . La relation de fermeture s'écrit alors

$$\int d\alpha \underbrace{|u_\alpha\rangle \langle u_\alpha|}_{\hat{P}_\alpha} = \hat{\mathbb{1}} \quad (1.60)$$

Comme nous l'avons fait pour le cas de la base discrète, montrons comment écrire un bra, ket, opérateur linéaire, ...

$$\begin{array}{lll} \text{ket} & |\psi\rangle &= \int d\alpha c(\alpha) |u_\alpha\rangle \quad \text{où } c(\alpha) = \langle u_\alpha | \psi \rangle \\ & |\varphi\rangle &= \int d\alpha b(\alpha) |u_\alpha\rangle \quad \text{où } b(\alpha) = \langle u_\alpha | \varphi \rangle \\ \text{bra} & \langle \varphi| &= \int d\alpha b^*(\alpha) \langle u_\alpha| \end{array} \quad (1.61)$$

Voyons maintenant pour le produit scalaire

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \psi \rangle &= \langle \varphi | \mathbb{1} | \psi \rangle = \int d\alpha \underbrace{\langle \varphi | u_\alpha \rangle}_{b^*(\alpha)} \underbrace{\langle u_\alpha | \psi \rangle}_{c(\alpha)} \\ &= \int d\alpha b^*(\alpha) c(\alpha) \end{aligned} \quad (1.62)$$

Par une analyse semblable pour les opérateurs. Définissons \hat{A} :

$$\hat{A} = \mathbb{1} \hat{A} \mathbb{1} = \iint d\alpha d\alpha' |u_\alpha\rangle \underbrace{\langle u_\alpha | \hat{A} | u_{\alpha'} \rangle}_{A(\alpha, \alpha')} \langle u_{\alpha'}| \quad (1.63)$$

où $A(\alpha, \alpha')$ correspond aux éléments de matrice.

Pour finir, examinons ce qui se passe quand on décompose en vecteurs de base un ket auquel on a appliqué un opérateur :

$$|\psi'\rangle = \hat{A} |\psi\rangle = \int d\alpha \underbrace{\langle u_\alpha | \psi' \rangle}_{\text{coef de Fourier } a(\alpha)} |u_\alpha\rangle, \quad \begin{aligned} a(\alpha) &= \langle u_\alpha | \psi' \rangle = \langle u_\alpha | \hat{A} | \psi \rangle \\ &= \int d\alpha' \underbrace{\langle u_\alpha | \hat{A} | u_{\alpha'} \rangle}_{A(\alpha, \alpha')} \underbrace{\langle u_{\alpha'} | \psi \rangle}_{c(\alpha')} \end{aligned} \quad (1.64)$$

On voit que le coefficient de Fourier du ket ψ' est l'intégrale des produits des éléments de matrice de l'opérateur avec les coefficient de Fourier du ket ψ :

$$a(\alpha) = \int d\alpha' A(\alpha, \alpha') c(\alpha') \quad (1.65)$$

Dans le cas discret, nous avons $a_i = \sum_j A_{ij} c_j$. Ici le résultat est identique, mais sous forme intégrale. Cette expression illustre bien à quel point la notation de Dirac est compacte.

1.6.2 Exemple de base de représentation continue : la base position

Il existe bien évidemment plusieurs bases. L'une d'entre elles se nomme **base position**

$$\{|\vec{r}\rangle\} \quad \vec{r} \in \mathbb{R}^3 \quad (1.66)$$

N'importe quel ket pourra s'exprimer dans cette base position. Le relation fermeture pour la base position nous dis que l'intégration sur tout l'espace du projecteur pour une position donnée donne l'identité.⁴

$$\int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| = \mathbb{1} \quad (1.67)$$

Compte-tenu de cette relation, on peut exprimer les ket au moyen des $|\vec{r}\rangle$

$$|\psi\rangle = \int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \underbrace{\langle \vec{r} | \psi \rangle}_{\psi(\vec{r})} \quad (1.68)$$

où $\psi(\vec{r})$ est la *fonction d'onde*⁵. En plaçant la relation d'identité à droite du bra, on obtient

$$\langle \varphi | = \int d\vec{r} \underbrace{\langle \varphi | \vec{r} \rangle}_{\varphi^*(\vec{r})} \langle \vec{r} | \quad (1.69)$$

où $\varphi^*(\vec{r})$ est le complexe conjugué de la fonction d'onde du ket associé. Le produit scalaire entre deux vecteurs d'état devient donc :

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \psi \rangle &= \langle \varphi | \mathbb{1} | \psi \rangle = \int d\vec{r} \langle \varphi | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi \rangle \\ &= \int d\vec{r} \varphi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (1.70)$$

qui n'est rien d'autre que le produit scalaire usuel pour des fonctions complexes (cf cours d'analyse). Considérons le cas où $|\psi\rangle = |\vec{r}'\rangle$ pour trouver la fonction d'onde correspondant à un vecteur de la base position.

$$\begin{aligned} |\vec{r}'\rangle &= \int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \underbrace{\langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle}_{\psi_{\vec{r}'}(\vec{r})} \\ &\rightarrow \psi_{\vec{r}'}(\vec{r}) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \end{aligned} \quad (1.71)$$

Le delta de Dirac est dépourvu de sens physique, celui-ci représentant un état infiniment localisé. Or, nous savons que de telles solutions divergent. Malgré tout, même sans être un état physique, il est pratique pour former une base.

4. Projeter un ket sur un vecteur de la base position $|\vec{r}\rangle$ revient quasiment à évaluer la probabilité que la particule se trouve au point \vec{r} . On comprend intuitivement que la particule doit se trouver quelque part dans l'espace et donc que la somme des probabilités pour qu'elle se trouve en chacun des points doit être égale à un.

5. La fonction d'onde utilisée en mécanique ondulatoire n'est donc rien d'autre que le "poids" qu'on associe à chaque $|\vec{r}\rangle$ quand on décrit l'état $|\psi\rangle$ de la particule. On retrouve bien le fait que la fonction d'onde est liée à la probabilité qu'une particule se trouve en un point de l'espace.

1.7 Observable

Une *observable* est un opérateur linéaire hermitien \hat{A} associé à une grandeur physique observable A . A toute grandeur physique observable, il est possible de lui associer un opérateur linéaire hermitien. Si $|\psi\rangle$ est un vecteur propre de \hat{A} ,

$$\hat{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \quad (1.72)$$

où λ est une valeur propre pouvant être dégénérée (la dimension du sous-espace propre associé à λ est appelée la *dégénérescence*) ou non dégénérée.

Une classification importante se base sur le *spectre*. Le spectre est l'ensemble de toutes les valeurs propres possibles $\{\lambda\}$ de l'opérateur. Si celui-ci est discret, on retrouvera un système lié (particule dans une boîte par exemple). On peut également avoir des spectres continus (systèmes libres), utiles dans la *théorie des collisions/diffusion*.

Propriétés d'une observable

1. Toute valeur propre λ est réelle.

$$\begin{aligned} A|\psi\rangle &= \lambda|\psi\rangle & (\hat{A}^\dagger = \hat{A}) \\ \langle\psi|A|\psi\rangle &= \lambda \underbrace{\langle\psi|\psi\rangle}_{=1} \end{aligned} \quad (1.73)$$

En prenant le complexe conjugué, on trouve

$$\lambda^* = \langle\psi|A^\dagger|\psi\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle = \lambda \in \mathbb{R} \quad (1.74)$$

2. Les vecteurs propres associés à deux valeurs propres distinctes sont orthogonaux.
Soit $\lambda_1 \neq \lambda_2$

$$\begin{cases} A|\psi_1\rangle = \lambda_1|\psi_1\rangle \\ A|\psi_2\rangle = \lambda_2|\psi_2\rangle \end{cases} \quad (1.75)$$

En multipliant la première ligne par $\langle\psi_2|$ et la seconde par $\langle\psi_1|$

$$\begin{cases} \langle\psi_2|A|\psi_1\rangle = \lambda_1\langle\psi_2|\psi_1\rangle \\ \langle\psi_1|A|\psi_2\rangle = \lambda_2\langle\psi_1|\psi_2\rangle \end{cases} \quad (1.76)$$

Considérons le complexe conjugué de la deuxième équation de (1.76)

$$\langle\psi_2|A^\dagger|\psi_1\rangle = \lambda_2^*\langle\psi_2|\psi_1\rangle \quad \leftrightarrow \quad \langle\psi_2|A|\psi_1\rangle = \lambda_2\langle\psi_2|\psi_1\rangle \quad (1.77)$$

Le membre de gauche de cette expression est identique au membre de gauche de la première équation de (1.76). En effectuant la différence :

$$0 = (\lambda_1 - \lambda_2)\langle\psi_2|\psi_1\rangle, \quad \lambda_1 \neq \lambda_2 \quad \Rightarrow \quad \langle\psi_2|\psi_1\rangle = 0 \quad (1.78)$$

Dans le cas où λ_n est g_n fois dégénérée, on utilisera la notation

$$\hat{A}|\psi_n^i\rangle = \lambda_n|\psi_n^i\rangle \quad \lambda_n \rightarrow i = 1, 2, \dots, g_n \quad (1.79)$$

Ceci va nous amener à la décomposition spectrale des opérateurs ; il est toujours possible de les représenter dans une base. Une base particulièrement intéressante est celle composée des vecteurs propres de l'observable qui nous intéresse.

Décomposition spectrale de A

Comme introduit en fin de section précédente, deux indices sont utilisés : un pour désigner la valeur propre et l'autre pour la dégénérescence.

$$\hat{A} |\psi_n^i\rangle = \lambda_n |\psi_n^i\rangle \quad \lambda_n \rightarrow i = 1, 2, \dots, g_n \quad (1.80)$$

La relation d'orthonormalité est toujours d'application

$$\langle \psi_n^i | \psi_{n'}^{i'} \rangle = \delta_{n,n'} \delta_{i,i'} \quad (1.81)$$

Notons que l'algorithme de Gram-Schmidt permet de toujours pouvoir trouver une base orthonormée au sein d'un sous-espace dégénéré.

Rappelons-nous que la relation de fermeture nous indique que si on somme les projecteurs sur tous les vecteurs de la base, on retrouvera l'identité. Dans notre cas, la relation de fermeture s'énonce (pour toute base, il est possible d'écrire une relation équivalente)

$$\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| = \hat{\mathbb{1}} \quad (1.82)$$

THÉORÈME DE DÉCOMPOSITION SPECTRALE

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \hat{A} \hat{\mathbb{1}} = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} \hat{A} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| \\ &\quad \text{Somme de proj.} = \text{proj.} \\ \hat{A} &= \sum_n \lambda_n \underbrace{\sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i|}_{\hat{P}_n} \\ \hat{A} &= \sum_n \lambda_n \hat{P}_n \end{aligned} \quad (1.83)$$

où \hat{P}_n est le projecteur sur le sous-espace propre de rang g_n associé à n . Montrons que les \hat{P}_n sont des projecteurs orthogonaux

$$\begin{aligned} \hat{P}_n |\psi_{n'}^{i'}\rangle &= \sum_n \sum_i |\psi_n^i\rangle \underbrace{\langle \psi_n^i | \psi_{n'}^{i'} \rangle}_{\delta_{nn'} \delta_{ii'}} = \delta_{nn'} |\psi_{n'}^{i'}\rangle \\ \hat{P}_n \hat{P}_{n'} &= \sum_{i'} \hat{P}_n |\psi_{n'}^{i'}\rangle \langle \psi_{n'}^{i'}| = \delta_{nn'} \sum_{i'} |\psi_{n'}^{i'}\rangle \langle \psi_{n'}^{i'}| = \delta_{nn'} \hat{P}_{n'} \\ &\rightarrow \hat{P}_n \hat{P}_{n'} = \delta_{nn'} \hat{P}_{n'} \end{aligned} \quad (1.84)$$

OBSERVABLE À SPECTRE CONTINU

Considérons un triplet d'opérateur⁶

$$\hat{\vec{r}} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}), \quad \hat{\vec{r}} |\vec{r}\rangle = \vec{r} |\vec{r}\rangle \quad (1.85)$$

Effectuons la décomposition spectrale de $\hat{\vec{r}}$

$$\hat{\vec{r}} = \int d\vec{r} \vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \quad (1.86)$$

Ceci est l'intégrale d'un opérateur, donnant lieu à un opérateur (en réalité trois, car il s'agit d'un triplet d'opérateur). La décomposition spectrale peut s'écrire comme ceci.

A la place de l'opérateur $\hat{\vec{r}}$, considérons l'opérateur $\hat{\mathbb{1}}$: comme il n'a que une seule valeur propre, nous retrouvons

$$\hat{\mathbb{1}} = \int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \quad (1.87)$$

6. Deuxième relation montre la valeur propre. L'intérieur du ket fait référence à la valeur propre associée.

Ceci montre que le relation de fermeture n'est rien d'autre que la décomposition spectrale d'un opérateur particulier.

La base impulsion est liée à la décomposition en valeur propre de l'opérateur impulsion (triplet d'opérateur) :

$$\hat{\vec{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z), \quad \hat{\vec{p}}|\vec{p}\rangle = \vec{p}|\vec{p}\rangle \quad (1.88)$$

Connaître exactement l'impulsion implique une position étalée sur l'infini d'énergie infinie, ce n'est pas physique.⁷ Il est possible d'effectuer la décomposition spectrale

$$\hat{\vec{p}} = \int d\vec{p} \vec{p} |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| \quad (1.89)$$

La fonction d'onde peut elle aussi s'exprimer dans la base impulsion

$$\langle \vec{p} | \psi \rangle \quad (1.90)$$

En réalité, les bases position et impulsion sont liées par une transformée de Fourier et il est possible d'effectuer le changement de base grâce à $\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle$ mais ceci fera l'objet d'un autre chapitre du cours.

Afin d'introduire la notion d'*ECOC*, rappelons la décomposition spectrale

$$\hat{A}|\psi'_n\rangle = a_n |\psi'_n\rangle \quad i = 1, \dots, g_n \quad \rightarrow \quad \hat{A} = \sum_n a_n \hat{P}_n \quad \text{où} \quad \hat{P}_n = \sum_i |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| \quad (1.91)$$

On peut montrer que *lorsque les observables d'un ensemble commutent deux à deux, il existe au moins une base de vecteurs propres communs à ces observables.*

$$\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots\} \quad \rightarrow \quad \{n_a, n_b, n_c, \dots\} \quad (1.92)$$

où n_a est le nombre quantique associé à \hat{A} , etc. Cette base de vecteurs propres communs constituera une base privilégiée pour l'étude de problèmes faisant intervenir cet ensemble d'observables. A priori, dans ces conditions, la base obtenue ne sera pas forcément unique. On parle ainsi d'*ECOC* (ensemble **complet** d'observables qui commutent deux à deux) : si la valeur propre de chacune des observable est fixée, il existe un unique état de la base.

Par exemple, si on étudie la dépendance angulaire

$$\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\} \rightarrow |l, m\rangle \quad (1.93)$$

Ces deux opérateurs commutent. On retrouve par ailleurs le nombre quantique orbital ainsi que le nombre quantique magnétique. Pour une particule dans un potentiel central

$$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\} \rightarrow |n_r, l, m\rangle \quad (1.94)$$

où n_r est le nombre quantique radial associé à \hat{H} .

7. Phrase bizarre... En plus, on n'a pas encore parlé de l'incertitude à ce stade-ci du cours...

Chapitre 2

Principes fondamentaux de la mécanique quantique

Nous allons ici redéfinir les principes de la mécanique quantique en nous basant sur le formalisme de Dirac plutôt que celui de fonction d'onde. Pour décrire les systèmes quantiques, nous nous attarderons sur trois points : l'*état* du système, les *mesures* que nous pouvons faire dessus et l'*évolution* temporelle du système. Nous avons vu au début du premier chapitre que la façon de définir une mesure était quelque peu particulière. Nous allons ici nous baser sur l'interprétation de COPENHAGEN (Niels Bohr) mais il faut savoir qu'il y en existe d'autre (BOHM (interprétation de l'onde pilote), interprétation des MONDES MULTIPLES, ...).

Cette interprétation pose des problèmes d'interprétation mais est bonne d'un point de vue pragmatique (les résultats expérimentaux correspondent très bien avec la théorie). Dès lors, si l'on n'essaye pas d'interpréter la chose, tout fonctionne très bien.

Dans ce cours nous allons nous limiter aux *états purs* : idéalisation de la description s'il n'y a aucun bruit. Il existe évidemment des *états mixtes* (voir cours MA1) qui tiennent compte du bruit.

2.1 1er principe : État d'un système

2.1.1 Premier principe

Un état sera défini par un ket $|\psi(t)\rangle \in \mathcal{E}_H$. Cet état doit être normé ($\|\psi(t)\|^2 = 1, \forall t$). Ceci a pour conséquence immédiate le principe de superposition, toute combi d'état étant un état possible

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle, \quad \sum_i |c_i|^2 = 1 \quad (2.1)$$

En effet, ceci est nécessaire pour la normalisation de la fonction d'onde

$$\begin{aligned} \|\psi\|^2 &= \sum_{ij} c_j^* c_i \overbrace{\langle \psi_j | \psi_i \rangle}^{\delta_{ij}} \\ &= \sum_i |c_i|^2 \\ &= 1 \end{aligned} \quad (2.2)$$

L'état d'un système est déterminé à une indétermination de phase près : on définit la phase globale

$$e^{i\delta} |\psi\rangle \quad (2.3)$$

Cet état sera totalement indistinguable de l'état $|\psi\rangle$. Cette phase globale disparaît d'ailleurs dans le traitement plus général des états mixtes. Cette phase globale n'a pas d'interprétation physique. Par contre une phase locale pondérant les différents états d'une superposition est pourvue de sens physique (cf interférences)

$$\sum_j c_j e^{i\delta_j} |\psi_j\rangle \neq \sum_j c_j |\psi_j\rangle \quad (2.4)$$

Avant de s'attaquer à un problème, il faut s'intéresser au nombre de degrés de liberté du système.

$$\text{Degré de liberté} \rightsquigarrow \mathcal{H} \quad (2.5)$$

où \mathcal{H} est l'espace de Hilbert. A chaque degré de liberté, on confond un espace de Hilbert donnant lieu à des produits tensoriels d'espace de Hilbert.

2.1.2 Structure de l'espace de Hilbert

Prenons l'exemple d'une particule dans un potentiel à une dimension. En terme de fonction d'onde (qui se traduit aisément en notation de Dirac)

$$\psi(x) = \sum c_n \phi_n(x) \rightarrow |\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle \quad (2.6)$$

En étudiant les fonctions propres de l'Hamiltonien on peut écrire la fonction d'onde sous la forme (2.6).

A deux dimensions

$$\psi(x, y) = \sum_{n,m} c_{n,m} \phi_n(x) \phi_m(y) \rightarrow |\psi\rangle = \sum_{n,m} c_{n,m} \underbrace{|\phi_n\rangle \otimes |\phi_m\rangle}_{(*)} \quad (2.7)$$

où $(*)$ est un produit tensoriel entre deux ket. Il en résultera un autre ket, mais appartenant à un espace de Hilbert plus grand créé par le produit tensoriel des deux autres espaces de Hilbert (ceci est équivalent à $|\phi_n \otimes \phi_m\rangle$). Plus généralement, on peut également exprimer une base : cela pourrait être n'importe quel fonction de la base multipliée par une autre. Ce produit forme une base des fonctions d'ondes à deux dimension.

Arrêtons avec ces exemples et considérons deux ket de deux espaces de Hilbert

$$\left. \begin{array}{l} |u\rangle \in \mathcal{E}_H \\ |v\rangle \in \mathcal{F}_H \end{array} \right\} \rightarrow |u\rangle \otimes |v\rangle \in \mathcal{G}_H \equiv \mathcal{E}_H \otimes \mathcal{F}_H \quad (2.8)$$

où \otimes désigne le produit tensoriel. De façon encore plus générale :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Si } |e_n\rangle \text{ forme une base de } \mathcal{E}_H \\ \text{Si } |f_n\rangle \text{ forme une base de } \mathcal{F}_H \end{array} \right\} \Rightarrow \{|e_n\rangle \otimes |f_n\rangle\} \text{ forme une base de l'espace de Hilbert de produit } \mathcal{E}_H \otimes \mathcal{F}_H \quad (2.9)$$

On peut ainsi écrire tout $|\psi\rangle$

$$|\psi\rangle = \sum_{n,m} |e_n\rangle \otimes |f_m\rangle \quad (2.10)$$

Il en découle une série de propriétés. Par exemple

$$\dim(\mathcal{E}_F \otimes \mathcal{F}_H) = \dim(\mathcal{E}_F) \cdot \dim(\mathcal{F}_H) \quad (2.11)$$

Le produit sera simplement le produit scalaire espace par espace¹ Même si cet état est parfaitement possible, certains états ne peuvent **jamais** s'écrire sous cette forme là. C'est le principe d'*intrication quantique* : l'état quantique ne peut pas se voir comme un produit tensoriel c'est-à-dire une situation où on ne peut pas décrire les deux particules de façon séparées. Il faudrait les décrire simultanément et l'on n'arriverait donc jamais à écrire ψ sous cette forme.

Petite note supplémentaire : on peut considérer cet exemple de produit tensoriel dans le cas d'un système à deux degrés de liberté discrets.

$$\begin{aligned} |u\rangle &= \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} \\ |v\rangle &= \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad |u\rangle \otimes |v\rangle = \begin{pmatrix} u_1 v_1 \\ u_1 v_2 \\ u_1 v_3 \\ u_2 v_1 \\ u_2 v_2 \\ u_2 v_3 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Le produit tensoriel donne bien lieu à toutes les combinaisons possibles.

2.2 2e principe : Mesure

2.2.1 Observable

A toute grandeur physique mesurable A on peut associer \hat{A} un opérateur linéaire hermitien qui agit dans \mathcal{E}_H . Ceci ne dit rien sur cet opérateur, mais les règles de correspondances permettent de passer d'un opérateur classique à un opérateur quantique. Tout ce qui existe en classique existe en quantique, l'inverse n'est pas vrai (ex : spin).

2.2.2 Principe de quantification

Les seuls résultats de la mesure de l'observable \hat{A} sont les valeurs propres a_n de l'observable. Ceci est tout aussi vrai pour les systèmes liés (boîte bien quantifiée) que pour les non liés (cas plus classique ou continuum d'état, tout est observable).

2.2.3 Principe de décomposition spectrale

La probabilité d'obtenir un résultat a_n est donné par l'élément de matrice diagonale de l'opérateur projection associé

$$\mathbb{P}(a_n) = \langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle \quad (2.13)$$

avec, pour rappel

$$\hat{A} |\psi_n^i\rangle = a_n |\psi_n^i\rangle, \quad \hat{P}_n = \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| \quad (2.14)$$

De façon équivalente, en substituant \hat{P}_n , on obtient

$$\mathbb{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} \left| \langle \psi_n^i | \psi \rangle \right|^2 \quad (2.15)$$

1. J'ai l'impression qu'il manque quelque chose ici...

Si $g_n = 1$, on retombe sur la **règle de Born**

$$\mathbb{P}(a_n) = |\langle \psi_n | \psi \rangle|^2 \quad (2.16)$$

Mais que se passe-t-il directement après la mesure ?

2.2.4 Réduction du paquet d'onde

Juste après la mesure, le système dans un nouvel état $|\psi'\rangle$ (qu'il faut normaliser) :

$$\begin{aligned} |\psi'\rangle &= \frac{|\psi_n\rangle}{\| \psi_n \|} \quad \text{où (*) } |\psi_n\rangle = \hat{P}_n |\psi\rangle \\ &= \frac{|\psi_n\rangle}{\sqrt{\langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle}} = \frac{|\psi_n\rangle}{\sqrt{\mathbb{P}(a_n)}} \end{aligned} \quad (2.17)$$

car \hat{P}_n est hermitien et idempotent.

Petite remarque sur (*) : il s'agit de la projection du vecteur d'état sur l'espace propre associé à la valeur propre mesurée. A cause de la projection, l'état initial a évolué vers un état propre correspondant à la mesure effectuée et on voit qu'il n'est plus possible d'obtenir un état correspondant à une autre valeur propre (alors que c'était possible au départ). Cette modification de l'état par une simple mesure porte le nom de *réduction du paquet d'onde*.

Compte-tenu de ceci, on peut ré-écrire la probabilité²

$$\mathbb{P}(a_n) = \| \psi_n \|^2 \quad (2.18)$$

Au niveau de l'interprétation : comment interpréter ces probabilités qui apparaissent ? Il s'agit d'un problème toujours non résolu : les probabilités observées sont liées à la connaissance du système, mais s'agit-il d'un simple artifice de calcul (la fonction d'onde est objet de type théorie des probabilités) ou faut-il comprendre la fonction d'onde comme un objet physique existant, comme une onde EM ?

2.2.5 Reproductibilité de la mesure

La limite de la fréquence d'apparition de a_n pour un grand nombre d'expériences n'est rien d'autre que $\mathbb{P}(a_n)$. Pour une mesure particulière la mécanique quantique ne donne pas précisément la valeur observée mais juste la "chance" de pouvoir l'observer. C'est la raison pour laquelle notamment Einstein disait que la mécanique quantique était incomplète : les probabilités ne feraient que cacher un mécanisme sous-jacent selon lui. Aujourd'hui, nous savons que ceci n'est pas correct : il n'existe pas de variable cachée dont on ne connaît pas la mécanique (démontrable expérimentalement) : ces propriétés sont intrinsèques à cette théorie.³

Remarquons que la probabilité correspond bien aux trois axiomes des probabilités

1.

$$\sum_n \mathbb{P}(a_n) = \sum_n \langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle = \langle \psi | \overbrace{\sum_n \hat{P}_n}^1 | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (2.19)$$

2. Par identification avec la première égalité, $\| \psi_n \| = \sqrt{\mathbb{P}(a_n)}$.

3. Ces considérations sortent du cadre de ce cours.

2.

$$\mathbb{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} \underbrace{|\langle \psi_n^i | \psi_n \rangle|^2}_{\geq 0} \geq 0 \quad (2.20)$$

3.

$$\mathbb{P}(a_n) \leq 1 \text{ par propriété de l'opérateur projecteur (valeurs propres : } 0,1.) \quad (2.21)$$

⁴ Que se passe-t-il si l'on mesure immédiatement après la première mesure, la même observable (\longrightarrow signifie l'application de \hat{A}) ? Pour que cette théorie ait un sens, il faut que si on mesure une quantité sur le système, on mesure nécessairement la même valeur immédiatement après.

$$\begin{aligned} |\psi\rangle \longrightarrow |\psi'\rangle &= \frac{|\psi_n\rangle}{\|\psi_n\|} \longrightarrow \mathbb{P}'(a_n) = \langle \psi' | \hat{P}_n | \psi' \rangle \\ &= \frac{1}{\|\psi_n\|^2} \langle \psi_n | \hat{P}_n | \psi_n \rangle \\ &= \frac{1}{\|\psi_n\|^2} \langle \psi_n | \psi_n \rangle = \frac{1}{\|\psi_n\|^2} \|\psi_n\|^2 = 1 \end{aligned} \quad (2.22)$$

car l'opérateur projecteur est idempotent. Si l'on effectue deux fois la même mesure, on est ainsi certain de retrouver la même valeur si on effectue la seconde mesure immédiatement après la première.⁵

2.2.6 Valeur moyenne de l'observable \hat{A}

On définit la valeur moyenne de l'observable \hat{A} par

$$\begin{aligned} \langle a \rangle = \sum_n a_n \mathbb{P}(a_n) &= \sum_n a_n \langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle = \langle \psi | \left(\sum_n a_n \hat{P}_n \right) | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \hat{A} \rangle_\psi \equiv \langle \hat{A} \rangle \end{aligned} \quad (2.23)$$

où on a utilisé la décomposition spectrale $\sum_n a_n \hat{P}_n = \sum_n a_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = \hat{A}$.⁶

Ceci désigne une valeur moyenne, c'est la somme des éléments de matrice diagonaux de l'observable \hat{A} .

Définissons la variance :

$$\begin{aligned} \langle a \rangle &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle, & \langle a^2 \rangle &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle, & \Delta a^2 &= \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2 \\ & & & & &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2 \end{aligned} \quad (2.24)$$

Comme nous avons

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad \text{et} \quad \hat{A} |\psi_n\rangle = a_n |\psi_n\rangle \quad (2.25)$$

On peut écrire

$$\begin{aligned} \langle a \rangle &= \left(\sum_{n'} c_{n'}^* \langle \psi_{n'} | \right) \hat{A} \left(\sum_n c_n |\psi_n\rangle \right) = \sum_{n,n'} c_{n'}^* c_n a_n \delta_{n,n'} = \sum_n |c_n|^2 a_n \\ \langle a^2 \rangle &= \left(\sum_{n'} c_{n'}^* \langle \psi_{n'} | \right) \hat{A} \left(\sum_n c_n |\psi_n\rangle \right) = \sum_{n,n'} c_{n'}^* c_n a_n^2 \delta_{n,n'} = \sum_n |c_n|^2 a_n^2 \end{aligned} \quad (2.26)$$

où $|c_n|^2 = p_n$ par la règle de Born.⁷ En utilisant ces expressions, on peut ré-écrire la variance

$$\Delta a^2 = \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2 = \sum_n |c_n|^2 a_n^2 - \left(\sum_n |c_n|^2 a_n \right)^2 \quad (2.27)$$

4. A-t-on vu cette propriété des projecteurs ???

5. Le "immédiatement" signifie qu'on ne laisse pas le temps au système d'évoluer ?

6. Il y a moyen de faire une référence à l'endroit où on l'a définie ?

7. Il y a moyen de mettre un lien de nouveau ?

Inspectons le cas où la variance est nulle :

$$\Delta a^2 = 0 \Leftrightarrow |c_n|^2 = \delta_{n,m} \Leftrightarrow |\psi\rangle = |\psi_m\rangle \quad (2.28)$$

Ceci signifie que $|c_n|^2$ vaudra 1 en un point m et 0 sinon. La seule manière d'être sûrs de notre mesure (variance nulle) est donc d'avoir un état propre. Lors d'une seconde mesure immédiate, la variance doit forcément être nulle : ceci montre que seules les valeurs propres peuvent être observées et qu'il faut que juste après la mesure, on ait l'état propre de la grandeur mesurée.

De façon générale, si on prend toujours pour acquis que la valeur moyenne d'une quantité physique est donné par l'élément de matrice diagonal de l'opérateur en question :

$$\langle a^m \rangle = \langle \psi | \hat{A}^m | \psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n^m \quad \forall m \quad (2.29)$$

On reconnaît l'expression du moment d'ordre m d'une distribution de probabilité classique. Puisque c'est faisable pour tous les moments d'ordre entier, on a caractérisé la distribution

$$\mathbb{P}(a_n) = p_n = |c_n|^2 \quad (2.30)$$

La probabilité est donnée par le module carré du coefficient, tout ça en faisant une seule hypothèse.

2.2.7 Relation d'incertitude de Heisenberg

Que se passe-t-il dans le cas de plusieurs observables ? Initialement, considérons un ket $|\psi\rangle$ ainsi que deux observables qui à priori ne commutent pas

$$\begin{aligned} \hat{A} &\rightarrow \hat{A}' & \langle a \rangle &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \\ \hat{B} &\rightarrow \hat{B}' & \Delta a^2 &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2 \end{aligned} \quad (2.31)$$

où $\hat{A}' = \hat{A} - \langle a \rangle \leftrightarrow \langle a' \rangle = 0$. Remarquons

$$\begin{aligned} (\Delta a')^2 &= \langle \psi | (\hat{A} - \langle a \rangle) (\hat{A} - \langle a \rangle) | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle a \rangle \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle - \langle a \rangle \underbrace{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}_{\langle a \rangle} + \langle a \rangle^2 \langle \psi | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle a \rangle^2 = \Delta a^2 \end{aligned} \quad (2.32)$$

Ceci montre que la variance de \hat{A}' correspond à celle de \hat{A} (la variance reste inchangée pour une translation). Le même résultat peut être obtenu pour \hat{B}' .

Nous allons maintenant préparer un grand nombre de systèmes. Sur une partie de ceux-ci, observons \hat{A} ou \hat{A}' et sur l'autre \hat{B} ou \hat{B}' afin d'en déduire les variances. L'objectif est de montrer que ces deux variances sont liées et finalement, qu'elles ne peuvent être petites simultanément. Passons par une astuce mathématiques en définissant un opérateur linéaire mais pas forcément hermitien :

$$\hat{C} \equiv \hat{A}' + i\lambda\hat{B}', \quad \hat{C}^\dagger \equiv \hat{A}' - i\lambda\hat{B}' \quad \lambda \in \mathbb{R} \quad (2.33)$$

Omettons ici les $\hat{}$ afin d'éviter trop de lourdeur. Nous avons

$$\begin{aligned} \|C|\psi\rangle\|^2 &= \langle \psi | C^\dagger C | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | (A' - i\lambda B') (A' + i\lambda B') | \psi \rangle \\ &= \underbrace{\langle \psi | A'^2 | \psi \rangle}_{\Delta a^2} + \underbrace{i\lambda \langle \psi | A' B' | \psi \rangle - i\lambda \langle \psi | B' A' | \psi \rangle}_{\lambda \langle \psi | i[A', B'] | \psi \rangle} + \underbrace{\lambda^2 \langle \psi | B'^2 | \psi \rangle}_{\Delta b^2} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Nous pouvons montrer que le commutateur de deux opérateurs hermitien est lui-même hermitien lorsqu'il est multiplié par i :

$$\begin{aligned}\hat{D} = i[A', B'] &\rightarrow \hat{D}^\dagger = -i(A'B' - B'A')^\dagger \\ &= -i(B'^\dagger A'^\dagger - A'^\dagger B'^\dagger) = i[A', B']\end{aligned}\quad (2.35)$$

Comme la norme est définie positive

$$\Delta b^2 \lambda^2 + \langle \psi | D | \psi \rangle \lambda + \Delta a^2 \geq 0 \quad (2.36)$$

En voyant une fonction en λ dans l'expression précédente et en exprimant le fait que le discriminant ne peut pas être strictement positif

$$|\langle \psi | D | \psi \rangle|^2 - 4\Delta a^2 \Delta b^2 \leq 0 \quad (2.37)$$

Dès lors

$$\begin{aligned}\Delta a^2 \Delta b^2 &\geq \frac{1}{4} |\langle \psi | i[A', B'] | \psi \rangle|^2 \\ &\geq \frac{1}{4} |\langle \psi | [A', B'] | \psi \rangle|^2\end{aligned}\quad (2.38)$$

Or, on peut trivialement montrer que $[A', B'] = [A - \langle a \rangle, B - \langle b \rangle] = [A, B]$. On en tire la **relation d'incertitude de Robertson** (Heisenberg généralisée)

$$\Delta a \Delta b \geq \frac{1}{2} |\langle \psi | [A, B] | \psi \rangle| \quad (2.39)$$

Ceci donnera un nombre strictement positif, les deux ne peuvent donc pas être très petits. On retrouve facilement la relation d'incertitude de Heisenberg :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{x} \\ \hat{p} \end{array} \right. \quad [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \quad \rightarrow \quad \Delta \hat{x} \Delta \hat{p} \geq \frac{1}{2} |\langle \psi | i\hbar | \psi \rangle| \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.40)$$

2.3 Évolution temporelle

Considérons l'équation de Schrödinger où cette fois-ci $|\psi\rangle$ est fonction du temps

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (2.41)$$

où \hat{H} est l'observateur énergie totale. Cette équation est une ED du premier ordre, contrairement au cas classique où l'équation serait d'ordre 2 ($f = m\ddot{x}$). Dès lors, le *chaos classique* n'a pas d'analogue directe en mécanique quantique⁸, on ne retrouve pas la sensibilité aux conditions initiales celles-ci n'apparaissant plus dans l'équation de Schrödinger.⁹

Dans une telle équation, l'observable énergie totale peut parfaitement dépendre du temps : on décrira de cette façon un système qui n'est pas isolé.

Deux types de systèmes seront vus :

1. **Isolé** $\Leftrightarrow \hat{H}$ est **indépendant** du temps.
2. **Non isolé** $\Leftrightarrow \hat{H}$ dépend du temps.

8. Cela vient du fait qu'une ED du second ordre nécessite une condition initiale de plus qu'une ED du premier ordre.

9. Il existe des théories qui s'intéressent au "chaos quantique", mais cela dépasse le cadre du cours.

La variation explicite en le temps de \hat{H} nous informe sur le fait que la particule dépend du temps à travers son interaction dans le champ, ce qui n'est clairement pas le cas d'un système isolé.

On peut remarquer que la norme est conservée : en un certain temps celle-ci doit être normé (il faut que, pour les mesures, ça soit normalisé). La conservation de la norme est une conséquence immédiate de l'équation de Schrödinger (2.41) et du fait que \hat{H} est hermitien (étant observable). Considérons (2.41) ainsi que son conjugué¹⁰ :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle &= \hat{H} |\psi(t)\rangle \Rightarrow i\hbar \langle\psi| \left(\frac{d}{dt} |\psi\rangle \right) = \langle\psi| \hat{H} |\psi\rangle \\ -i\hbar \frac{d}{dt} \langle\psi(t)| &= \langle\psi| \hat{H}^\dagger = \langle\psi| \hat{H} \Rightarrow -i\hbar \left(\frac{d}{dt} \langle\psi| \right) |\psi\rangle = \langle\psi| \hat{H} |\psi\rangle \end{aligned} \quad (2.42)$$

Les éléments de matrices étant identiques, effectuons la différence

$$\langle\psi| \left(\frac{d}{dt} |\psi\rangle \right) + \left(\frac{d}{dt} \langle\psi| \right) |\psi\rangle = 0 \quad (2.43)$$

Il s'agit la de l'expression de la dérivée d'une fonction composée. Dès lors

$$\frac{d}{dt} \langle\psi|\psi\rangle = 0 \quad (2.44)$$

On voit donc que la norme de $|\psi\rangle$ n'évolue pas dans le temps. On prendra alors comme condition initiale $\langle\psi(0)|\psi(0)\rangle = 1$.

Prenons le cas particulier d'un système isolé (\hat{H} indépendant de t). Nous obtenons une équation aux valeurs propres :

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (2.45)$$

où les ψ_n forment une base. Il est alors possible d'écrire un vecteur à tout instant comme une combinaison des vecteurs de base

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle \quad (2.46)$$

où $c_n(t)$ représente les amplitudes de probabilité¹¹, mais que valent-elles ? Il est possible de les déterminer avec des conditions initiales

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad \text{où } c_n = \langle\psi_n|\psi(0)\rangle \quad (2.47)$$

Les c_n ne sont que la projection de l'état initial sur la base ψ_n . En injectant ce résultat dans l'équation de Schrödinger, on peut déduire la valeur de ces coefficients

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left(\sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle \right) = \hat{H} \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle \quad (2.48)$$

Ici l'expression va bien se simplifier, la base ne dépendant pas du temps

$$i\hbar \sum_n \frac{d}{dt} c_n(t) |\psi_n\rangle = \sum_n c_n(t) E_n |\psi_n\rangle \quad (2.49)$$

10. Rappel : pour conjuguer, on permute l'ordre, change les kets en bras et on conjugue.

11. Notons que bien que l'hamiltonien soit indépendant du temps car il s'agit d'un système isolé, il n'y a aucune raison pour que ces amplitudes de probabilité ne dépendent pas du temps !

Puisque les vecteurs de base sont orthogonaux, il faut que les coefficients des deux membres correspondant aux mêmes vecteurs soient égaux. Selon le nombre de valeurs propres, on pourra extraire de cette relation le même nombre d'équations pour déterminer les amplitudes de probabilité. On obtient donc une équation différentielle sur les coefficients :

$$\begin{aligned}
\forall n : \quad i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) &= c_n(t) E_n \\
\Leftrightarrow \quad \frac{d}{c_n} c_n &= \frac{E_n}{i\hbar} dt \\
\Leftrightarrow \quad \log c_n &= \frac{E_n t}{i\hbar} + \log c_n(0) \\
\Leftrightarrow \quad c_n(t) &= c_n e^{\frac{E_n t}{i\hbar}}
\end{aligned} \tag{2.50}$$

En remplaçant dans l'équation initiale, on trouve

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\psi_n\rangle \tag{2.51}$$

On remarque que toute la dépendance temporelle se trouve dans l'exponentielle complexe et que les vecteurs de base sont fixes. Il suffit donc de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui consiste à diagonaliser l'opérateur hamiltonien. En intégrant on peut le trouver pour tout temps : chaque phase va tourner dans le temps selon une vitesse (fréquence angulaire $\frac{E_n}{\hbar}$) proportionnelle à son énergie. Le zéro d'énergie n'a pas d'importance, seuls les termes d'interférences liés aux différences d'énergies peuvent jouer. Les états propres $|\psi_n\rangle$ sont les **états stationnaires**. La raison est que si on se trouve dans un état stationnaire il ne reste que un terme : il restera une phase mais celle-ci est non-relevante (la phase globale devant n'a pas de sens (pas observable en pratique), seule la différence est importante pour les interférences).

Pour résumer, tant que l'hamiltonien ne dépend pas du temps, on se ramène à une équation aux valeurs propres qui permet de trouver les états propres de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, qui sont les états stationnaires.

Dans ce cas, ce qui est agréable c'est que les équations différentielles sont découplées. L'évolution temporelle du coefficient c_n ne dépend que de lui et non, par exemple, de c_{n-1} .

Mais que dit cette équation sur l'évolution de la valeur moyenne ?

2.3.1 Théorème d'Ehrenfest

Ce théorème gouverne l'évolution temporelle liée à l'équation de Schrödinger de la valeur moyenne. Pour rappel

$$\langle a \rangle = \sum_n \mathbb{P}(a_n) \cdot a_n = \sum_n \langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle \cdot a_n = \langle \psi | \sum_n a_n \hat{P}_n | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \hat{A} \rangle \tag{2.52}$$

où nous avons utilisé la décomposition spectrale de \hat{A} . Effectuons la dérivée

$$\frac{d}{dt} \langle a \rangle = \underbrace{\left(\frac{d}{dt} \langle \psi | \right) \hat{A} | \psi \rangle}_{\frac{1}{-i\hbar} \langle \psi | \hat{H}} + \langle \psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi \rangle + \underbrace{\langle \psi | \hat{A} \left(\frac{d}{dt} | \psi \rangle \right)}_{\frac{1}{i\hbar} \hat{H} | \psi \rangle} \tag{2.53}$$

en utilisant l'équation de Schrödinger. On y voit apparaître la notion de commutateur

$$\frac{d}{dt} \langle a \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi \rangle \tag{2.54}$$

L'évolution de la valeur moyenne se divise en deux parties. Le deuxième terme existe quand l'observable dépend **explicitement** du temps¹²

Pour un observable qui ne dépend pas **explicitement**¹³ du temps nous obtenons une version réduite

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle a \rangle = \langle \psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle \quad (2.55)$$

La différence avec le cas classique est la présence d'un commutateur (qui joue le même rôle que le crochet de poisson en mécanique hamiltonienne).

Notons finalement que les observables intéressantes sont appelées "*constantes du mouvement*" et commutent avec l'hamiltonien.

2.3.2 Constante du mouvement (pour un système isolé)

L'opérateur \hat{A} est une constante du mouvement si et seulement si

$$[\hat{A}, \hat{H}] = 0 \quad \implies \quad \frac{d}{dt} \langle a \rangle = 0 \quad \forall \psi \quad (2.56)$$

Considérons deux cas particulier particulièrement simples :

1. Exemple 1

$$\hat{A} = \hat{\mathbb{1}} \quad \langle a \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbb{1}} | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = c^{te} \\ \frac{d}{dt} \langle \psi | \psi \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | [\hat{\mathbb{1}}, \hat{H}] | \psi \rangle = 0 \quad \forall \psi \quad (2.57)$$

2. Exemple 2

$$\hat{A} = \hat{H} \quad \langle a \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \equiv E \\ \frac{d}{dt} E = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \underbrace{[\hat{H}, \hat{H}]}_{=0} | \psi \rangle = 0 \quad \forall \psi \quad (2.58)$$

Toujours l'esprit folklorique, prenons le cas particulier d'un certain état qui est l'état stationnaire $|\psi_n\rangle$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle a \rangle = \langle \psi_n | \underbrace{[\hat{A}, \hat{H}]}_{\neq 0} | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{A} \hat{H} | \psi_n \rangle - \langle \psi_n | \hat{H} \hat{A} | \psi_n \rangle \\ = E_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle - E_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle = 0 \quad \forall \hat{A} \quad (2.59)$$

car $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$. On retrouve le fait qu'un état stationnaire ne varie pas. Lorsqu'un problème manifeste une invariance cela implique une certaine symétrie, et une commutation avec l'hamiltonien. Si invariant par translation, \hat{H} va commuter avec l'impulsion. Avec ce théorème, comme ils commutent, on peut dire que l'impulsion est une constante du mouvement. De façon plus générale, si l'on a une symétrie, le générateur de cette symétrie va commuter avec \hat{H} (comme dans le cas classique).

L'opérateur évolution permet d'écrire la solution (état du système à tout instant). Cette écriture formelle contient toute l'évolution temporelle.

12. Attention : $\hat{A} = \hat{x}$ ne dépend pas explicitement du temps. Par contre, si il interagit avec un champ, il dépendra du temps.

13. Encore une fois : on ne dit pas que ça ne dépend pas du temps, mais que l'observable ne dépend pas du temps de façon explicite

2.3.3 Opérateur d'évolution \hat{U}

Partons de la définition

$$|\psi(t)\rangle \equiv \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad \forall \psi(t_0) \rightarrow \forall \text{ C.I.} \quad (2.60)$$

Quelque soit la C.I., il existe un certain opérateur évolution qui, si appliqué à l'état initial, donne l'état à l'instant t . Au lieu d'écrire une ED sur un vecteur d'état, écrivons une ED sur un opérateur

$$i\hbar \frac{d}{dt} (\hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad \forall |\psi(t_0)\rangle \quad (2.61)$$

La dérivée ne portant que sur \hat{U} , on obtient alors l'ED

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad \text{C.I. : } \hat{U}(t_0, t_0) = \hat{\mathbb{1}} \quad (2.62)$$

La condition initiale est logique : l'opérateur ramené à l'instant zéro est l'opérateur identité. L'intégration de ceci donne l'opérateur recherché. On utilise la lettre U car il s'agit d'un opérateur unitaire.

Interprétation de l'opérateur d'évolution inverse

En utilisant la conservation de la norme aux cours du temps,

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle \begin{cases} = \langle \psi(t_0) | \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle \\ = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle \end{cases} \quad \forall t_0 \quad (2.63)$$

Comme ceci est valable $\forall t_0$, il doit forcément y avoir une égalité au niveau de l'opérateur : celui-ci est bien unitaire

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{\mathbb{1}} \quad (2.64)$$

On peut remarquer que

$$\hat{U}^{-1}(t, t_0) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \quad (2.65)$$

L'opérateur évolution inverse permet de "remonter dans le temps".

$$|\psi(t_2)\rangle \begin{cases} = U(t_2, t_1) |\psi(t_1)\rangle \\ = U(t_2, t_0) |\psi(t_0)\rangle \end{cases} = \hat{U}(t_2, t_1) \hat{U}(t_1, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad \forall \psi(t_0) \quad (2.66)$$

Dès lors, pour la même raison que précédemment

$$\hat{U}(t_2, t_0) = \hat{U}(t_2, t_1) \hat{U}(t_1, t_0) \quad \forall t_0, t_1, t_2 \quad (2.67)$$

En prenant le cas particulier ou $t_2 = t_0$:

$$\hat{\mathbb{1}} = \hat{U}(t_0, t_0) = \underbrace{\hat{U}(t_0, t)}_{\hat{U}^{-1}(t, t_0)} U(t, t_0) \quad (2.68)$$

En en tire que

$$\hat{U}^{-1}(t, t_0) \begin{cases} = U^\dagger(t, t_0) \\ = U(t_0, t) \end{cases} \quad (2.69)$$

1. Système isolé

La résolution de l'équation (2.62) pour un hamiltonien indépendant du temps donne

$$\begin{aligned}\hat{U}(t, t_0) &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}\right) \\ &= \hat{\mathbb{1}} + \frac{1}{i\hbar}(t-t_0)\hat{H} + \frac{1}{2!}\frac{1}{(i\hbar)^2}(t-t_0)^2\hat{H}^2 + \dots\end{aligned}\quad (2.70)$$

où nous avons utilisé la définition de l'exponentielle d'un opérateur

$$e^{\hat{A}} \equiv \hat{\mathbb{1}} + \frac{1}{2!}\hat{A}^2 + \frac{1}{3!}\hat{A}^3 + \dots \quad (2.71)$$

Construction d'un opérateur unitaire

Montrons que l'on peut construire un opérateur unitaire à partir d'un opérateur hermitien. Définissons d'abord

$$\hat{U} \equiv e^{i\hat{H}} \quad (2.72)$$

où \hat{H} est un opérateur hermitien quelconque. Calculons le conjugué

$$\begin{aligned}\hat{U}^\dagger = (e^{i\hat{H}})^\dagger &= \left(1 + \frac{i}{1!}\hat{H} + \frac{(i)^2}{2!}\hat{H}^2 + \frac{(i)^3}{3!}\hat{H}^3 + \dots\right)^\dagger \\ &= 1 + \frac{-i}{1!}\hat{H}^\dagger + \frac{(-i)^2}{2!}\hat{H}^{\dagger 2} + \frac{(-i)^3}{3!}\hat{H}^{\dagger 3} + \dots \\ &= e^{-i\hat{H}^\dagger} = e^{-i\hat{H}}\end{aligned}\quad (2.73)$$

On peut directement en conclure que

$$\hat{U}\hat{U}^\dagger = e^{i\hat{H}}e^{-i\hat{H}} = e^0 = \hat{\mathbb{1}} \quad \rightarrow \quad \hat{U} \text{ est unitaire.} \quad (2.74)$$

On peut montrer que (2.70) est bien la bonne solution en dérivant et en remplaçant dans l'expression

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial\hat{U}}{\partial t} &= 0 + \hat{H} + \frac{1}{i\hbar}(t-t_0)\hat{H}^2 + \frac{1}{2(i\hbar)^3}(t-t_0)\hat{H}^3 + \dots \\ &= \hat{H}\left(1 + \frac{1}{i\hbar}(t-t_0)\hat{H} + \dots\right) = \hat{H}\hat{U}(t, t_0)\end{aligned}\quad (2.75)$$

Ce qui vérifie bien l'ED. Si on décompose dans la base propre, on peut retrouver ce résultat

$$\hat{U}(t, t_0) = \sum_n |\psi_n\rangle \langle\psi_n| e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)E_n} \quad (2.76)$$

Chacun tourne avec une certaine phase dont la fréquence angulaire est donnée par l'énergie. Ceci n'est qu'une traduction formelle de l'opérateur d'évolution.

On pourrait être tenté de vouloir écrire (2.70)

$$(2.70) \neq \exp\left[\frac{-i}{\hbar}\int_{t_0}^t \hat{H}(t) dt\right] \quad (2.77)$$

pour décrire les systèmes non-isolés, mais c'est faux.

2. Systèmes non-isolés

Ré-écrivons la sainte équation d'évolution, dans le cas d'un système non-isolé

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, 0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad (2.78)$$

Mise sous forme intégrale, on l'intègre formellement de t_0 à t :

$$i\hbar [\hat{U}(t, t_0) - \hat{U}(t_0, t_0)] = \int_{t_0}^t dt \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad (2.79)$$

Ou encore, pour obtenir l'équation intégrale suivante

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{\mathbb{1}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad (2.80)$$

La solution de cette équation intégrale peut se faire de façon récursive :

$$\begin{aligned} \hat{U}^{(0)} &= \hat{\mathbb{1}} \\ \hat{U}^{(1)} &= \hat{\mathbb{1}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt' \\ \hat{U}^{(2)} &= \hat{\mathbb{1}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \left\{ \hat{\mathbb{1}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t'} \hat{H}(t'') dt'' \right\} dt' \\ &= \underbrace{\hat{\mathbb{1}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt'}_{\hat{U}^{(1)}} + \underbrace{\frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt' \int_{t_0}^{t'} \hat{H}(t'') dt''}_{\text{corrections}} \end{aligned} \quad (2.81)$$

L'étude de la convergence de cette série ne sera pas faite ici. Signalons que souvent, les termes correctifs tendent rapidement vers zéro : on pourra se limiter au premiers termes et avoir tout de même une très bonne approximation. On remarque qu'on obtient une forme fort différente de (2.77).

2.3.4 Point de vue (ou image ou représentation) de Schrödinger vs. Heisenberg

Jusqu'ici nous avons considéré le point de vue de Schrödinger. Un autre point de vue très usité est celui de Heisenberg. Celui-ci possède l'avantage de pouvoir faire plus facilement des liens avec la mécanique classique. Heureusement, ces deux représentations sont équivalentes dans le sens qu'elles mènent aux mêmes prédictions.

$$\text{Schrödinger : } \begin{cases} |\psi(t)\rangle & \text{les états évoluent dans le temps} \\ \hat{A} & \text{les opérateurs n'évoluent pas dans le temps} \end{cases} \quad (2.82)$$

$$\text{Heisenberg : } \begin{cases} |\psi_H\rangle & \text{les états n'évoluent pas dans le temps} \\ \hat{A}_H(t) & \text{les opérateurs évoluent dans le temps} \end{cases} \quad (2.83)$$

La différence se trouve dans la manière de voir les ket, bra et opérateurs. Le ψ_H "devient" fixe et \hat{A}_H décrit la dépendance temporelle du système (comme la dépendance en le temps de la particule classique). Dans la représentation de Heisenberg, c'est donc l'opérateur qui dépend du temps, tout comme en mécanique classique. Etant donné que les prédictions de la mécanique quantique se font essentiellement par les éléments de matrice, on retrouve la correspondance entre les deux points de vue

$$\langle \phi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \langle \phi(t_0) | \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle = \langle \phi_H | \hat{A}_H(t) | \psi_H \rangle \quad (2.84)$$

à condition de poser $|\psi(t_0)\rangle = |\psi_H\rangle$, $|\phi(t_0)\rangle = |\phi_H\rangle$ et $\hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0) = \hat{A}_H(t)$.

Evolution temporelle d'une observable

Regardons maintenant comment évolue dans le temps l'observable \hat{A} , dans l'image d'Heisenberg

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt}\hat{A}_H(t) &= \frac{d}{dt}(\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}) \\
 &= \underbrace{\left(\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\hat{U}\right)^\dagger}_{\frac{-1}{i\hbar}\hat{U}^\dagger \hat{H}} \hat{A} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{A} \left(\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\hat{U}\right) \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \underbrace{\hat{U}^\dagger [\hat{A}, \hat{H}] \hat{U}}_{\text{Commut. Heis.}} + \hat{U}^\dagger \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \hat{U}
 \end{aligned} \tag{2.85}$$

où $i\hbar \frac{\partial \hat{U}}{\partial t} = \hat{H}\hat{U}$ est l'ED régissant l'opérateur évolution et où l'on voit apparaître un commutateur en représentation d'Heisenberg.

On trouve alors

$$\frac{d}{dt}\hat{A}_H(t) = \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}, \hat{H}]_H + \left(\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\right)_H \tag{2.86}$$

Ceci rappelle le théorème d'Ehrenfest qui concernait les valeurs moyennes d'opérateurs en image de Schrödinger.

Si \hat{A} ne dépend pas explicitement du temps (image de Schrödinger), le terme dérivatif s'annule pour obtenir

$$i\hbar \frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t} = [\hat{A}, \hat{H}]_H \tag{2.87}$$

Si en plus \hat{A} commute avec \hat{H} , on obtient une constante du mouvement : $\frac{d\hat{A}_H}{dt} = 0$.

On peut montrer que si il y a commutation dans l'image de Schrödinger, il y aura également commutation dans l'image d'Heisenberg :

$$\begin{aligned}
 [\hat{A}_H, \hat{B}_H] &= [\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}, \hat{U}^\dagger \hat{B} \hat{U}] = \hat{U}^\dagger \hat{A} \underbrace{\hat{U} \hat{U}^\dagger}_{\mathbb{1}} \hat{B} \hat{U} - \hat{U}^\dagger \hat{B} \underbrace{\hat{U} \hat{U}^\dagger}_{\mathbb{1}} \hat{A} \hat{U} \\
 &= \hat{U}^\dagger [\hat{A}, \hat{B}] \hat{U} = [\hat{A}, \hat{B}]_H
 \end{aligned} \tag{2.88}$$

En théorie des collisions il existe même une troisième image (l'image d'interaction) intéressante en pratique.

Lien avec la mécanique classique

En prenant le point de vue d'Heisenberg on peut facilement retrouver les équations de mouvements de la mécanique classique. C'est un des intérêts de jongler avec les points de vue. Considérons une particule coincée dans un puit de potentiel tel que $\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\vec{r}_H}{dt} &= \frac{1}{i\hbar}[\vec{r}, \hat{H}]_H \\
 &= \frac{1}{2mi\hbar}[\hat{r}, p^2]_H
 \end{aligned} \tag{2.89}$$

Notre commutateur comporte ici des vecteurs vecteurs d'opérateurs. Développons le pour un composante spatiale

$$[x, p^2] = [x, p_x^2 + p_y^2 + p_z^2] = p_x[x, p_x] + [x, p_x]p_x = 2i\hbar p_x \tag{2.90}$$

où nous avons utilisé le fait que deux opérateurs agissant sur deux espaces de Hilbert différents commutent (par exemple $[x, p_y] = 0$). En 3D, on obtient alors

$$\frac{d\vec{r}_H}{dt} = \frac{2i\hbar}{i\hbar 2m} \vec{p}_H = \frac{\vec{p}_H}{m} \quad (2.91)$$

On peut voir une analogie avec la quantité de mouvement classique

$$\vec{p}_H = m \frac{d}{dt} \vec{r}_H \quad (2.92)$$

Bien sûr ce n'est qu'une analogie, nous travaillons ici avec des opérateurs. Néanmoins, la forme est assez similaire. On peut faire de même pour l'opérateur impulsion. Écrivons celui-ci dans l'image d'Heisenberg

$$\frac{d}{dt} \vec{p}_H = \frac{1}{i\hbar} [\vec{p}, \hat{H}]_H = \frac{1}{i\hbar} [\vec{p}, V(\vec{r})]_H = -[\vec{\nabla}_r, V(\vec{r})]_H \quad (2.93)$$

Cette fois-ci, c'est le terme énergie cinétique qui tombe dans l'expression du commutateur car il commute avec l'opérateur impulsion. Considérons la première composante

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial x}, V(r) \right] f(r) &= \frac{\partial}{\partial x} (V(r)f(r)) - V(r) \frac{\partial}{\partial x} f(r) \\ &= \frac{\partial V(r)}{\partial x} f(r) + V(r) \frac{\partial f(r)}{\partial x} - V(r) \frac{\partial f(r)}{\partial x} \quad \forall f \end{aligned} \quad (2.94)$$

Dès lors

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}, V(r) \right] = \frac{\partial V(r)}{\partial x} \implies [\vec{\nabla}_r, V(\vec{r})] = \vec{\nabla}_r \cdot V(\vec{r}) \equiv \text{grad } V(\vec{r}) \quad (2.95)$$

On trouve alors

$$\frac{d}{dt} \vec{p}_H = -\vec{\nabla}_r V(\vec{r}_H) \quad (2.96)$$

Par analogie, comme précédemment : $\frac{d}{dt} \vec{p}_H = m \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_H = -\text{grad } V(\vec{r}_H)$.

2.3.5 Relation d'incertitude temps-Énergie

Il s'agit d'une autre relation d'incertitude, un peu spéciale car le temps n'est pas une observable. Or, la relation d'incertitude liait les variances des écarts types de deux observables ce qui n'est pas le cas ici : le principe de Robertson ne peut s'y appliquer. On peut néanmoins arriver à une forme proche. La relation d'incertitude de Robertson disait que

$$\Delta A_\psi \Delta B_\psi \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle_\psi| \quad (2.97)$$

Considérons un système dans un certain état avec un hamiltonien \hat{H} qui ne dépend pas du temps, de même pour \hat{A} qui ne commute pas avec \hat{H} .

$$\begin{aligned} \bullet \text{ Ehrenfest } \quad \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_\psi &= \frac{1}{i\hbar} |\langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle| \\ \bullet \text{ Robertson } \quad \Delta A_\psi \Delta \hat{H}_\psi &\geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle| \end{aligned} \quad (2.98)$$

En mesurant $\Delta \hat{H}_\psi$, on n'obtiendra pas toujours la même énergie : nommons cette grandeur ΔE , la dispersion de l'énergie dans l'état ψ . En combinant ces deux relations

$$\Delta \hat{A} \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d}{dt} \langle A \rangle \right| \quad (2.99)$$

Pour le temps il est utile de définir un temps caractéristique en rapport avec l'observable \hat{A}

$$\tau_A \equiv \frac{\Delta \hat{A}}{\left| \frac{d}{dt} \langle A \rangle \right|} \quad (2.100)$$

Le dénominateur donne la vitesse de l'évolution de la valeur moyenne. Le numérateur est l'écart type, soit la dispersion de l'observable \hat{A} . La division donne le temps nécessaire pour que la valeur moyenne de \hat{A} bouge d'un écart type. *Le temps caractéristique est le temps pour que $\langle \hat{A} \rangle$ évolue de un écart-type.* On peut voir ceci comme une normalisation¹⁴. En substituant

$$\tau \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.101)$$

On se rend compte que l'observable \hat{A} ne joue plus aucun rôle, on peut noter τ à la place de τ_A , où même

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.102)$$

Le temps caractéristique du système regardé sur n'importe quel observable ne peut pas être infiniment petit. Pour un système, plus l'énergie est connue (écart type ΔE) plus le système va évoluer de façon lente. Le cas limite est l'état stationnaire : par définition, il s'agit d'un état propre de \hat{H} , d'où $\Delta E = 0$. Dans ce cas là, le temps caractéristique de l'évolution est infini, $\tau = \infty$. On peut directement faire un lien entre le temps de désintégration et l'énergie libérée.

14. Qu'est-ce que ça veut dire ???

Chapitre 3

Représentations position - impulsion

Commençons par rappeler quelques notions dans la base position

$$|\psi\rangle = \int d\vec{r} \psi(\vec{r}) |\vec{r}\rangle \quad (3.1)$$

où les coefficients de Fourier sont donnés par $\psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi \rangle$.

$$\langle \psi | \psi \rangle = \iint d\vec{r} d\vec{r}' \psi^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}) \underbrace{\langle \vec{r}' | \vec{r} \rangle}_{\delta(\vec{r}, \vec{r}')} = \int d\vec{r} |\psi(\vec{r})|^2 = 1 \quad (3.2)$$

Avec la décomposition spectrale $\hat{r} = \int d\vec{r} \vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|$, on peut écrire¹

$$\mathbb{P}(\vec{r}) = \underbrace{\langle \psi | \vec{r} \rangle}_{\psi^*(\vec{r})} \underbrace{\langle \vec{r} | \psi \rangle}_{\psi(\vec{r})} = |\psi(\vec{r})|^2, \quad \langle \hat{r} \rangle = \langle \psi | \hat{r} | \psi \rangle = \int d\vec{r} \vec{r} \underbrace{\langle \psi | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi \rangle}_{|\psi(\vec{r})|^2} \quad (3.3)$$

3.1 Opérateur impulsion

Pour motiver physiquement l'opérateur impulsion, repartons de la notion d'onde de de Broglie que l'on peut associer à une particule libre ayant une certaine vitesse.

3.1.1 Onde de De Broglie, paquets d'onde

Onde de De Broglie

Grâce à de Broglie, on associe une onde à toute particule en mouvement. Par analogie avec les concepts de l'électromagnétisme, décrivons cette onde au moyen d'exponentielles complexes.

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (3.4)$$

De Broglie pose les valeurs qu'il faut associer à \vec{k} et ω pour une particule ayant une certaine vitesse et énergie. Le point de départ est

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar} \quad (3.5)$$

Pour la fréquence, par analogie à l'optique²

$$\nu = \frac{E}{h}, \quad \omega = 2\pi\nu = \frac{E}{\hbar} \quad (3.6)$$

1. Si tu veux je peux détailler le raisonnement pour la valeur moyenne...
2. As-tu vérifié la chronologie ?

En substituant ces expressions dans l'expression de l'onde plane

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)} \quad \text{où } \psi_0 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \text{ pour la normalisation} \quad (3.7)$$

Cette solution étant écrite par analogie avec l'EM, il est possible d'écrire une équation d'onde que cette onde va vérifier. Regardons par exemple si l'on effectue

$$\begin{aligned} \bullet i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi &= i\hbar \psi_0 \frac{E}{i\hbar} e^{\dots} = E\psi(\vec{r}, t) \\ \bullet \Delta \psi(\vec{r}, t) &= \psi_0 \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{(-i\hbar)^2} e^{\dots} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (3.8)$$

On en tire pour une particule libre

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) = \frac{p^2}{2m} \psi(\vec{r}, t) = E\psi(\vec{r}, t) \quad (3.9)$$

On retrouve le classique

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) \quad (3.10)$$

Il s'agit d'une ED de type d'onde qui est bien vérifiée par l'onde plane construite ci-dessus. Cette ED correspond à une particule libre. Elle est linéaire : toute combinaison de solution est solution. Au lieu de prendre une onde de de Broglie monocinétique correspondant à une onde monochromatique, on peut considérer un paquet d'onde. Par exemple

$$\left. \begin{array}{l} p_1 \rightarrow \psi_1 \\ p_2 \rightarrow \psi_2 \end{array} \right\} \longrightarrow \alpha\psi_1 + \beta\psi_2 \quad (3.11)$$

Un paquet d'onde est une superposition continue de particules avec toute une gamme de vitesses possible. Il y correspondra une onde de de Broglie nommée *paquet d'ondes*.

Paquet d'ondes

En substituant le préfacteur ψ_0 , on obtient

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d\vec{p} \phi(\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)} \quad (3.12)$$

3.1.2 Dualité des bases position et impulsion (transformée de Fourier)

La même expression, en notation de Dirac :

$$|\psi\rangle = \int d\vec{p} \phi(\vec{p}) |\vec{p}\rangle \quad (3.13)$$

Il s'agit d'un mélange (avec un certain poids) de kets $|\vec{p}\rangle$. En refermant

$$\psi(\vec{r}, t) = \langle \vec{r} | \psi \rangle = \int d\vec{p} \phi(\vec{p}) \underbrace{\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle}_{(*)} \quad (3.14)$$

où $(*) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}$. Pour une raison d'élégance, intégrons le facteur de phase temporel dans un ket.

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d\vec{p} \underbrace{\phi(\vec{p}) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}}_{\phi(\vec{p}, t)} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p} \cdot \vec{r}} \quad (3.15)$$

Attention : ce n'est plus le même $|\vec{p}\rangle$ qu'à la précédente expression, la définition à ici changée afin de pouvoir écrire

$$|\psi\rangle = \int d\vec{p} \phi(\vec{p}, t) |\vec{p}\rangle \quad (3.16)$$

En refermant

$$\psi(\vec{r}, t) = \langle \vec{r} | \psi \rangle = \int d\vec{p} \phi(\vec{p}, t) \underbrace{\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle}_{(**)} \quad (3.17)$$

où $(**) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}$ est le **noyau de la transformée de Fourier**.

Résumons

$$|\psi\rangle \begin{cases} = \int d\vec{r} \psi(\vec{r}, t) |\vec{r}\rangle & \rightarrow \text{Base pos.} \\ = \int d\vec{p} \phi(\vec{p}, t) |\vec{p}\rangle & \rightarrow \text{Base imp.} \end{cases} \quad (3.18)$$

avec

$$\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} \quad (3.19)$$

Il s'agit de la *formule de changement de base*. Elle est particulièrement intéressante :

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) = \langle \vec{r} | \psi \rangle &= \int d\vec{p} \phi(\vec{p}, t) \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d\vec{p} \phi(\vec{p}, t) e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} \\ \phi(\vec{p}, t) = \langle \vec{p} | \psi \rangle &= \int d\vec{r} \psi(\vec{r}, t) \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d\vec{r} \psi(\vec{r}, t) e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} \end{aligned} \quad (3.20)$$

On remarque qu'il existe une transformée de Fourier qui lie les bases position et impulsion. On peut écrire

$$\phi(\vec{p}) = TF[\psi(\vec{r})], \quad \psi(\vec{r}) = TF^{-1}[\phi(\vec{p})] \quad (3.21)$$

Il en découle une série de propriétés

- i. *Théorème de Parseval* : le produit scalaire de deux fonctions vaut le produit scalaire des TF de ces deux fonctions.

$$\int f_1(\vec{r}) f_2^*(\vec{r}) d\vec{r} = \int F_1(\vec{p}) F_2^*(\vec{p}) d\vec{p} \quad (3.22)$$

Dans notre cas :

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \begin{cases} = \int d\vec{r} \underbrace{\langle \psi_1 | \vec{r} \rangle}_{\psi_1^*(\vec{r})} \underbrace{\langle \vec{r} | \psi_2 \rangle}_{\psi_2(\vec{r})} \\ = \int d\vec{p} \underbrace{\langle \psi_1 | \vec{p} \rangle}_{\phi_1^*(\vec{p})} \underbrace{\langle \vec{p} | \psi_2 \rangle}_{\phi_2(\vec{p})} \end{cases} \quad (3.23)$$

La normalisation est conservée par le changement de base

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \int d\vec{r} |\psi(\vec{r})|^2 = \int d\vec{p} |\phi(\vec{p})|^2 \quad (3.24)$$

- ii. *Relation d'incertitude $\hat{x} - \hat{p}$* : on peut voir Robertson comme une conséquence de ces TF : la TF d'une fonction étroite sera large et inversement. Il y a quelque chose qui peut s'apparenter à une relation d'incertitude $\hat{x} - \hat{p}$. Nous avons

$$\langle p^2 \rangle = \int |\phi(p)|^2 p^2 dp \quad (3.25)$$

Alors

$$\begin{aligned}\Delta p^2 &= \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 \leftarrow |\phi(p)|^2 \\ \Delta x^2 &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \leftarrow |\psi(x)|^2 \implies \Delta \hat{x} \Delta \hat{p} \geq \frac{\hbar}{2}\end{aligned}\quad (3.26)$$

Si on a une paire de fonctions (ici ψ et ϕ) qui sont "connectées" par une TF, dans la théorie des TF le produit des variances peut être minoré par une constante. Cette démonstration ne sera pas faite ici mais cela fournit un autre point de vue sur les relations d'incertitude.

- iii. *Dérivée* : la dérivée d'une fonction, au niveau de sa TF, est une multiplication par $i*(\text{variable conjuguée})$. Ceci permet de définir proprement l'opérateur impulsion en base position.

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \phi(p) e^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}} d\vec{p} \quad \text{où } \vec{r} = (x_1, x_2, x_3) \quad (3.27)$$

En dérivant

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \phi(p) \frac{i}{\hbar} p_j e^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}} d\vec{p} \quad (3.28)$$

Ou encore (avec un peu de fainéantise)

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \psi(\vec{r}) = \frac{1}{\dots} \int \phi(p) p_j \dots \quad (3.29)$$

ce qui permet de définir l'opérateur impulsion.

3.1.3 Opérateur impulsion comme un opérateur différentiel en base position

La dernière propriété montre que si on dérive dans le domaine position, cela revient à multiplier par $\frac{ip_j}{\hbar}$. Une façon simple est d'écrire la valeur moyenne de l'impulsion

$$\begin{aligned}\langle p_j \rangle &= \langle \psi | p_j | \psi \rangle = \int d\vec{p} \phi^*(\vec{p}) p_j \phi(\vec{p}) \\ &= \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}) (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial x_j} \psi(\vec{r})\end{aligned}\quad (3.30)$$

La première ligne n'est que la ré-écriture dans la base impulsion. Pour passer à la seconde ligne, on utilise Parseval sur le terme souligné.³ Or, nous avons également

$$\langle p_j \rangle = \int d\vec{r} \langle \psi | \vec{r} \rangle \hat{P}_j | \psi \rangle \quad (3.31)$$

Et donc

$$\langle \vec{r} | \hat{P}_j | \psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \langle \vec{r} | \psi \rangle \quad (3.32)$$

En généralisant avec $\hat{\vec{p}}$, un opérateur vectoriel, on obtient la définition en base position de l'opérateur impulsion

$$\langle \vec{r} | \hat{\vec{p}} | \psi \rangle = -i\hbar \vec{\nabla}_r \langle \vec{r} | \psi \rangle \quad (3.33)$$

Pour s'amuser, que vaut $[\hat{r}_j, \hat{p}_k]$?

$$\begin{aligned}\langle \vec{r} | [\hat{r}_j, \hat{p}_k] | \psi \rangle &= \langle \vec{r} | \hat{r}_j \hat{p}_k - \hat{p}_k \hat{r}_j | \psi \rangle \\ &= r_j \langle \vec{r} | \hat{p}_k | \psi \rangle - \langle \vec{r} | \hat{p}_k (\hat{r}_j | \psi \rangle) \\ &= \hat{r}_j (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial x_k} \langle \vec{r} | \psi \rangle - (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial x_k} \underbrace{(\langle \vec{r} | \hat{r}_j | \psi \rangle)}_{x_j \langle \vec{r} | \psi \rangle} \\ &= i\hbar \frac{\partial x_j}{\partial x_k} \langle \vec{r} | \psi \rangle \\ &= i\hbar \delta_{jk} \langle \vec{r} | \psi \rangle \quad \forall \psi, \vec{r}\end{aligned}\quad (3.34)$$

3. Ce passage n'est pas très clair :(

Dès lors

$$[\hat{r}_j, \hat{p}_k] |\psi\rangle = i\hbar \delta_{jk} |\psi\rangle \quad (3.35)$$

Le commutateur vaut alors

$$[\hat{r}_j, \hat{p}_k] = i\hbar \delta_{jk} \quad (3.36)$$

3.2 Équation de Schrödinger en base position (mécanique ondulatoire)

Commençons par quelques rappels (sans les ^)

$$\langle x|p|\psi\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x|\psi\rangle \quad (3.37)$$

où⁴

$$\langle x|\psi\rangle = \int dp \langle x|p\rangle \langle p|\psi\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int dp e^{\frac{i}{\hbar}x.p} \langle p|\psi\rangle \quad (3.38)$$

En considérant la dérivée

$$\frac{\partial}{\partial x} \langle x|\psi\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int dp \frac{i}{\hbar} p e^{\frac{i}{\hbar}x.p} \langle p|\psi\rangle \quad (3.39)$$

Nous avons alors obtenu

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x|\psi\rangle = \int dp \langle x|p\rangle p \langle p|\psi\rangle = \langle x|\hat{p}|\psi\rangle \quad (3.40)$$

Ce qui donne en 3D

$$\langle \vec{r}|\hat{\vec{p}}|\psi\rangle = -i\hbar \vec{\nabla}_r \langle \vec{r}|\psi\rangle \quad (3.41)$$

Pour vérifier que cet opérateur impulsion est hermitien dans la base position (on sait qu'il l'est déjà dans la base impulsion), on voudrait montrer qu'il est égal à son adjoint. Pour se faire, on prend n'importe quel élément de matrice et on regarde s'il est égal avec l'élément de matrice de son adjoint

$$\forall \psi, \forall \phi : \langle \psi|\hat{p}|\phi\rangle = \langle \phi|\hat{p}|\psi\rangle^* \quad (3.42)$$

Effectuons de part et d'autre cette égalité à vérifier

$$\begin{aligned} \int dx \psi^*(x) (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial x} \phi(x) & \quad ? = \left\{ \int dx \phi^*(x) (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \right\}^* \\ & \quad ? = \int dx \phi(x) (i\hbar) \frac{\partial}{\partial x} \psi^*(x) \end{aligned} \quad (3.43)$$

Si cette égalité est vraie, la différence doit être nulle

$$\int dx \left[\phi(x) \frac{\partial}{\partial x} \psi^*(x) + \psi^*(x) \frac{\partial}{\partial x} \phi(x) \right] = 0 \quad (3.44)$$

Il s'agit de l'expression de la dérivée d'un produit

$$\int dx \frac{\partial}{\partial x} [\phi(x) \psi^*(x)] = [\phi(x) \psi^*(x)]_{-\infty}^{+\infty} = 0 \quad (3.45)$$

Les fonctions d'onde étant de carrés sommables, la dernière égalité est vérifiée. On a bien redémontré que l'opérateur impulsion est hermitien en base position.

4. facteur 1/2 à la place de 3/2 car l'exemple est à une dimension

En base impulsion $\{|p\rangle\}$, on a

$$\langle p|\hat{x}|\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \langle p|\psi\rangle \quad (3.46)$$

Ou en 3D

$$\langle p|\hat{\vec{r}}|\psi\rangle = i\hbar \vec{\nabla}_p \langle \vec{p}|\psi\rangle \quad (3.47)$$

On peut refaire exactement le même genre de calcul pour arriver aux mêmes conclusions⁵ et obtenir une analogie parfaite.

Que se passe-t-il quand on plonge l'équation de Schrödinger dans une base ou l'autre ?

3.2.1 Équation de Schrödinger en base position

En notation de Dirac

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (3.48)$$

Dans un espace à trois dimensions, pour une particule plongée dans un potentiel $V(\vec{r})$, l'hamiltonien s'écrit

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{p^2}{2m}}_{\hat{K}} + \underbrace{V(\vec{r})}_{\hat{V}} \quad (3.49)$$

Si on referme par un bra, on obtient la fonction d'onde

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\overbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \psi(\vec{r}, t)}^{\text{En. cin.}} + \overbrace{V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t)}^{\text{En. pot.}} \quad (3.50)$$

Dans le cas où le potentiel est nul, on retombe sur la propagation d'ondes libres. On peut réécrire la même chose de façon un peu plus rigoureuse. En partant de l'ED de Schrödinger générale dépendante du temps (3.48), on peut écrire

$$\forall \vec{r} : i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\langle \vec{r}|\psi\rangle}_{\psi(\vec{r}, t)} = \langle \vec{r}|\hat{H}|\psi(\vec{r}, t)\rangle \quad (3.51)$$

Un élément de matrice entre braket donne la fonction d'onde. Regardons terme à terme

1. *Énergie cinétique.* Nous avons, en partant de la définition, en appliquant une seconde fois la définition et en passant en 3D

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}|\hat{p}_x|\psi\rangle &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle \vec{r}|\psi\rangle \\ \langle \vec{r}|\hat{p}_x^2|\psi\rangle &= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \langle \vec{r}|\psi\rangle \\ \langle \vec{r}|\hat{K}|\psi\rangle &= \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_r \langle \vec{r}|\psi\rangle}_{\psi(\vec{r}, t)} \end{aligned} \quad (3.52)$$

2. *Potentiel local.* \hat{V} diagonalisable en base position

$$\langle \vec{r}|\hat{V}|\psi\rangle = V(\vec{r}) \langle \vec{r}|\psi\rangle \quad (3.53)$$

5. Savoir montrer que \hat{x} est hermitien dans la base impulsion.

3. *Potentiel non local.* Parfois le potentiel est non local⁶ (pas diagonalisable en base position) : on vient alors placer la relation de fermeture en \vec{r} et on intègre sur \vec{r}' .

$$\int d\vec{r}' \underbrace{\langle \vec{r} | \hat{V} | \vec{r}' \rangle}_{V(\vec{r}, \vec{r}')} \underbrace{\langle \vec{r}' | \psi \rangle}_{\psi(\vec{r}')} \quad (3.54)$$

Ce développement terme à terme donne une ED de Schrödinger pour un potentiel non-local

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \psi(\vec{r}, t) + \int d\vec{r}' V(\vec{r}, \vec{r}') \psi(\vec{r}', t) \quad (3.55)$$

Dès lors, la fonction d'onde en un point ne dépend plus uniquement du potentiel en ce point mais également de la valeur de la fonction d'onde et du potentiel en tous les autres points.

3.2.2 Équation de Schrödinger indépendante du temps (états stationnaires)

Si le système est isolé (\hat{H} indépendant de t , pas de couplage avec l'environnement) on peut commencer par la résolution de l'ED de Schrödinger indépendante du temps (qui est une équation aux valeurs propres) que l'on peut écrire en base position

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad \longrightarrow \quad \{E_n, \psi_n(\vec{r})\} \quad (3.56)$$

Ceci forme les états stationnaires car si

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (3.57)$$

on a un état stationnaire de l'équation dépendant du temps. C'est bien stationnaire car on retrouve $\psi_n(\vec{r})$ à une phase globale près. Si l'on s'intéresse aux probabilités

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi_n(\vec{r})|^2 \quad (3.58)$$

ce qui est bien indépendant du temps.

Une combili de ces ED stationnaires sera toujours solutions, mais cette fois-ci elle évoluera dans le temps. La forme générale de cette solution peut s'écrire

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (3.59)$$

Ici comme on somme les phases, les systèmes vont évoluer dans le temps.

3.3 Résolution de quelques cas simples (états liés)

Parlons de quelques exemples dans le cas particulier de l'ED de Schrödinger en base impulsion. Il y a deux grand type de problèmes

1. Particule piégée dans un potentiel
2. Particule avec une énergie cinétique suffisante pour s'extraire et partir librement

Ces deux problèmes ont des analogies classiques. Il s'agit des état lié et état de diffusion.

Illustrons. Considérons un potentiel confiné mais de hauteur finie V_1 . Deux cas sont possibles

6. Ce genre de potentiels se retrouve dans l'étude de systèmes à particules identiques

- (a) $E < V_1$: trajectoire confinée. On observera des états liés donnant lieu à un spectre discret. Les niveaux d'énergies seront compris entre $V_{min} < E < V_1$.
- (b) $E > V_1$: trajectoire libre. On observera des états de diffusion à travers un spectre continu : continuum d'énergie.

Dans les deux cas, il faudra résoudre l'équation de Schrödinger : la différence se situe dans les CL.

CAS (A)

Il s'agit d'états stationnaires qui sont des états physiques.

$$\text{État de carrés sommables : } \int |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad (3.60)$$

CAS (B)

Il s'agit d'état stationnaire non physique, car on n'arrive pas à créer un état de carré sommable. Interprétation : classiquement la particule est libre, comment faire un objet stationnaire ? D'autre part les ondes planes ne peuvent pas être normalisées. Cependant, même si ces ondes planes ne sont pas des solutions physiques c'est une chouette base (base des états stationnaires non physiques)

3.3.1 Puits carré infini (1D), théorème de Sturm-Liouville

Puits carré infini (1D)

Dans ce cas, le potentiel vaut

$$V(x) \begin{cases} = 0 & 0 \leq x \leq L \\ = \infty & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.61)$$

Si on résout l'ED de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = E \psi(x) \quad (3.62)$$

En posant le nombre d'onde $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

$$-\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = k^2 \psi(x) \quad (3.63)$$

La solution bien connue vaut alors

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad (3.64)$$

En appliquant les C.L. ($\psi(0) = \psi(L) = 0$) il en vient que $B = 0$ et $\sin(kL) = 0$. Cette dernière condition fait apparaître la quantification : $k = \frac{n\pi}{L}$, $n = 1, 2, \dots$. La condition de normalisation nous donne la valeur de A : $\int |\psi(x)|^2 dx = 1 \rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}}$.

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(n\pi \frac{x}{L}\right), \quad E_n = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (3.65)$$

où n est un *nombre quantique*. Il s'agit de la solution d'une corde vibrante.

Théorème de Sturm-Liouville

On remarque que n correspond aux nombres de nœuds. Le théorème de Sturm Liouville nous dit que cette propriété est totalement générale, ce n'est pas une propriété du puits infini.

Les niveaux d'énergie successifs correspondent à un nombre de nœuds croissants.

Plus on monte en énergie, plus on a de noeuds.

Pour conclure, si on regarde la cas réaliste d'un puits fini, tant qu'on regarde des états dont l'énergie est dans le puits ils sont lié, au dessus ça sera un continuum. Près du bord, on retrouve des ondes évanescences (décroissance exponentielles).

3.3.2 Particule dans une boîte (3D), cellules de l'espace de phases

Particule dans une boîte (3D)

Notre potentiel est une belle boîte d'allumettes :

$$V^3(x, y, z) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z) \quad \text{où} \quad V_i(x_i) \begin{cases} = 0 & 0 \leq x_i \leq L_i \\ = \infty & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.66)$$

Écrivons l'équation aux valeurs propres correspondante

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V^3(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (3.67)$$

où on utilise la méthode de séparation des variables pour avoir $\psi(x, y, z) = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$ et $E = E_1 + E_2 + E_3$. De façon compacte, on peut écrire

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V_i(x_i) \right] \psi_i(x_i) = E_i \psi_i(x_i) \quad (3.68)$$

La résolution de ce problème nous donne trois nombres quantiques (positifs) n_1, n_2 et n_3 .

$$\psi_{n_1, n_2, n_3} = \sqrt{\frac{8}{L_1 L_2 L_3}} \sin\left(n_1 \pi \frac{x}{L_1}\right) \sin\left(n_2 \pi \frac{y}{L_2}\right) \sin\left(n_3 \pi \frac{z}{L_3}\right) \quad (3.69)$$

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right) \quad (3.70)$$

On remarque que si $L_1 = L_2$ on peut échanger le rôle de n_1 et n_2 , cela ne change rien : dégénérescences possibles. Comment essayer de "compter" le nombre d'états ?

Cellules de l'espace de phases

Nous allons ici tenter de compter les états (caractériser le spectre en imposant des valeurs de n est trop tendu).

Soit $N(E_0)$, le nombre d'états d'énergie $E_{n_1, n_2, n_3} \leq E_0$. Imposer cela revient à dire que

$$\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \leq \frac{2mE_0}{\pi^2 \hbar^2} \quad (3.71)$$

Une façon approximative de répondre à cette question est d'imaginer que l'on se situe dans un espace à trois dimensions où le membre gauche de l'équation ci-dessus serait un rayon élevé au carré. Dans la direction x , on aurait un état à $1/L_1, 2/L_1, 3/L_1, \dots$ de même pour les directions y et z , donnant lieu à tout un maillage. La question est alors : *combien de points du maillage se trouvent dans la sphère décrite ci-dessus, de rayon $R = \frac{\sqrt{2mE_0}}{\pi\hbar}$?*

Le nombre de points sera donné approximativement par la densité multipliée par le volume. Sachant que la densité est donnée par l'inverse du pas de maillage (L_1 pour la direction x) :

$$\begin{aligned} N(E_0) &\approx \text{densité} \times \text{volume} \\ &\approx L_1 L_2 L_3 \times \frac{4}{3} \pi \frac{(2mE_0)^{3/2}}{\pi^3 \hbar^3} \end{aligned} \quad (3.72)$$

Posons $p_0 = \sqrt{2mE_0}$

$$N(E_0) \approx \frac{L_1 L_2 L_3 \times \frac{4\pi}{3} p_0^3}{(\hbar/2)^3} \equiv \frac{V_{\text{position}} \times V_{\text{impulsion}}}{(\hbar/2)^3} \quad (3.73)$$

où V_{position} est le volume dans l'espace des positions et $V_{\text{impulsion}}$ est la sphère des valeurs possibles de l'impulsion si l'énergie est limitée par E_0 .

On voit apparaître la notion d'espace des phases : l'espace dans lequel on aurait pu écrire l'évolution de la particule si elle était à 1D. Le nombre d'état dans un certain volume de cet espace des phases va être donné par

$$N \approx \frac{\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}{\hbar^3} \quad (3.74)$$

Une "parcelle" du quadrillage de l'espace des phases est une cellule des phases : peut permettre de compter des fermion (il y a au maximum un fermion par cellule). C'est une limite, le principe d'incertitude ne permet pas de faire mieux que cette cellule. Si on travaille avec des fermions, ceux qui n'occupent qu'une cellule et donc que un état.

3.3.3 Oscillateur harmonique (1D), énergie du point zéro, théorème du viriel

Oscillateur harmonique (1D)

Notre hamiltonien

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (3.75)$$

peut s'exprimer en unités réduites

$$\begin{cases} x &= a\bar{x} &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \bar{x} \\ p &= \frac{\hbar}{a}\bar{p} &= \sqrt{m\omega\hbar} \bar{p} \end{cases} \quad (3.76)$$

où le \bar{x} signifie "sans dimension". L'hamiltonien devient

$$H = \frac{m\omega\hbar}{2m} \bar{p}^2 + \frac{1}{2} m\omega \frac{\hbar}{m\omega} \bar{x}^2 = \frac{\hbar\omega}{2} (\bar{p}^2 + \bar{x}^2) \quad (3.77)$$

Après résolution

$$\psi_n(\bar{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2} 2^n n!}} H_n(\bar{x}) e^{-\frac{\bar{x}^2}{2}}, \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (3.78)$$

où $n \geq 0$.

Énergie du point zéro

L'énergie à l'origine de notre parabole n'est pas connue car cela impliquerait une connaissance parfaite de la position et de l'impulsion : le principe d'incertitude exclut ce point. Cependant à l'aide de ce principe on peut retrouver l'*énergie du point zéro*, l'énergie la plus basse que possible (ici $\frac{\hbar\omega}{2}$).

Pour se faire, calculons la valeur moyenne de H

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle + \frac{1}{2} m \omega^2 \langle x^2 \rangle = \hbar\omega \left(\langle p^2 \rangle + \langle x^2 \rangle \right) = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{a^2}{\hbar^2} \langle p^2 \rangle + \frac{1}{a^2} \langle x^2 \rangle \right) \quad (3.79)$$

La symétrie axiale du potentiel permet d'affirmer que les moyennes des opérateurs position et impulsion sont nulles. On peut faire apparaître la variance

$$\langle H \rangle \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{a^2}{\hbar^2} \langle \Delta p^2 \rangle + \frac{1}{a^2} \langle \Delta x^2 \rangle \right) \quad (3.80)$$

En utilisant Heisenberg : $\Delta x^2 \Delta y^2 \geq \hbar^4/4$:

$$\langle H \rangle \geq \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{a^2}{\hbar^2} \frac{\hbar^2}{4\Delta x^2} + \frac{1}{a^2} \Delta x^2 \right) \quad (3.81)$$

En majorant à la grosse louche

$$\langle H \rangle \geq \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{a^2}{4\Delta x^2} + \frac{\Delta x^2}{a^2} \right) = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{1}{4\Delta \bar{x}^2} + \Delta \bar{x}^2 \right) \quad (3.82)$$

Calculons le minimum de la dernière parenthèse : $f(t) = \frac{1}{4t} + t \rightarrow f' = -\frac{1}{4t^2} + 1 = 0 \Leftrightarrow t = 1/2 \rightarrow f(1/2) = 1$. On a donc

$$\langle H \rangle \geq \frac{\hbar\omega}{2} \quad (3.83)$$

On prouve que l'énergie moyenne doit au moins valoir ça. Si l'énergie moyenne ne peut pas être en dessous de ça, aucune des valeurs ne le peut. Le niveau fondamental va "saturer" le principe d'incertitude (l'inégalité devient une égalité) :

$$\begin{cases} \Delta \bar{x}^2 &= 1/2 \\ \Delta \bar{p}^2 &= 1/2 \end{cases} \quad (3.84)$$

Ceci correspond à des états gaussiens. C'est une des propriétés des états gaussiens : ilsaturent toujours les principes d'incertitude, y compris en ce qui concerne les transformées de Fourier. On peut vérifier que l'état fondamental est bien gaussien, tout est donc cohérent.

Théorème du Viriel

Ce théorème donne un lien entre l'énergie cinétique moyenne et l'énergie potentielle moyenne. Il a été démontré en mécanique classique. Partons de l'O.H.

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (3.85)$$

Calculons le commutateur (même si $\hat{x}\hat{p}$ n'est pas observable, rien ne nous empêche de le calculer (sans les ^))

$$\begin{aligned}
[H, \hat{x}\hat{p}] &= \frac{1}{2m} [p^2, xp] + \frac{1}{2} m\omega^2 [x^2, xp] \\
&= \frac{1}{2m} (x[p^2, p] + [p^2, x]p) + \frac{1}{2} m\omega^2 (x[x^2, p] + [x^2, x]p) \\
&= \frac{1}{2m} (p[x, p]p + [p, x]p^2) + \frac{1}{2} m\omega^2 (x^2[x, p] + x[x, p]x) \\
&= -\frac{1}{2m} 2i\hbar p^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 2i\hbar x^2 \\
&= -2i\hbar \hat{K} + 2i\hbar \hat{V}
\end{aligned} \tag{3.86}$$

Pour démontrer le théorème, supposons que l'on soit dans un état stationnaire et essayons d'exprimer le théorème d'Ehrenfest

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_\psi = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle_\psi = 0 \quad \forall A \tag{3.87}$$

Ceci étant valable $\forall \hat{A}$, on peut l'appliquer à $\hat{x}\hat{p}$ même si cet opérateur n'est pas un observable. Dans un état stationnaire, la valeur moyenne doit être nulle et donc

$$\langle [\hat{x}\hat{p}, \hat{H}] \rangle_\psi \implies \langle \hat{K} \rangle_\psi = \langle \hat{V} \rangle_\psi \tag{3.88}$$

où ψ est un état stationnaire. Dans le cas d'un état stationnaire, la moyenne de l'énergie cinétique vaut bien celle de l'énergie potentielle. Dans un cas plus général

$$V(x) = \lambda x^m \tag{3.89}$$

Le théorème du Viriel peut s'écrire

$$2\langle \hat{K} \rangle = m\langle \hat{V} \rangle \tag{3.90}$$

Chapitre 4

Algèbre des moments cinétiques

4.1 Moment cinétique orbital

4.1.1 Règle de correspondance, relation de commutation

Classiquement, un moment cinétique est défini par la relation

$$\vec{L}_{cl} = \vec{r}_{cl} \times \vec{p}_{cl} \quad (4.1)$$

On pourrait être tenté d'appliquer le principe de correspondance mais c'est faux car $\hat{x}\hat{p}$ n'est pas hermitien

$$(\hat{x}\hat{p})^\dagger = \hat{p}^\dagger \hat{x}^\dagger = \hat{p}\hat{x} \neq \hat{x}\hat{p} \quad (4.2)$$

Il est cependant possible de le rendre hermitien en le symétrisant correctement : $\frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x})$. L'opérateur "quantique" est donné par la forme symétrisée

$$\vec{L} = \frac{1}{2} \left(\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} - \underbrace{\hat{\vec{p}} \times \hat{\vec{r}}}_{-\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}} \right) = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} \quad (4.3)$$

où le signe négatif compense le changement de signe du produit vectoriel. Calculons ce moment cinétique¹

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{1}_x & \vec{1}_y & \vec{1}_z \\ \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix} \implies \begin{cases} L_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\ L_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \\ L_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \end{cases} \quad (4.4)$$

Imaginons que l'on ai défini l'opérateur $\hat{L}' = \hat{p} \times \hat{r}$. Calculons une de ses composante :

$$\hat{L}'_z = \hat{p}_x \hat{y} - \hat{p}_y \hat{x} = \hat{y}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_y = -\hat{L}_z \quad (4.5)$$

L'inversion de \hat{r} et \hat{p} donne un signe négatif comme différence (pfpf). On a défini un opérateur antisymétrique, vérifions qu'il s'agit d'une **observable**. Vérifions que celui-ci est bien hermitien

$$\hat{L}_z^\dagger = (\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x)^\dagger = \hat{p}_y^\dagger \hat{x}^\dagger - \hat{p}_x^\dagger \hat{y}^\dagger = \hat{p}_y \hat{x} - \hat{p}_x \hat{y} = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \hat{L}_z \quad (4.6)$$

Il est intéressant de réaliser au moins une fois le commutateur entre deux composantes

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z] \\ &= [yp_z, zp_x] - [yp_z, xp_z] - [zp_y, zp_x] + [zp_y, xp_z] \\ &= y[p_z, zp_x] + [y, zp_x]p_z + z[p_y, xp_z] + [z, xp_z]p_y \\ &= yz[p_z, p_x] + y[p_z, z]p_x + x[z, p_z]p_y + [z, x]p_zp_y \\ &= i\hbar(xp_y - yp_x) = i\hbar L_z \end{aligned} \quad (4.7)$$

1. \triangle Les opérateurs ne commutent pas forcément, ne pas être "trop rapide" !

Les commutateurs 2 et 3 de la seconde ligne sont nuls (p_z commute avec lui même et y commute avec x). De même pour la troisième ligne. Quatrième ligne, le premier et le dernier commutateur sont nuls (deux éléments de deux espaces distincts commutent). Pour la dernière ligne, on a utilisé $[p_z, z] = -i\hbar$ et $[z, p_z] = i\hbar$.

En résumé

$$\begin{cases} [L_x, L_y] = i\hbar L_z \\ [L_y, L_z] = i\hbar L_x \\ [L_z, L_x] = i\hbar L_y \end{cases} \implies \hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{L}} = i\hbar \hat{\vec{L}} \quad (4.8)$$

A droite, une notation condensée qui donnerait zéro dans un cas classique (mais nous sommes en quantique héhé). On peut vérifier que cela donne bien le résultat attendu

$$\begin{vmatrix} \vec{1}_x & \vec{1}_y & \vec{1}_z \\ L_x & L_y & L_z \\ L_x & L_y & L_z \end{vmatrix} \longrightarrow (\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{L}})_z = L_x L_y - L_y L_x = i\hbar L_z \quad (4.9)$$

Pour la composition, on s'intéresse à l'opérateur suivant

$$\hat{L}^2 \equiv \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (4.10)$$

Calculons son commutateur avec ses différentes composantes²

$$\begin{cases} [L_x, L_x^2 + L_y^2 + L_z^2] = [L_x L_y^2, L_x L_z^2] \\ \qquad \qquad \qquad = L_y \overbrace{[L_x, L_y]}^{i\hbar L_z} + [L_x, L_y] L_y + L_z \overbrace{[L_x, L_z]}^{-i\hbar L_y} + [L_x, L_z] L_z \\ \qquad \qquad \qquad = 0 \\ [L_y, L^2] = 0 \\ [L_z, L^2] = 0 \end{cases} \quad (4.11)$$

Ceci implique que

$$[\hat{\vec{L}}, L^2] = 0 \quad (4.12)$$

On peut voir que $\{\hat{L}_z, \hat{L}^2\}$ va commuter et former un *ECOC* : il existe une **base propre commune** formée de l'ensemble des états

$$\{|l, m\rangle\} \quad (4.13)$$

où l est le nombre quantique orbital, associé à la distribution des valeurs propres de L^2 et m le nombre quantique magnétique associé au spectre de L_z .

4.2 Moment cinétique total

L'idée est de regarder plus loin que l'orbital. Imaginons que l'on ait N particules : chacune a une position \hat{r}_i et impulsion \hat{p}_i . On peut créer un moment total

$$\vec{L}^{(tot)} = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \times \vec{p}_i \quad (4.14)$$

2. Je l'admets, c'est un peu moche mais passons.

Dans ce cas là déjà, cet opérateur va toujours vérifier les mêmes relations de commutation

$$[L_x^{(tot)}, L_y^{(tot)}] = \left[\sum_{i=1}^N L_x^{(i)}, \sum_{j=1}^N L_y^{(j)} \right] = \sum_{i=1}^N [L_x^{(i)}, L_y^{(i)}] = i\hbar L_z^{(tot)} \quad (4.15)$$

En effet, pour donner un commutateur non-nul, il faut nécessairement que $i = j$: les seules composantes restantes sont alors celles désignant la même particule.

On s'intéresse à tout triplet de trois opérateurs qui satisfont ces relation de commutation : c'est ce qu'on appellera moment cinétique. On va pour ça s'intéresser aux valeurs propres et tout ce qu'on peut dire. Pour les distinguer, on va les appeler \vec{J} , le *moment cinétique* : ça pourrait être un orbital, une combili d'orbital, un spin, ...

$$\text{Moments cinétiques : } \hat{\vec{J}} \equiv (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z) \text{ satisfont } \begin{cases} \vec{J} \times \vec{J} = i\hbar \vec{J} \\ [\vec{J}, \vec{J}^2] = 0 \end{cases} \text{ avec } \vec{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \quad (4.16)$$

De façon similaire

$$\{\hat{J}_z, J^2\} \rightarrow \text{ECOC} \quad (4.17)$$

Il existe donc une **base propre commune**

$$\{|j, m\rangle\} \quad (4.18)$$

où j est associé à la quantification des valeurs propres de J^2 . Le but de la sous-section suivante sera de montrer que j est discret et en nombre fini. Pour se faire, on utilisera les opérateurs éleveurs et abaisseurs. Notons la relation d'orthogonalité suivante

$$\langle j', m' | j, m \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (4.19)$$

4.2.1 Quantification, opérateurs éleveurs J_+ et abaisseurs J_-

Par définition

$$\hat{J}_+ = J_x + iJ_y, \quad \hat{J}_- = J_x - iJ_y \quad (4.20)$$

Il ne s'agit pas d'observables, mais ils forment une paire d'opérateurs adjoints : $(\hat{J}_+)^{\dagger} = \hat{J}_-$ et inversement. Par additions et différences

$$\begin{cases} \hat{J}_x &= \frac{1}{2}(J_+ + J_-) \\ \hat{J}_y &= \frac{1}{2i}(J_+ - J_-) \end{cases} \quad (4.21)$$

Deux relations de commutations sont directement visibles

$$\begin{aligned} 1. \quad & [\hat{J}^2, J_{\pm}] = 0 \\ 2. \quad & [\hat{J}_z, \hat{J}_{\pm}] = \underbrace{[J_z, J_x]}_{i\hbar J_y} \pm i \underbrace{[J_z, J_y]}_{-i\hbar J_x} = i\hbar J_y \pm \hbar J_x = \pm \hbar (J_x \pm iJ_y) = \pm \hbar J_{\pm} \end{aligned}$$

Nous pouvons appliquer les éléments de notre ECOC sur leurs états propres communs, $|j, m\rangle$. On ne sait rien de ces deux nombres complexes, on sait juste qu'ils sont reliés aux valeurs propres des éléments de notre ECOC :

$$\begin{cases} \hat{J}^2 |j, m\rangle &= j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle & j \in \mathbb{R} \\ \hat{J}_z |j, m\rangle &= m\hbar |j, m\rangle & m \in \mathbb{R} \end{cases} \quad (4.22)$$

On peut montrer que $j \geq 0$, sachant qu'une norme est forcément positive³

$$\begin{aligned} \langle \psi | J^2 | \psi \rangle &\geq 0 & \forall \psi \\ \langle \psi | J^\dagger J | \psi \rangle &\geq 0 \\ \langle \phi | \phi \rangle &\geq 0 & \longrightarrow j \geq 0 \end{aligned} \quad (4.23)$$

Il faut maintenant montrer que ce nombre des discret. Sachant que J^2 et J_\pm commute, nous pouvons écrire la première ligne ci-dessous. Cependant, pour la seconde ligne, le commutateur est non nul :

$$\begin{aligned} \hat{J}_\pm^2 \hat{J}_\pm |jm\rangle &= \hat{J}_\pm \hat{J}^2 |jm\rangle = j(j+1) \hbar^2 \hat{J}_\pm |jm\rangle \\ \hat{J}_z \hat{J}_\pm |jm\rangle &= (\hat{J}_\pm \hat{J}_z \pm \hbar \hat{J}_\pm) |jm\rangle \\ &= m \hbar \hat{J}_\pm |jm\rangle \pm \hbar \hat{J}_\pm |jm\rangle \\ &= (m \pm 1) \hbar \hat{J}_\pm |jm\rangle \end{aligned} \quad (4.24)$$

Les relations ci-dessous nous montre deux liens de proportionnalité

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ |jm\rangle &\propto |j, m+1\rangle & \text{ou } 0 \\ \hat{J}_- |jm\rangle &\propto |j, m-1\rangle & \text{ou } 0 \end{aligned} \quad (4.25)$$

On va maintenant montrer qu'on peut jamais monter de plus que un. D'un point de vue classique (et ici peu rigoureux), on peut montrer que m ne peut pas descendre trop bas. Sachant qu'une composante est toujours inférieure ou égale à la norme du même vecteur

$$\sqrt{J^2} \geq |J_z| \quad \Leftrightarrow \quad \sqrt{j(j+1)} \hbar \geq |m| \hbar \quad (4.26)$$

Voyons ce que vaut la norme du ket

$$\|J_\pm |jm\rangle\|^2 = \langle jm | J_\mp J_\pm |jm\rangle \quad (4.27)$$

où nous avons utilisé le fait que J_\pm est l'adjoint l'un de l'autre. Faisons une petite parenthèse pour calculer cet élément de matrice

$$\begin{aligned} J_\mp J_\pm &= (J_x \mp iJ_y)(J_x \pm iJ_y) = J_x^2 \pm iJ_x J_y + iJ_y J_x + J_y^2 \\ &= J^2 - J_z^2 \pm i \underbrace{[J_x, J_y]}_{i\hbar J_z} = J^2 - J_z^2 \mp \hbar J_z \end{aligned} \quad (4.28)$$

Nous pouvons maintenant calculer (4.27)

$$\begin{aligned} \|J_\pm |jm\rangle\|^2 &= \overbrace{\langle jm | J^2 | jm \rangle}^{j(j+1)\hbar^2} - \overbrace{\langle jm | J_z^2 | jm \rangle}^{m^2\hbar^2} \mp \overbrace{\hbar \langle jm | J_z | jm \rangle}^{m\hbar} \\ &= \hbar^2 \{j(j+1) - m(m \pm 1)\} \geq 0 \end{aligned} \quad (4.29)$$

Il s'agit de l'expression du module carré (d'où le ≥ 0) ou l'on a appliqué un opérateur élévateur ou abaisseur. C'est cette relation qui va empêcher m de monter trop haut ou descendre trop bas.

Regardons successivement ce qui se passe pour un élévateur et abaisseur.

OPÉRATEUR ÉLÉVATEUR

$$\|J_+ |jm\rangle\| = \hbar^2(j^2 + j - m^2 - m) = \hbar^2(j - m)(j + m + 1) \geq 0 \quad (4.30)$$

Pour satisfaire cette relation deux cas sont possibles : les deux parenthèses positives, ou négatives.

$$\begin{cases} m \leq j \\ m \geq -1 - m \end{cases} \quad \begin{cases} m \geq j \\ m \leq -1 - m \end{cases} \quad \rightarrow \text{Impossible} \quad (4.31)$$

3. Il manque une partie de la démo ici :(

OPÉRATEUR ABAISSEUR

$$\|J_+ |jm\rangle\| = \hbar^2(j^2 + j - m^2 + m) = \hbar^2(j+m)(j-m+1) \geq 0 \quad (4.32)$$

Pour satisfaire cette relation deux cas sont possibles : les deux parenthèses positives, ou négatives.

$$\begin{cases} m \geq -j \\ m \leq j+1 \end{cases} \quad \begin{cases} m \leq -j \\ m \geq j+1 \end{cases} \rightarrow \text{Impossible} \quad (4.33)$$

Nous avons donc quatre inégalités, mais certains sont plus fortes que d'autres. Il reste

$$\begin{cases} m \leq j \\ m \geq j \end{cases} \implies \underline{-j \leq m \leq j} \quad (4.34)$$

Les valeurs de m sont délimitées les droites $m = \pm j$ formant un cône de valeurs possibles. La valeur maximale se situe forcément sur une de ces deux droites après avoir ajouté p à m ou soustrait q à m) :

$$\begin{cases} J_+ |j, j\rangle = 0 & \exists p \in \mathbb{N} : m+p = j & \rightarrow j-m = p \in \mathbb{N} \\ J_- |j, -j\rangle = 0 & \exists q \in \mathbb{N} : m-p = -j & \rightarrow j+m = q \in \mathbb{N} \end{cases} \quad (4.35)$$

En sommant ces deux relations

$$j = \frac{p+q}{2} = \left\{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots\right\}, \quad m = \frac{q-p}{2} = \{j, -j+1, \dots, j-1, j\} \quad (4.36)$$

Nous avons bien deux nombres quantiques : ils ne peuvent prendre que des valeurs discrètes. Pour j fixé, nous avons $2j+1$ valeurs de m possibles.

En réalité, on ne peut jamais être totalement aligné sur un axe J_x , J_y ou J_z car cela voudrait dire que les deux autres composantes sont totalement connues : impossible en vertu du principe d'incertitude.

4.2.2 Mesure de J_x et J_y dans l'état $|j, m\rangle$

Intéressons-nous aux mesures des différentes projection. Les valeurs propres associées sont les suivantes : $\hat{J}_x \rightarrow m' \hbar$, $\hat{J}_y \rightarrow m'' \hbar$ et $|j, m\rangle \rightarrow m \hbar$. Regardons les valeurs moyennes et les variances

1. *Valeurs moyennes.*

$$\langle jm | J_x | jm \rangle = \langle jm | \frac{1}{2}(J_+ + J_-) | jm \rangle = \frac{1}{2} \langle jm | J_+ | jm \rangle + \frac{1}{2} \langle jm | J_- | jm \rangle = 0 \quad (4.37)$$

Or $J_{\pm} |jm\rangle \propto |j, m \pm 1\rangle$. Comme $|j, m\rangle \perp |j, m \pm 1\rangle$, les valeurs moyennes de J_x et J_y sont nulles.

2. *Variances.*

Il est plus simple de faire apparaître J^2 pour faire apparaître les états propres communs

$$\langle jm | J_x^2 + J_y^2 | jm \rangle = \langle jm | J^2 - J_z^2 | jm \rangle = j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 = \hbar^2(j(j+1) - m^2) \quad (4.38)$$

On a alors

$$\overbrace{\langle jm | J_x^2 | jm \rangle}^{\Delta J_x^2} = \overbrace{\langle jm | J_y^2 | jm \rangle}^{\Delta J_y^2} = \frac{\hbar^2}{2} \{j(j+1) - m^2\} \longrightarrow \Delta J_{\min}^2 = \frac{\hbar^2}{2} \quad (4.39)$$

En effectuant le produit des variances, on obtient

$$\begin{aligned}\Delta J_x \Delta J_y &= \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - m^2) \\ &\geq \frac{\hbar^2}{2} (|m|(|m|+1) - m^2) = \frac{\hbar^2}{2} |m|\end{aligned}\quad (4.40)$$

qui est exactement ce que l'on trouve en appliquant le théorème de Robertson

$$\Delta J_x \Delta J_y \geq \frac{1}{2} |[J_x, J_y]| \geq \frac{\hbar}{2} \underbrace{|\langle J_z \rangle|}_{m\hbar} \geq \frac{\hbar^2}{2} |m| \quad (4.41)$$

Les bornes obtenues sont en fait les états qui saturent le principe d'incertitude et ils correspondent aux états permis les plus proches des pôles nord et sud sur la sphère des moments cinétiques...

4.2.3 Convention de Codon Sortley

Rappelons ce qui a été précédemment vu.

$$\left. \begin{matrix} J^2 \\ J_z \end{matrix} \right\} |j, m\rangle, \quad J_{\pm} |j, m\rangle \propto |j, m \pm 1\rangle \quad (4.42)$$

Nous avons également

$$\|J_{\pm} |j, m\rangle\|^2 = [j(j+1) - m(\pm 1)] \hbar^2 > 0, \quad j \in \mathbb{Z} \text{ ou } \mathbb{Z}/2, \quad -j \leq m \leq j \quad (4.43)$$

La relation de proportionnalité ci-dessus est vrai à une constante près. Par convention, on suppose que la phase de cette proportionnalité est nulle

$$J_{\pm} |j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(\pm 1)} |j, m \pm 1\rangle \quad (4.44)$$

où cette constante de proportionnalité est la constante de Codon Sortley et la phase vaut bien 1.

4.3 Quantification du moment cinétique orbital en base position (l entier)

Les harmoniques sphériques peuvent s'écrire

$$\langle \Omega | l, m \rangle = Y_l^m \quad (4.45)$$

Intéressons-nous maintenant au cas particulier du moment cinétique lorsque l'origine est orbitale. On notera ce moment cinétique \vec{L} .

Nous pouvons décrire \vec{L} en terme d'opérateur

$$\begin{aligned}\hat{L}_z &= \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \quad (\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}) \\ &= -i\hbar(x\partial_y - y\partial_x)\end{aligned}\quad (4.46)$$

Pour démontrer que j (ici particularisé à $j = l$) doit être entier, on gagne à passer aux coordonnées sphériques r, θ, ϕ . Par changement de variables

$$\begin{cases} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{cases} \quad (4.47)$$

Réécrit dans ces coordonnées, nous obtenons

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (4.48)$$

Que devient alors un état propre de \hat{L}_z ? Par définition

$$\begin{aligned} \hat{L}_z \psi_m(\vec{r}) &= m\hbar \psi_m(\vec{r}) \\ \Leftrightarrow -i\hbar \partial_\phi \psi_m(\vec{r}) &= m\hbar \psi_m(\vec{r}) \end{aligned} \quad (4.49)$$

On va utiliser la méthode de Fourier en supposant une séparation des variables

$$\psi_m(\vec{r}) = \Psi_m(r, \theta) \Phi_m(\phi) \quad (4.50)$$

En substituant cette solution

$$\begin{aligned} -i\hbar \partial_\phi \Psi_m(\phi) &= m\hbar \Phi_m(\phi) \\ \Leftrightarrow \partial_\phi \Phi_m(\phi) &= im \Phi_m(\phi) \\ \Leftrightarrow \Phi_m(\phi) &= e^{im\phi} \end{aligned} \quad (4.51)$$

La solution devient alors

$$\psi_m(r, \theta, \phi) = \Psi_m(r, \theta) e^{im\phi} \quad (4.52)$$

Par périodicité, $\phi \rightarrow \phi + 2\pi$. Dès lors

$$\begin{aligned} e^{im(\phi+2\pi)} &= e^{im\phi} \\ e^{im2\pi} &= 1 \end{aligned} \quad \Rightarrow m \in \mathbb{Z} \quad (4.53)$$

Or, nous avons vu précédemment que

$$\begin{cases} l - m \in \mathbb{Z} \\ l + m \in \mathbb{Z} \end{cases} \quad (4.54)$$

Ceci démontre que

$$l \in \mathbb{Z} \quad (4.55)$$

Si l'on considère une valeur demi-entière de l , en tournant de 2π , la fonction d'onde se voit multiplier d'un facteur -1 : le module n'est donc pas modifié. Dès lors, un spin 1/2 est quelque chose de bizarre car il faudrait "tourner deux fois" pour retrouver ce que nous avions initialement. Ceci montre que le spin n'a pas d'équivalent classique. La vision de la "rotation sur soi-même" n'est donc pas correcte (à cause du nombre demi-entier, $s = 1/2$). Néanmoins, cette vision "intuitive" reste utilisée.

4.4 Moment magnétique orbital (spin), rapport gyromagnétique

Il s'agit de la mise en évidence de l'existence du spin. Lorsqu'on a un moment cinétique d'origine orbitale on peut y associer à un moment dipolaire. L'orientation du champ magnétique va jouer avec le moment magnétique : cela déplace les niveaux d'énergie, permettant une mise en évidence du spin. Trois grande expériences ont montré l'existence du spin

1. Expérience de Sten-Gerlach : celle-ci met en évidence le caractère discret du moment cinétique, son caractère quantique. Elle met également en évidence l'effet de spin 1/2.
2. Effet Zeeman

3. Précession de Larmor : un dipôle va tourner lorsqu'il est placé dans un champ magnétique, causant des effets quantiques.

Introduisons l'observable moment cinétique

$$\hat{\vec{\mu}} = \gamma_0 \hat{\vec{L}} \quad (4.56)$$

où γ_0 est le rapport gyromagnétique : il s'agit du rapport entre l'aspect magnétique μ et l'aspect cinétique \vec{L} . L'hamiltonien décrivant cette situation est donné par

$$\hat{H}_M = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B} \quad (4.57)$$

Si on prend le cas particulier d'un atome, la particule tourne dans un potentiel central.

Pas de champ magnétique

Imaginons qu'il n'y ai pas de champ magnétique. Nous avons comme ECOC

$$\{H, L^2, L_z\} \rightsquigarrow |n_r, l, m\rangle \rightarrow \begin{cases} E &= E(n_r, l) \\ L^2 &= l(l+1)\hbar^2 \\ L_z &= \hbar m \end{cases} \quad (4.58)$$

Ces observables ont donc un état propre commun renseigné ci-dessus. Il est important de remarquer que E n'est **pas** fonction de m (car $B = 0$). Comme $-l \geq m \geq l$ et que l'énergie n'est pas fonction de m , cette énergie est $2l + 1$ fois dégénérée.

Dans ce cas sans champ magnétique, nous avons

$$\gamma_0 = -\frac{e}{2m_e}, \quad \mu_z = -\frac{e}{2m_e} L_z = -m \frac{e\hbar}{2m_e} = -m\mu_B \quad (4.59)$$

où μ_z est la projection su moment magnétique suivante l'axe z , m est entier et $\mu_B \approx 9 * 10^{-24} J.T^{-1}$ est le *magnéton de Bohr*. Sa valeur est toute petite car il est associé à l'interaction d'un unique électron dans un champ magnétique. Nous avons ici montré que la projection du moment magnétique ne peut pas prendre n'importe quelle valeur, mais seulement une nombre entier multiplié par une certaine constante.

Avec un champ magnétique

Allumons maintenant un champ magnétique suivant l'axe z

$$\vec{B} = B\vec{1}_z \quad (4.60)$$

Dans notre hamiltonien \hat{H} se rajoute un terme lié à l'interaction magnétique

$$\hat{H}_M = -\hat{\mu}_z B = m\mu_B B \quad (4.61)$$

Il s'agit donc d'un nombre entier multiplier par le magnéton de Bohr que multiplie encore le champ magnétique. Ici, l'énergie sera fonction de m , il y aura donc une levée de la dégénérescence avec l'apparition de $(2l + 1)$ sous-niveaux. L'écart entre deux sous-niveau est donné par $\mu_B B$.

4.5 Moment magnétique intrinsèque, notion de spin

4.5.1 Généralisation : moment cinétique \vec{J}

Nous allons faire l'hypothèse que les formules précédemment vues vont s'étendre au cas étudié à l'instant et généraliser.

On va toujours pouvoir avoir un observateur moment cinétique

$$\hat{\vec{\mu}} = \gamma \hat{\vec{J}}, \quad \hat{H}_M = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B} \quad (4.62)$$

On peut étendre ces formules à n'importe quel observable moment cinétique. On retrouvera la même levée de dégénérescence lors d'un champ. En effet, la différence est que ici, contrairement à l , j peut être demi-entier. Si j est entier, nous observerons un nombre impair de raies. Inversement, si j est demi-entier, le nombre de raies observées serait paires.

Si le spin vaut $1/2 \rightarrow j = 1/2$ et on observe deux raies. C'est cette observation qui a mis en évidence l'existence du spin $1/2$. C'est ce qui a été découvert en regardant les atomes alcalins. Si on regarde les raies on voit apparaître un nombre pair de raie (exp. de spectroscopie). On a donc une double division du moment cinétique : un orbital \vec{L} et un intrinsèque \vec{S} . On trouve les relation semblables

$$\hat{\vec{\mu}}_S = \gamma \hat{\vec{S}}, \quad \hat{H}_M = -\hat{\vec{\mu}}_S \cdot \vec{B} \quad (4.63)$$

Considérons le cas particulier d'un atome. Le facteur gyromagnétique va être traditionnellement écrit comme

$$\gamma = g\gamma_0 \quad \text{où} \quad \gamma_0 = -\frac{e}{2m_e} \quad (4.64)$$

où $g \approx 2$, le *facteur gyromagnétique*.

Le rapport donne le lien entre moment cinétique et magnétique, dans le cas d'un spin il faut tenir compte de ce facteur. Ce qui est intéressant (sans démonstration) c'est que ce facteur gyromagnétique peut être calculé. Si on prend la MQ relativiste (généralisation de l'équation de Schrödinger dans un cadre relativiste) on peut prouver que ce facteur⁴, après de rigoureux calculs, vaut exactement 2. Si on utilise une version encore plus complète (la théorie quantique des champs) où les champs sont également quantifiés, il est possible de recalculer encore ce facteur. Ce qui est intéressant comme anecdote est que le calcul de g a été fait à plus de dix décimales, toutes vérifiées expérimentalement.

$$g = 2.00231930438$$

Un traitement 100% quantique est vérifié expérimentalement, via les spectres. Il s'agit d'une des prédictions de la MQ les plus spectaculaires.

4.5.2 Spin 1/2

Comme nous l'avons fait pour tout moment cinétique, nous avons toujours

$$\vec{S}, \quad \vec{S} \times \vec{S} = i\hbar \vec{S}, \quad [\vec{S}, S^2] = 0 \quad (4.65)$$

Nous avons également un ECOC : il existe alors une base de fonction propres communes aux observables de cet ECOC.

$$\{S^2, S_z\} \quad \rightsquigarrow \quad \begin{cases} S^2 |s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m_s\rangle \\ S_z |s, m_s\rangle = m_s \hbar |s, m_s\rangle \end{cases} \quad -s \leq m_s \leq s \quad (4.66)$$

4. Il n'y a en effet que la relativité qui peut rigoureusement justifier la nécessité d'utiliser le spin.

Pour $s = 1/2, m_s = \pm 1/2 \rightarrow \dim \mathbb{E}_H = 2$. Il est possible de construire une base des états propre

$$\text{BASE : } \begin{cases} |+\rangle &= \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ |-\rangle &= \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{cases} \quad (4.67)$$

Appliquons les observables de notre ECOOC à ces vecteurs de base

$$\begin{aligned} S^2 |\pm\rangle &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 |\pm\rangle = \frac{3\hbar^2}{4} |\pm\rangle \\ S_z |\pm\rangle &= \pm \frac{\hbar}{2} |\pm\rangle \end{aligned} \quad (4.68)$$

Les états propres commun on donc une projection selon z valant $\pm 1/2$. On peut aussi définir des opérateurs de montée et descente

$$\begin{cases} S_+ |+\rangle &= 0 \\ S_- |+\rangle &= \hbar |-\rangle \end{cases} \quad \begin{cases} S_+ |-\rangle &= \hbar |+\rangle \\ S_- |-\rangle &= 0 \end{cases} \quad (4.69)$$

Nous avons obtenu les relations suivantes

$$\begin{cases} S_x &= \frac{1}{2}(S_+ + S_-) \\ S_y &= \frac{1}{2j}(S_+ - S_-) \end{cases} \quad (4.70)$$

Regardons ce que donne l'application de $S_{x,y}$ sur les vecteurs de base

$$\begin{cases} S_x |+\rangle &= \frac{\hbar}{2} |-\rangle \\ S_x |-\rangle &= \frac{\hbar}{2} |+\rangle \end{cases} \quad \begin{cases} S_y |+\rangle &= -\frac{i\hbar}{2} |-\rangle \\ S_y |-\rangle &= -\frac{i\hbar}{2} |+\rangle \end{cases} \quad (4.71)$$

On nomme parfois les vecteurs de la base *up* et *down* et on leur associe une représentation matricielle

$$|+\rangle \equiv |\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |-\rangle \equiv |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.72)$$

On peut exprimer les trois opérateurs dans cette base.

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}_{\sigma_z}, \quad S_x = \frac{\hbar}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}}_{\sigma_x}, \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}}_{\sigma_y}, \quad S^2 = \frac{3\hbar^2}{4} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\mathbb{I}} \quad (4.73)$$

On retrouve les matrices de Pauli. On peut facilement remarquer que

$$\hat{S}_{x,y,z} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_{x,y,z}, \quad \sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \mathbb{1} \quad (4.74)$$

Et donc

$$S^2 = \frac{\hbar^2}{4} (\mathbb{1} + \mathbb{1} + \mathbb{1}) = \frac{3\hbar^2}{4} \mathbb{1} \quad (4.75)$$

Nous pouvons maintenant passer au dernier aspect important : addition ou composition des moments cinétiques. La subtilité se cache dans les nombres quantiques.

4.6 Règles de couplage (addition) de moments cinétiques

Ces règles ont une importance capitale lorsque l'on analyse finement les spectres (un niveau est en fait constitué de très fins sous-niveau) afin d'arriver à la structure fine et hyperfine. Ceci résulte du couplage spin orbite $\vec{L}\vec{S}$. Ces deux moments vont interagir et lever une dégénérescence très légère. Hyperfine, c'est encore plus précis : il s'agit du couplage entre plusieurs spins (le spin de l'électron et du proton pour un atome d'hydrogène, on va pouvoir associer un moment magnétique à ces deux spins ce qui va donner lieu à une levée de la dégénérescence). Ceci mène à la raie à 21cm de l'hydrogène neutre : le fondamental est constitué de deux énergie très peu différente correspondant à une raie de 21 cm. C'est utilisé pour détecter la présence d'hydrogène atomique dans les nuages interstellaires.

Trêve de bavardage, additionnons deux moments cinétiques

$$\left. \begin{array}{l} \vec{J}_1 \in \mathcal{E}_1 \\ \vec{J}_2 \in \mathcal{E}_2 \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} \hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 \times \hat{\vec{J}}_2 \\ = \hat{\vec{J}}_1 \times \mathbb{1}_2 + \mathbb{1}_1 \hat{\vec{J}}_2 \end{array} \quad \hat{\vec{J}} \in \mathcal{E}_1 \times \mathcal{E}_2 \quad (4.76)$$

Les deux relations suivantes sont également vérifiées

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{J} \times \vec{J} = i\hbar \vec{J} \\ [\vec{J}^2, \vec{J}] = 0 \end{array} \right. \quad (4.77)$$

Montrons le

1. Sachant que les commutateurs entre deux opérateurs appartenant à deux espaces distincts sont nuls, nous pouvons directement écrire

$$\begin{aligned} [J_x, J_y] &= [J_{1x} + J_{2x}, J_{1y} + J_{2y}] \\ &= \underbrace{[J_{1x}, J_{1y}]}_{i\hbar J_{1z}} + \underbrace{[J_{2x}, J_{2y}]}_{i\hbar J_{2z}} = i\hbar J_z \end{aligned} \quad (4.78)$$

2. Commençons par développer le carré

$$[J_1^2 + 2J_1 J_2 + J_2^2, J_{1z} + J_{2z}] \quad (4.79)$$

J_1^2 et J_2^2 commutent respectivement avec J_1 et J_2 et leur commutent entre eux (deux opérateurs appartenant à deux espaces distincts...). Nous avons alors

$$[2J_1 J_2] = 2[J_{1x} J_{2x} + J_{1y} J_{2y} + J_{1z} J_{2z}, J_{1z} + J_{2z}] \quad (4.80)$$

où $J_{1z} J_{2z}$ ne joue pas de rôle, pour les même raison que précédemment. Par linéarité

$$2[J_{1x} J_{2x}, J_{1z} J_{2z}] + 2[J_{1y} J_{2y}, J_{1z} J_{2z}] \quad (4.81)$$

Par les règles sur le commutateur, nous avons

$$2J_{1x}(-i\hbar)J_{2y} + 2(-i\hbar)J_{2y}J_{2x} + 2J_{1y}(i\hbar)J_{2x} + 2(i\hbar)J_{1x}J_{2y} = 0 \quad (4.82)$$

On peut montrer (exercice, en vérifiant la commutation) que nous avons bien l'ECOC suivant

$$\{J^2, J_z, J_1^2, J_2^2\} \rightsquigarrow |j, m, j_1, j_2\rangle \quad (4.83)$$

Il s'agit de la *base couplée*.

Nous aurions également pu former une autre base, en partant de l'ECOC trivial suivant

$$\{J_1^2, J_{1z}, J_2^2, J_{2z}\} \rightsquigarrow |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \quad (4.84)$$

Il s'agit de la *base découplée*.

4.6.1 Coefficients de Clebsch-Gordan

Ce sont les coefficients qui interviennent quand on écrit la base couplée en fonction de la base découplée

$$|j, m, j_1, j_2\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{j, m} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \quad (4.85)$$

Parfois, ce coefficient est nul. Il nous reste à voir comment traiter les différents nombres quantiques. Commençons par voir que

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2, \quad J_z = J_{1z} + J_{2z} \quad \rightarrow m = m_1 + m_2 \quad (4.86)$$

Une explication "schématique" a été vue en cours (cours 8) mais il n'est malheureusement pas possible de l'inclure ici. On retiendra qu'il "suffit" d'appliquer les relations triangulaires

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad (4.87)$$

Chapitre 5

Méthodes d'approximations (Schrödinger indépendant du temps)

Deux méthodes seront vues dans ce chapitre : la méthode des perturbations et la méthode des variations.

Pour les perturbations, on considère un hamiltonien proche du problème non perturbé. On part d'un problème proche où l'on a un hamiltonien diagonalisable et, à partir de ce système, on va "allumer" la perturbation et se rapprocher de la situation réelle. Ceci sera possible en utilisant divers développements en série afin de se rapprocher du cas réel.

Pour la méthode des variations, on va définir une fonctionnelle énergie sur laquelle on va appliquer la méthode des variations de sorte à minimiser l'énergie par rapport à une famille de "fonction d'essai". On va ainsi définir une classe de fonction d'onde, les fonctions d'essai, et on va essayer de trouver quelle est celle qui s'approche le plus de la vraie fonction d'onde exacte.

On peut s'intéresser soit au problème stationnaire ou son évolution dans le temps. Pour la méthode des perturbations on verra comment l'utiliser pour l'équation stationnaire (ou indépendante du temps) = :soit comment utiliser cette méthode pour approximer les états propres) ou alors la dépendante du temps (comment peut-on approximer la dynamique d'un système toujours avec la méthode des perturbations). On en déduira la règle d'or de Fermi.

5.1 Méthode des perturbations - équation stationnaire

5.1.1 Principe base - notation

On veut résoudre le problème aux valeurs propres

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (5.1)$$

où \hat{H} est indépendant du temps, il s'agit de l'hamiltonien *perturbé*. Il existe un autre hamiltonien qui est le *non-perturbé*

$$\hat{H}_0 : \text{hamiltonien non perturbé} \quad (5.2)$$

Ce qui est intéressant, c'est que \hat{H}_0 est diagonalisable, ce qui n'est pas nécessairement le cas de \hat{H} . Cet hamiltonien non perturbé donne l'équation aux valeurs propres suivante

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (5.3)$$

Les solutions de cette équation donnent les solutions (désignées par $^{(0)}$) du problème non-perturbé. On peut réécrire l'équation que l'on veut résoudre en fonction de l'hamiltonien non perturbé

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad \text{où} \quad \hat{W} = \lambda \hat{H}_1, \quad \lambda \in \mathbb{R} \quad (5.4)$$

où \hat{W} , un opérateur hermitien, représente la perturbation entre \hat{H}_0 et \hat{H} et λ est un paramètre sans dimension. Toute l'idée est de dire que la perturbation est petite : $\lambda \ll 1$ de sorte que l'on va pouvoir développer en série de puissances de λ . Ainsi, sans trop s'écarter de \hat{H}_0 , on va pouvoir s'intéresser à ce qui nous intéresse dans le voisinage \hat{H}_0 . L'équation que l'on veut résoudre devient alors

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (5.5)$$

Insistons sur le fait que $E_n |\psi_n\rangle$ dépend du paramètre λ : on peut voir ce terme comme une fonction analytique de λ dans un certain domaine de convergence. L'hamiltonien \hat{H}_1 est introduit pour caractériser l'écart entre \hat{H} et \hat{H}_0 . Il ne s'agit que d'une ré-écriture de \hat{W} que l'on cherche également à paramétrer. Les limites suivantes sont vérifiées

$$\begin{aligned} \lim_{\lambda \rightarrow 0} E_n &= E_n^{(0)} \\ \lim_{\lambda \rightarrow 0} |\psi_n\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (5.6)$$

Écrivons maintenant ces fonction comme un développement en série de λ .

$$\begin{cases} |\psi_n\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \\ E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \end{cases} \quad (5.7)$$

Par substitution, nous obtenons

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) \left(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right) = \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \left(|\psi_n^{(0)}\rangle + \dots \right. \\ \left. \dots + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right), \quad \forall \lambda \quad (5.8)$$

Le terme d'ordre 0 est connu mais les différentes corrections $(|\psi_n^{(1)}\rangle, E_n^{(1)}, |\psi_n^{(2)}\rangle, E_n^{(2)}, \dots)$ sont inconnues. Comme ces deux expressions doivent être valables pour tout λ , on va pouvoir procéder à une identification terme à terme

$$\begin{aligned} \lambda^0 : \hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle &= E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \\ \lambda^1 : \hat{H}_0 |\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}_1 |\psi_n^{(0)}\rangle &= E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle \\ \lambda^2 : \hat{H}_0 |\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{H}_1 |\psi_n^{(1)}\rangle &= E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle \\ &\dots \end{aligned} \quad (5.9)$$

La première ligne (λ^0) est trivialement vraie. Plus on descend en ordre, plus on aura une précision dans les séries de puissances. Il ne faut cependant pas oublier la condition de normalisation

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1, \quad \forall \lambda \quad (5.10)$$

On peut exprimer cette condition de normalisation en terme de puissances de λ .

$$\left(\langle \psi_n^{(0)} | + \lambda \langle \psi_n^{(1)} | + \lambda^2 \langle \psi_n^{(2)} | + \dots \right) \left(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right) = 1 \quad (5.11)$$

Nous pouvons à nouveau procéder par identification

$$\begin{aligned}
\lambda^0 &: \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1 \\
\lambda^1 &: \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0 = 2 \operatorname{Re} \left(\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \right) \\
\lambda^2 &: \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0 = 2 \operatorname{Re} \left(\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle \right) + \langle \psi_n^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle \\
&\dots
\end{aligned} \tag{5.12}$$

La première ligne valant l'unité tout comme (5.11), les autres lignes doivent forcément être nulles. On peut remarquer que certains termes sont apparissent sous la forme de conjugués, permettant de faire apparaître la partie réelle de ces termes.

Pour trouver les λ^α , il faut résoudre ce système de proche en proche (la connaissance de la seconde ligne est nécessaire à la résolution de la 3^e, ...). Plus on le résout "loin", plus la précision sera meilleure. Il est possible de voir $|\psi_n\rangle$ comme un développement en série de λ dont chaque terme peut être vu comme un certain ket que l'on peut ré-exprimer dans une base. Une base naturelle est celle du problème non-perturbé :

$$|\psi_n^{(i)}\rangle = \sum_k C_k |\psi_k^{(0)}\rangle \tag{5.13}$$

où les $|\psi_k^{(0)}\rangle$ forment la base non-perturbée.

5.1.2 Perturbation d'un niveau non-dégénéré (1^{er} et 2^e ordre)

Nous allons ici chercher à obtenir une expression de nos énergies et états perturbés. Nous verrons plus tard que la dégénérescence joue un rôle important, mais commençons par nous attarder sur le cas non-dégénéré.

Énergie au premier ordre

Soit notre problème non-perturbé

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \tag{5.14}$$

Nous allons partir de la première équation non triviale de (5.9) (soit celle de λ^1) et la multiplier à gauche par $\langle \psi_n^{(0)} |$

$$\begin{aligned}
\underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle}_{E_n^{(0)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_{=0}} + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle &= E_n^{(0)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_{=0} + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_{=1}
\end{aligned} \tag{5.15}$$

On déduit directement que

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle \tag{5.16}$$

Ce résultat peut être écrit de façon plus générale

$$\begin{aligned}
E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \mathcal{O}(\lambda^2) \\
&= E_n^{(0)} + \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \\
&= E_n^{(0)} + \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}_{\hat{W}} + \mathcal{O}(\lambda^2)
\end{aligned} \tag{5.17}$$

On appelle

$$E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (5.18)$$

le *déplacement de l'énergie* (au premier ordre)(en effet, rappelons que $\hat{W} = \hat{H} - \hat{H}_0$). Il s'agit de l'élément de matrice diagonal (valeur moyenne) de la perturbation \hat{W} dans l'état propre non-perturbé. Il s'agit de la *formule des perturbations*.

Nous allons maintenant regarder la perturbation au premier ordre de l'état propre. Nous avons fait pour l'énergie, il faut faire de même pour l'état propre correspondant.

État propre au premier ordre

La procédure est la même que pour l'énergie au premier ordre mais nous allons cette fois refermer la première équation non triviale de (5.9) avec $\langle \psi_k^{(0)} |$ où $k \neq n$. Le raisonnement est identique

$$\underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle}_{E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle} + \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_{=0 \text{ car } \perp} \quad (5.19)$$

Comme précédemment, nous obtenons

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle = (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (5.20)$$

On peut développer $|\psi_n^{(1)}\rangle$ dans la base des états propre de l'état non perturbé

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_k |\psi_n^{(0)}\rangle \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_{C_k} \quad (5.21)$$

où l'on reconnaît la relation de fermeture. Pour $k \neq n$, nous obtenons

$$\langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = C_k \quad (5.22)$$

En substituant

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_k \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle \quad (5.23)$$

L'expression

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (5.24)$$

devient alors

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \underbrace{\sum_k \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \overbrace{\lambda \hat{H}_1}^{\hat{W}} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle}_{\text{perturbation}} + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (5.25)$$

On obtient une relation "semblable" à celle trouvée pour l'énergie avec l'élément de matrice diagonal de la perturbation (soit la valeur moyenne). Ici, ce qui change, c'est que l'on regarde tous les autres états propres non-perturbés. On peut remarquer que pour calculer la perturbation du n^e état on somme sur tous les **autres** états. Si l'énergie était dégénérée, nous aurions un zéro au dénominateur : cette expression n'est valable que pour des énergies non-dégénérées.

Exemple 1 : oscillateur harmonique

Considérons un oscillateur harmonique d'une autre raideur. Il s'agit d'un cas académique (ce problème peut être résolu en posant $m(1 + \lambda)\omega^2 = \Omega^2$) mais il est intéressant pour illustrer les différences obtenues entre la résolution analytique exacte et la méthode des perturbations.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad \text{où} \quad \begin{cases} \hat{H}_0 &= \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \\ \hat{H}_1 &= \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \lambda^2 \end{cases} \quad (5.26)$$

L'hamiltonien qui nous intéresse est ainsi donné par

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m(1 + \lambda)\omega^2 x^2 \quad (5.27)$$

Nous connaissons l'énergie de l'état non-dégénéré

$$E_n^{(0)} = \left(\frac{1}{2} + n\right) \hbar\omega \quad (5.28)$$

Calculons le déplacement de l'énergie au premier ordre

$$\Delta E_n^{(0)} = \langle \psi_n^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle = \lambda \langle V \rangle_{\psi_n^{(0)}} = \frac{\lambda}{2} E_n^{(0)} \quad (5.29)$$

où nous avons appliqué le théorème du Viriel ($\langle K \rangle = \langle V \rangle = \frac{E_n}{2}$). Nous obtenons comme énergie

$$E_n = \left(\frac{1}{2} + n\right) \hbar\omega + \frac{\lambda}{2} \left(\frac{1}{2} + n\right) \hbar\omega + \mathcal{O}(\lambda^2) = \left(\frac{1}{2} + n\right) \hbar\omega \left\{1 + \frac{\lambda}{2} + \mathcal{O}(\lambda^2)\right\} \quad (5.30)$$

La solution exacte est

$$E_n = \left(\frac{1}{2} + n\right) \hbar\Omega = \left(\frac{1}{2} + n\right) \hbar\sqrt{1 + \lambda} \quad (5.31)$$

Le résultat obtenu par la méthode des perturbation est bien le développement en série en puissance de λ ($\sqrt{1 + \lambda} \approx 1 + \frac{\lambda}{2}$ pour $\lambda \rightarrow 0$).

Exemple 2 : potentiel anharmonique

Considérons un exemple moins trivial que le précédent en rajoutant un potentiel anharmonique, ici un terme en x^4 .

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad \text{où} \quad \begin{cases} \hat{H}_0 &= \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \\ \hat{H}_1 &= \frac{m^2\omega^3}{\hbar^2} x^4 \end{cases} \quad (5.32)$$

Le déplacement de l'énergie au premier ordre est donné par

$$\Delta E_n^{(0)} = \langle \psi_n^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle = \frac{\lambda m^3}{\hbar} \langle \psi_n^{(0)} | x^4 | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (5.33)$$

Pour calculer ce déplacement, on peut utiliser les opérateurs de montée et de descente pour écrire x en fonction de ceux-ci

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (5.34)$$

Il faut dès lors calculer

$$\langle n | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4 | n \rangle \quad (5.35)$$

Les seuls termes contribuant sont ceux qui provoquent deux montées et deux descentes (par exemple $\hat{a}\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger$). Mais arrêtons-nous là pour cet exemple.

Revenons donc à nos moutons. Nous avons

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_k |\psi_k^{(0)}\rangle \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (5.36)$$

Pour quel cela fonctionne correctement, il faut que le terme correctionnel soit relativement "petit" (et donc λ petit). L'état non-perturbé est pondéré par un coefficient 1 que l'on peut voir comme un vecteur colonne dont seul le premier élément est non nul et vaut l'unité. Lorsque l'on allume la perturbation, ce vecteur colonne se voit modifier

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (5.37)$$

où les ... représentent des "nouveaux" coefficients de pondération. La condition de validité de la méthode dit que tous ces "nouveaux" coefficient doivent être petit en norme. Ceci signifie que si on regarde un élément non diagonale :

$$\left| \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle \right| \ll |E_n^{(0)} - E_k^{(0)}|, \quad \forall k \neq n \quad (5.38)$$

Ceci étant dit, intéressons-nous quelque peu au second ordre.

État propre au second ordre

Le point de départ est toujours le même : nous repartons de notre système obtenu par identification et considérons cette fois le terme quadratique. En multipliant à gauche par $\langle \psi_n^{(0)} |$:

$$\underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(2)} \rangle}_{E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle} + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_0 + E_n^{(2)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_1 \quad (5.39)$$

On trouve alors

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (5.40)$$

On remarque que pour déterminer l'énergie à l'ordre deux, il est nécessaire de connaître l'énergie à l'ordre zéro et à l'ordre un : il faut travailler de proche en proche. En substituant l'expression pour l'ordre $|\psi_n^{(1)}\rangle$:

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(1)} \rangle = \sum_k \langle \psi_n^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \sum_k \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (5.41)$$

L'expression

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (5.42)$$

devient alors

$$E_n = \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \overbrace{\lambda \hat{H}_1}^{\hat{W}} | \psi_n^{(0)} \rangle}_{\Delta E_n^{(1)}} + \underbrace{\sum_k \frac{\left| \langle \psi_k^{(0)} | \overbrace{\lambda \hat{H}_1}^{\hat{W}} | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}}_{\Delta E_n^{(2)}} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (5.43)$$

Cette expression ne fait plus qu'apparaître les énergie et états propres de l'état non perturbé. Remarquons que dans la correction au deuxième ordre pour l'état fondamental est négative : le numérateur est toujours positif mais vu que $E_n^{(0)}$ est l'état fondamental, les $E_k^{(0)}$ seront toujours plus grand de sorte que le dénominateur soit toujours négatif.

$$\Delta E_n^{(2)} \leq 0 \quad (5.44)$$

5.1.3 Perturbation d'un niveau dégénéré (1^{er} ordre)

Considérons maintenant le cas où les énergies sont dégénérées et notons i la dégénérescence. En tenant compte de celle-ci, nous pouvons naturellement écrire

$$\hat{H}_0 |psi_{n,i}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |psi_{n,i}^{(0)}\rangle, \quad i = 1, \dots, g_n \quad (5.45)$$

On pourrait avoir une levée de la dégénérescence en allumant la perturbation. Inversement, si nous avons quatre niveaux distincts, il peut être possible d'obtenir une quadruple dégénérescence en éteignant progressivement la perturbation, $\lambda \rightarrow 0$.

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} |\psi_{n,i}\rangle \equiv |\phi_{n,i}\rangle = \sum_{k=1}^{g_n} C_k |\psi_{n,k}^{(0)}\rangle \quad (5.46)$$

En effet, il serait faux de croire que $|\psi_{n,i}\rangle$ va forcément tendre vers $|\psi_{n,i}^{(0)}\rangle$, il n'y a pas de raison de tendre vers les états de base choisis arbitrairement. Il n'y a pas une correspondance mais on sait qu'ils vont tous tendre vers des états qui appartiennent à un certain espace propre. En allumant la perturbation, on pourrait ainsi avoir une levée de la dégénérescence.

$$\begin{cases} |\psi_{n,i}\rangle &= |\phi_{n,i}^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_{n,i}^{(1)}\rangle + \dots \\ E_{n,i} &= E_n^{(0)} + \lambda E_{n,i}^{(1)} + \dots \end{cases} \quad (5.47)$$

Ce qui change c'est que ici, à cause de la dégénérescence, il faut calculer l'ordre zéro de la correction $|\phi_{n,i}^{(0)}\rangle$ (ce qui était avant trivial) en plus des autres termes. Insérons ceci dans l'équation de Schrödinger

$$\langle \psi_{n,j}^{(0)} | H_1 | \phi_{n,i}^{(0)} \rangle = E_{n,i}^{(0)} \langle \psi_{n,j}^{(0)} | \phi_{n,i}^{(0)} \rangle \quad (5.48)$$

Il faut maintenant exprimer les états $|\phi_{n,i}\rangle$ dans la base. Nous avons déjà écrits

$$|\phi_{n,i}^{(0)}\rangle = \sum_{k=1}^{g_n} C_k |\psi_{n,k}^{(0)}\rangle \quad (5.49)$$

Le but est d'ici de déterminer les coefficients C_k jusqu'ici inconnus afin d'obtenir les états propres de l'ordre 0, qui permettront le calcul de l'ordre 1, ...

Fixons n et i et remplaçons notre dernière expression dans l'avant dernière

$$\sum_{k=1}^{g_n} \langle \psi_{n,j}^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_{n,k}^{(0)} \rangle \cdot C_k = E_{n,i}^{(0)} \sum_{k=1}^{g_n} \underbrace{\langle \psi_{n,j}^{(0)} | \psi_{n,k}^{(0)} \rangle}_{\delta_{jk}} \cdot C_k \quad (5.50)$$

On retrouve bien l'élément de matrice de la perturbation. On peut ré-écrire cela de façon plus compacte

$$\sum \left[\underbrace{\langle \psi_{n,j}^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_{n,k}^{(0)} \rangle}_{\mathcal{M}_{jk}} - E_{n,i} \underbrace{\delta_{jk}}_{\mathbb{1}} \right] C_k = 0 \quad (5.51)$$

Intéressons-nous à la différence avec le cas précédent. A l'ordre 1, il suffisait de prendre l'unique élément de matrice $\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle$. Ici, à cause de la dégénérescence, il faut exprimer ça sous la forme d'une matrice de perturbation dans l'espace propre du cas non-dégénéré. C'est cette matrice, d'ordre $g_n \times g_n$ qu'il faudra diagonaliser : les n valeurs propres donneront les n déplacements en énergie dus aux perturbations¹.

$$(\mathcal{M}_{jk} - E\delta_{jk})C_k = 0 \quad (5.52)$$

5.2 Méthode des variations

5.2.1 Fonctionnelle énergie, cas du niveau fondamental

Principe

Considérons un certain $|\phi\rangle \in \mathcal{E}_H$ que l'on nomme *ket d'essai*. Celui-ci va dépendre d'un ou plusieurs paramètres α . Cette méthode se base sur une fonctionnelle particulière : a chaque $|\phi\rangle$ on va faire correspondre une valeur réelle. Cette "fonctionnelle particulière" n'est autre que la fonctionnelle énergie W :

$$\text{Fonctionnelle énergie : } W(|\phi\rangle) \equiv \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (5.53)$$

On peut voir celle-ci comme une "*énergie moyenne de ϕ* ". En particulier, regardons l'application de la fonctionnelle sur un état propre

$$\underline{W(|\psi_n\rangle)} = E_n \quad (5.54)$$

Niveau fondamental

Quel que soit le ket sur lequel on applique notre fonctionnelle, on obtient toujours une borne supérieure à l'énergie du niveau fondamental

$$\begin{aligned} W(|\phi\rangle) &\geq E_0 & \forall |\phi\rangle \\ W(|\phi\rangle) &= 0 & \Leftrightarrow |\phi\rangle = |\psi_0\rangle \end{aligned} \quad (5.55)$$

Montrons le. Pour cela, exprimons $|\phi\rangle$ sous la forme d'une combinaison linéaire des états $|\psi_n\rangle$

$$|\phi\rangle = \sum_n C_n |\psi_n\rangle \quad (5.56)$$

On montre alors aisément le résultat annoncé

$$\left\{ \begin{aligned} \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle &= \sum_{n,n'} C_n^* C_n \underbrace{\langle \psi_{n'} | \hat{H} | \psi_n \rangle}_{\delta_{n,n'}} = \sum_n |C_n|^2 E_n \\ \langle \phi | \phi \rangle &= \sum_n |C_n|^2 \\ \rightarrow &\sum_n |C_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |C_n|^2 \Leftrightarrow \sum_n \underbrace{|C_n|^2}_{\geq 0, \forall n} \underbrace{(E_n - E_0)}_{\geq 0, \forall n} \geq 0 \end{aligned} \right. \quad (5.57)$$

On peut ainsi avoir une assez bonne approximation du fondamental mais en l'approchant par le haut : il s'agit bien d'une borne supérieure. Pour trouver le niveau fondamental, il faut minimiser

1. Le cas non dégénéré n'est que le cas particulier de la matrice 1×1

$W(|\phi_\alpha\rangle) = W(\alpha)$: le problème sera de minimiser α . Commençons par un exemple très simple et académique : l'oscillateur harmonique.

EXEMPLE 1 : L'OSCILLATEUR HARMONIQUE

L'hamiltonien de l'O.H. est donné par

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (5.58)$$

Il faut choisir une fonction d'onde de x qui dépend de α en guise de fonction d'essai. Considérons

$$\phi(x) = \sqrt{\frac{2\alpha^3}{\pi}} \frac{1}{x^2 + \alpha^2} \quad (5.59)$$

Nous devons calculer (pas la peine de prendre le conjugué, la fonction d'essai est entièrement réelle)

$$\begin{aligned} \langle \phi_\alpha | \hat{H} | \phi_\alpha \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_\alpha(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) \phi_\alpha(x) \, dx \\ &= \frac{\hbar^2}{4m\alpha^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 \alpha^2 \end{aligned} \quad (5.60)$$

Nous devons minimiser cette fonction en α

$$E_{approx} = \min_{\alpha} W(\alpha) \quad (5.61)$$

En posant $x = \alpha^2$, on trouve

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{\hbar^2}{4mx} + \frac{1}{2}m\omega x \\ \rightarrow 0 &= \frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{\hbar^2}{4mx^2} + \frac{1}{2}m\omega \end{aligned} \quad (5.62)$$

Nous trouvons

$$x^2 = \frac{\hbar^2}{2m^2\omega^2} \Leftrightarrow \alpha^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{2}m\omega} \quad (5.63)$$

En substituant ceci, on trouve l'énergie approximée

$$\begin{aligned} E_{approx} &= \min_{\alpha} W(\alpha) \\ &= \frac{\hbar^2}{4m} \frac{m\omega\sqrt{2}}{\hbar} + \frac{1}{2}m\omega \frac{\hbar}{\sqrt{2}m\omega} \\ &= \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (5.64)$$

On vérifie bien que

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} < E_{approx} = \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2}} \quad (5.65)$$

Il est possible de retrouver le principe d'incertitude de Heisenberg en se basant sur la relation

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \geq E_0 \quad (5.66)$$

Partons du cas de l'oscillateur harmonique

$$\frac{1}{2m} \langle \phi | p^2 | \phi \rangle + \frac{1}{2}m\omega^2 \langle \phi | x^2 | \phi \rangle \geq \frac{\hbar\omega}{2} \quad (5.67)$$

Multiplions cette expression par $m\omega$:

$$(m\omega)^2 \langle \phi | x^2 | \phi \rangle - \hbar(m\omega) + \langle \phi | p^2 | \phi \rangle \geq 0 \quad \forall(m\omega) \quad (5.68)$$

Pour que ceci soit vrai, il faut que le discriminant de cette expression soit négatif ou nul

$$\Delta = \hbar^2 - 4 \langle \phi | x^2 | \phi \rangle \langle \phi | p^2 | \phi \rangle \geq 0 \quad \Leftrightarrow \quad \langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad (5.69)$$

Où encore

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (5.70)$$

Ce résultat est logique si l'on se souvient que le principe d'incertitude d'Heisenberg découle du fait que l'on ne peut descendre plus bas que le fondamental sans quoi on connaîtrait la position et l'impulsion avec trop de précision. Ce n'est donc pas une surprise de déduire une telle expression du principe des variations.

RMQ2 : RELATION ENTRE PERTURBATION 1ER ORDRE ET VARIATIONS

Pour les perturbations aux premier ordre

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \underbrace{\lambda \hat{H}_1}_W, & E_0^{1er} &= E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} \\ & & &= \langle \psi_0^{(0)} | H_0 | \psi_0^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_0^{(0)} | H_1 | \psi_0^{(0)} \rangle \\ & & &= \langle \psi_0^{(0)} | H_0 + \lambda H_1 | \psi_0^{(0)} \rangle \\ & & &= \langle \psi_0^{(0)} | H | \psi_0^{(0)} \rangle \\ & & &\equiv W(|\psi_0^{(0)}\rangle) \geq E_0 \end{aligned} \quad (5.71)$$

En effet, il suffit de considérer que $|\psi_0^{(0)}\rangle$ joue le rôle de la fonction d'essai. On montre également, par la même occasion, que le premier ordre des perturbations surestime toujours l'énergie fondamentale (ce qui est cohérent avec le fait que, pour le fondamental, la correction au second ordre est négative).

5.2.2 Théorème de Ritz

La fonctionnelle $W(|\phi\rangle)$ est stationnaire au voisinage des états propres de \hat{H} . Dès lors, pour toute variation infinitésimale, la fonctionnelle sera nulle ssi le ket d'essai est un des états propres de \hat{H} :

$$\delta W = 0, \quad \forall |\delta\phi\rangle \quad \Leftrightarrow \quad |\phi\rangle = \text{état propre de } \hat{H} |\psi_n\rangle \quad (5.72)$$

On part d'un ket d'essai et on lui applique une variation infinitésimale, de même pour W

$$\begin{aligned} |\phi\rangle &\longrightarrow |\phi\rangle + |\delta\phi\rangle \\ W &\longrightarrow W + \delta W \end{aligned} \quad (5.73)$$

On va alors effectuer tous les calculs au premier ordre du calcul des variation. On peut réécrire la fonctionnelle en faisant passer le dénominateur de l'autre côté

$$\langle \phi | \phi \rangle W = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \quad (5.74)$$

Appliquons la variation infinitésimale

$$\langle \delta\phi | \hat{H} - W | \phi \rangle + \langle \phi | \hat{H} - W | \delta\phi \rangle = \langle \phi | \phi \rangle \delta W \quad (5.75)$$

1. Si la fonction d'essai est un état propre

$$\begin{aligned} \begin{aligned} |\phi\rangle &= |\psi_n\rangle \\ W &= E_n \end{aligned} &\Rightarrow \underbrace{\langle \delta\phi | \hat{H} - E_n | \psi_n \rangle}_{=0} + \underbrace{\langle \psi_n | \hat{H} - E_n | \delta\phi \rangle}_{=0} = \langle \psi_n | \psi_n \rangle \delta W \end{aligned} \quad (5.76)$$

Dès lors

$$\delta\omega = 0, \quad \forall |\delta\phi\rangle \quad (5.77)$$

2. Si la fonctionnelle est stationnaire

$$\begin{aligned} \delta W = 0, \quad \forall |\delta\phi\rangle &\Rightarrow \langle \delta\phi | \hat{H} - W | \phi \rangle + \langle \phi | \hat{H} - W | \delta\phi \rangle = 0 \quad \forall |\delta\phi\rangle \\ &\Rightarrow -i \langle \delta\phi | \hat{H} - W | \phi \rangle + i \langle \phi | \hat{H} - W | \delta\phi \rangle = 0 \quad \forall i |\delta\phi\rangle \end{aligned} \quad (5.78)$$

En effectuant la différence (les i se simplifient, ils ne sont utiles que pour insérer un signe négatif)

$$\langle \delta\phi | \hat{H} - W | \phi \rangle = 0, \quad \forall \delta\phi \quad (5.79)$$

On en déduit les implications suivantes

$$\hat{H} |\psi\rangle = W |\phi\rangle \quad \Rightarrow \quad |\phi\rangle = |\psi_n\rangle \quad ; \quad W = E_n \quad (5.80)$$

En 1., nous avons montré qu'un état propre implique un état stationnaire alors que en 2. nous avons montré que si la fonctionnelle est stationnaire, c'est qu'il s'agit d'un état propre. La méthode des variations nous fournit assez bonne estimation de l'énergie, le terme d'erreur étant quadratique.

$$W(|\psi_n\rangle + \epsilon|\xi\rangle) = E_n + \mathcal{O}(\epsilon^2), \quad \epsilon \ll 1 \quad (5.81)$$

où $\epsilon|\xi\rangle$ est un terme d'erreur.

Supposons que l'on ait déjà obtenu l'état fondamental $|\psi_0\rangle, E_0$. Pour une fonction d'essai $|\phi\rangle$ **orthogonale** à $|\psi_0\rangle$, comme $W(|\phi\rangle) \geq E_1$, on obtient le premier état excité en minimisant la fonctionnelle.

Démonstration.

$$\frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\sum |C_n|^2 E_n} \geq \frac{E_1 \langle \phi | \phi \rangle}{E_1 \sum |C_n|^2} \quad (5.82)$$

Comme

$$|\phi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} C_n |\psi_n\rangle, \quad C_0 = 0 \quad (5.83)$$

On montre que

$$\sum |C_n|^2 (E_n - E_1) \geq 0 \quad (5.84)$$

□

Comment faire en sorte que $|\phi\rangle \perp |\psi_0\rangle$? En pratique, nous aurons à disposition d'autres observables telles que $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$, il suffira de choisir une famille de fonction d'essai dans les fonctions propres d'une autres valeurs propre de \hat{A} . Par exemple, si $l = 0$ donne le fondamental, on choisira une fonction d'essai avec $l = 1$ pour garantir l'orthogonalité.

Chapitre 6

Méthodes d'approximation (Schrödinger dépendant du temps)

6.1 Méthode des perturbations dépendant du temps

6.1.1 Principe de base, résolution itérative, fréquence/pulsation de Bohr

Principe de base

Cette fois-ci, l'équation que nous voulons répondre dépend du temps

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (6.1)$$

Afin de se rafraîchir la mémoire, ouvrons une petite parenthèse dans le cas où \hat{H} ne dépend pas du temps. Nous avons alors utilisé les opérateurs d'évolution

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t} |\psi(t=0)\rangle \quad (6.2)$$

Sachant que

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (6.3)$$

Il était possible d'écrire

$$\begin{aligned} |\psi_n(0)\rangle = \sum a_n(0) |\psi_n\rangle \quad \rightarrow \quad |\psi(t)\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t} \left(\sum a_n(0) |\psi_n\rangle \right) \\ &= \sum_n a_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\psi_n\rangle \end{aligned} \quad (6.4)$$

On voit apparaître une phase tournante, l'évolution du système est ici fixée (la dynamique du système est entièrement déterminée par les états propre de l'équation stationnaire). Fermons cette parenthèse et considérons un hamiltonien qui dépend du temps de la forme suivante

$$H(t) = H_0 + W(t) \quad (6.5)$$

La différence est que la perturbation dépend du temps alors que l'hamiltonien non perturbé est **indépendant** du temps. Le terme de perturbation est "petit" et lui dépend du temps. On suppose que l'on connaît la solution du problème non perturbé. On peut donc écrire

$$\hat{H}_0 |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle. \quad \text{On suppose } \hat{W}(t) = 0 \text{ pour } t < 0 \quad (6.6)$$

On suppose également que le système est initialement (jusqu'à l'instant $t = 0$) dans un des états propres $|\psi_i\rangle$ initial. Nous avons un état stationnaire jusqu'à l'instant 0 ou on allume une perturbation petite par rapport à \hat{H} (par exemple un champ magnétique faible). On va supposer dans la suite que

$$\hat{W}(t) = \lambda \hat{V}(t), \quad \lambda \ll 1 \quad (6.7)$$

Système d'équations différentielles

Le point de départ c'est d'essayer de résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps. On va écrire un SD à partir d'une ED mais avant ça, substituons l'expression de \hat{H}

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{W}(t)) |\psi(t)\rangle \quad (6.8)$$

Soit $|\psi(t)\rangle = \sum_k C_k(t) |\psi_k\rangle$ où les $|\psi_k\rangle$ sont indépendants du temps. On obtient alors

$$i\hbar \sum_k \frac{d}{dt} C_k |\psi_k\rangle = \sum_k C_k \underbrace{\hat{H}_0}_{E_n |\psi_k\rangle} |\psi_k\rangle + \sum_k C_k \hat{W}(t) |\psi_k\rangle \quad (6.9)$$

Si on projette par $|\psi_n\rangle$, seul le terme n va rester dans la somme (états orthonormés formant une base). On aura alors

$$\forall n : i\hbar \frac{d}{dt} C_n = C_n E_n + \sum_k C_k \underbrace{\langle \psi_n | \hat{W}(t) | \psi_k \rangle}_{W_{n,k}(t)} \quad (6.10)$$

où $W_{n,k}(t)$ est une matrice dépendant du temps. A cause du terme contenant cette matrice, nous obtiendrons des termes couplés (éléments hors diagonaux). Il s'agit de la matrice des éléments de matrice. Quand il n'y avait pas de perturbations, les C_k seraient juste les coefficients de base avec une phase tournante. Posons alors

$$C_n(t) = b_n(t) \cdot e^{-i/\hbar E_n t} = b_n(t) \cdot e^{1/i\hbar E_n t} \quad (6.11)$$

Le fait qu'il y ait une perturbation fait que l'on va s'écarter de la solution analytique toute simple connue. En dérivant par rapport au temps

$$i\hbar \left(\frac{d}{dt} b_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} + \frac{E_n}{i\hbar} b_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \right) = b_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} + \sum_k b_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} W_{n,k}(t) \quad (6.12)$$

où encore

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} W_{n,k}(t) b_k, \quad \forall n \quad (6.13)$$

où $\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}$ est la *pulsation de Bohr* associée à la transition $t \rightarrow n$. La force de couplage de la transition $k \rightarrow n$ est donné par

$$W_{n,k}(t) = |\psi_n\rangle \hat{W}(t) |\psi_k\rangle \quad (6.14)$$

Celle-ci sera d'autant plus grande que la transition est forte.

L'équation (6.13) est exacte. Nous allons écrire la perturbation

$$\hat{W}(t) = \lambda \hat{V}(t) \quad (6.15)$$

avec $\lambda \ll 1$. Comme la résolution de l'équation exacte n'est pas toujours possible, nous allons la ré-écrire en puissance de λ

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + \dots \quad (6.16)$$

En substituant dans (6.13) ($\forall n, \forall \lambda$)

$$i\hbar \frac{d}{dt} (b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + \dots) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} \lambda V_{n,k}(t) b_k [b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + \dots] \quad (6.17)$$

Appelons s la puissance de λ ($s = 0$ désigne alors le terme indépendant de λ) et, ceci étant vrai pour tout n , identifions les termes

$$\begin{aligned} s = 0; & \quad i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(0)}(t) = 0 \rightarrow b_n^{(0)} = \text{cste} \\ s = 1; & \quad i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(1)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} V_{nk}(t) b_k^{(0)}(t) \\ & \quad \dots \\ s & \quad ; \quad i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(s)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} V_{nk}(t) b_k^{(s-1)}(t) \end{aligned} \quad (6.18)$$

Nous avons ici établi un système différentiel. Pour le résoudre, il est nécessaire de préciser les conditions initiales. Supposons qu'à l'état initial, nous sommes dans un état propre de l'état non-perturbé

$$CI : |\psi(t=0)\rangle = |\psi_i\rangle \quad (6.19)$$

En se basant sur

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k C_k(t) |\psi_k\rangle = \sum_k b_k(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} |\psi_k\rangle \quad (6.20)$$

Il en vient que

$$b_n(t=0) = \delta_{n,i} \quad (6.21)$$

Le développement en série de λ devient

$$b_n(0) = b_n^{(0)}(0) + \lambda b_n^{(1)}(0) + \lambda^2 b_n^{(2)}(0) + \dots \quad (6.22)$$

On peut ainsi écrire notre CI en terme de perturbation. Connaissant la valeur à l'ordre zéro, par identification, tous les autres termes doivent forcément être nuls

$$\begin{cases} b_n^{(0)} = \delta_{n,i} \\ b_n^{(s)} = 0 \end{cases} \quad \forall s \geq 1 \quad (6.23)$$

Ré-écrivons notre SD

$$\begin{aligned} s = 0; & \quad \rightarrow b_n^{(0)}(t) = \delta_{n,i} \\ s = 1; & \quad \rightarrow b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \sum_k e^{i\omega_{nk}t'} V_{nk}(t') \delta_{k,i} dt' = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t') dt' \\ s = 2; & \quad i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(2)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} V_{nk}(t) \cdot \int_0^t e^{i\omega_{ni}t''} V_{ni}(t'') dt'' \\ & \quad \rightarrow b_n^{(2)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt' \sum_k e^{i\omega_{nk}t'} V_{nk}(t') \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_{ki}t''} V_{ki} dt'' \\ & \quad \dots \end{aligned} \quad (6.24)$$

On peut continuer à résoudre ce système de proche en proche.

6.1.2 Probabilité de transition, perturbation constante

Probabilité de transition

On s'intéresse aux coefficients donnant les amplitudes de proba d'occuper chacun des états n ¹ :

$$\begin{aligned} b_n(t) &= b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \mathcal{O}(\lambda^2) \\ &= \delta_{n,i} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} W_{ni}(t') dt' \end{aligned} \quad (6.25)$$

1. Rappel : $\lambda \hat{V} = \hat{W}$

On s'intéresse à la probabilité de transition suivante : Quel est la probabilité d'être initialement dans l'état initial i et, après allumage de la perturbation, de se trouver dans un état f à l'instant t

$$\mathbb{P}_{if}(t) = |\langle \psi_f | \psi(t) \rangle|^2 = |C_f(t)|^2 = |b_f(t)|^2 \quad (6.26)$$

On peut directement lire cette probabilité en remplaçant n par f dans (6.25) et en prenant le module carré de cette expression :

$$\mathbb{P}_{if}(t) = \left| \delta_{f,i} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{if}(t') dt' \right|^2 \quad (6.27)$$

Deux cas peuvent se manifester

1. Si $f \neq i$, il s'agit d'une "vraie" transition²

$$\mathbb{P}_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') \right|^2 + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (6.28)$$

On peut interpréter ceci de la façon suivante : une perturbation a lieu dans une fenêtre temporelle $0 - t$ et est nulle en dehors. Ceci n'est autre que le module carré d'une transformée de Fourier de la perturbation évaluée à la pulsation de Bohr ω_{fi} .

2. Si $f = i$, on "reste" sur place

$$\begin{aligned} \mathbb{P}_{ii}(t) &= \left| \underbrace{1}_{\text{Re}} + \underbrace{\frac{1}{i\hbar} \dots}_{\text{Im}} + \mathcal{O}(\lambda^2) \right|^2 \\ &= 1 + \underbrace{\frac{1}{\hbar} \left| \int \dots \right|^2}_{\lambda^2} + \mathcal{O}(\lambda^2) \\ &= 1 + \mathcal{O}(\lambda^2) \end{aligned} \quad (6.29)$$

Ce n'est pas la bonne manière de calculer la probabilité de rester sur place. Si on veut malgré tout calculer la probabilité de rester sur l'instant initial :

$$\mathbb{P}_{ii}(t) = 1 - \sum_{f \neq i} \mathbb{P}_{if}(t) \longrightarrow \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (6.30)$$

On ne peut pas aller plus loin tant que l'on ne pose pas une forme spécifique de la perturbation W_{fi} . Nous allons considérer un cas horriblement particulier, celui d'une perturbation constante.

Perturbation constante

On suppose une perturbation "échelon" constante de 0 à t et nul pour $t' > t$

$$W_{fi}(t') = W_{fi}(t), 0 \leq t' \leq t \quad (6.31)$$

La probabilité de transition $i \rightarrow f$ devient

$$\begin{aligned} \mathbb{P}_{if}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| W_{fi} \int_0^t dt e^{i\omega_{fi}t} \right|^2 \\ &= \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} \left| \frac{e^{i\omega_{fi}t} - 1}{i\omega_{fi}} \right|^2 = \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} \underbrace{\left(\frac{\sin \frac{1}{2}\omega_{fi}t}{\frac{1}{2}\omega_{fi}} \right)^2}_{F(\omega_{fi},t)} \end{aligned} \quad (6.32)$$

2. Le terme en $\mathcal{O}(\lambda^3)$ vient du produit $(\lambda + \mathcal{O}(\lambda^2))(\lambda + \mathcal{O}(\lambda^2))$.

On a fait apparaître une certaine fonction de la pulsation et du temps

$$F(\omega, t) = \left(\frac{\sin \frac{1}{2}\omega t}{\frac{1}{2}\omega} \right) \quad (6.33)$$

Etudions cette fonction en fixant la pulsation dans un premier temps, puis fixons le temps.

- ω fixé : la transition $i \rightarrow f$ est fixée ; comment évolue dans le temps la probabilité de transition ? On peut écrire, en utilisant la formule de l'arc-double

$$F(\omega, k) = \frac{1}{2} \frac{(1 - \cos \omega t)}{\frac{\omega^2}{4}} = \frac{2}{\omega^2} (1 - \cos \omega t) \quad (6.34)$$

La probabilité de transition devient alors

$$\mathbb{P}_{if}(t) = \frac{2|W_{fi}|^2}{\hbar^2 \omega^2} (1 - \cos \omega t) \quad (6.35)$$

Cette probabilité de présence est nulle pour tous les temps multiples entier pairs de π/ω .

Généralement, l'amplitude $\frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2 \omega^2}$ est plutôt petite. C'est le cas si

$$\frac{4|W_{fi}|^2}{\hbar^2 \omega^2} \ll 1 \quad \Leftrightarrow \quad |W_{fi}| \ll |E_f - E_i| \quad (6.36)$$

Ceci exprime que le coupage entre l'état final et l'état initial doit être beaucoup plus petit que la différence d'énergie entre ces états. Cette différence ne doit cependant pas être trop petite afin d'avoir le temps de l'observer. Il faut que

$$t \geq \frac{\hbar}{|E_f - E_i|} \quad (6.37)$$

Il s'agit du *temps de Bohr* ?

- t fixé : on obtient une fonction paire en ω

$$F(\omega, t) = t^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{\omega t}{\hbar} \right) \quad (6.38)$$

Cette fonction gouverne la probabilité de transition. Étant paire, certains états finaux seront supérieurs à l'état initial, d'autres inférieurs. Il s'agit d'un sinus cardinal dont le lobe central est plus important que les autres : l'essentiel de la probabilité de transition va se situer dans des états finaux qui ont des énergies proches de l'état initial. Il s'agit d'une fenêtre de largeur $\frac{4\pi}{k}$, soit la largeur entre les deux premiers zéros (l'un positif, l'autre négatif)

$$\frac{|E_f - E_i|}{\hbar} \leq \frac{2\pi}{k} \quad \Leftrightarrow \quad |E_f - E_i| \leq \frac{\hbar}{k} \quad (6.39)$$

Notons qu'il n'y a ici pas de raison d'avoir conservation de l'énergie, $H(t)$ n'est qu'un hamiltonien dépendant du temps qui peut puiser ou donner de l'énergie. On aura cependant un semblant de conservation de l'énergie pour des temps suffisamment grand.

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(\omega, t) d\omega = 2\pi t \quad (6.40)$$

Lorsque $t \rightarrow \infty$, $F(\omega, t) \approx 2\pi\delta(\omega)$ ce qui revient à une conservation de l'énergie.

6.1.3 Règle d'or de Fermi, notion de densité d'états

Imaginons que nous avons initialement un niveau d'énergie i et que cet unique niveau évolue vers un continuum. Soit un domaine D_α de ce continuum. On s'intéresse maintenant à la probabilité de passer de l'état i à un domaine D_α

$$\mathbb{P}(i \rightarrow D_\alpha, t) = \int_{D_\alpha} |\langle \alpha | \psi(t) \rangle|^2 d\alpha \quad (6.41)$$

Intéressons-nous au produit scalaire apparaissant ci-dessus

$$|\langle \alpha | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |W_{\alpha i}|^2 F(\omega, t) \quad (6.42)$$

où $\omega = \frac{E-E_i}{\hbar}$. Pour exprimer notre probabilité, il faut regarder tous les états finaux qui ont une énergie E . On utilise pour cela

$$d\alpha = \rho(E).dE \quad \Leftrightarrow \quad \rho(E) = \frac{d\alpha}{dE} \quad (6.43)$$

où $\rho(E)$ est la *densité de niveau*, soit le nombre de niveaux par intervalle de valeurs de l'énergie. En substituant cette expression dans $\mathbb{P}(i \rightarrow D_\alpha, t)$

$$\mathbb{P}(i \rightarrow D_\alpha, t) = \frac{1}{\hbar^2} \int |\langle \alpha(E) | \hat{W} | i \rangle|^2 F\left(\frac{E-E_i}{\hbar}, t\right) \frac{d\alpha}{dE} . dE \quad (6.44)$$

où l'on a multiplié le membre de droite par dE/dE dans le but de faire apparaître ρ . Pour un temps suffisamment grand (ceci permet de ne devoir tenir compte que des états finaux qui ont la même énergie que l'état initial :

$$\mathbb{P}(i \rightarrow D_\alpha, t) \approx \frac{1}{\hbar^2} \int |\langle \alpha(E) | \hat{W} | i \rangle|^2 2\pi \delta\left(\frac{E-E_i}{\hbar}\right) \rho(E) dE \quad (6.45)$$

Sachant que $\delta(f(x)) = \sum_k \frac{\delta(x-x_k)}{f'(x_k)}$, $\delta\left(\frac{E-E_i}{\hbar}\right)$ devient $\frac{\delta(E-E_i)}{1/\hbar}$:

$$\begin{aligned} \mathbb{P}(i \rightarrow D_\alpha, t) &\approx \frac{1}{\hbar^2} |\langle \alpha(E_i) | \hat{W} | i \rangle|^2 2\pi t \hbar \rho(E_i) \\ &\approx \frac{2\pi t}{\hbar} |\langle \alpha(E_i) | \hat{W} | i \rangle|^2 \rho(E_i) \end{aligned} \quad (6.46)$$

La *probabilité de transition par unité de temps* s'exprime alors

$$\mathbb{P}_{if} \equiv \frac{\mathbb{P}(i \rightarrow D_\alpha, t)}{t} = \underbrace{\frac{2\pi}{\hbar} |\langle \alpha(E_i) | \hat{W} | i \rangle|^2 \rho(E_i)}_{\text{Règle d'or de Fermi}} \quad (6.47)$$

Il s'agit d'une règle géométrique dans l'espace des phases nous informant sur le nombre d'états suffisamment proches que pour pouvoir subir une transition. On y voit le produit entre un facteur géométrique $\rho(E)$ (si beaucoup d'états sont concernés, la probabilité se verra augmentée) et un facteur de couplage entre l'état initial et l'état final.

6.2 Approximation soudaine

L'approximation soudaine s'applique dans le cas où \hat{H} dépend du temps, mais varie très rapidement par rapport au temps caractéristique du système. Il s'agit par exemple du cas de la désintégration β d'un atome : la dynamique du noyau électronique peut être vue comme une modification instantanée de l'hamiltonien au moment où la désintégration se produit.

Mathématiquement, cela s'exprime simplement (on suppose que les deux hamiltoniens sont diagonalisables).

$$H = \begin{cases} H_0 & t < 0, \\ H_1 & t \geq 0, \end{cases} \quad \begin{aligned} H_0 |\psi_k\rangle &= E_k^{(0)} |\psi_k\rangle \\ H_0 |\phi_n\rangle &= E_k^{(1)} |\phi_n\rangle \end{aligned} \quad (6.48)$$

Une discontinuité sera présente au niveau de la dérivée temporelle mais le vecteur d'état, lui, est continu. La seule évolution temporelle se produisant à l'instant zéro, les deux sous-hamiltoniens ne dépendent pas du temps : on peut écrire les états comme une combinaison de phases tour- nantes

$$|\psi(t)\rangle = \begin{cases} \sum_k a_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t} & t < 0 \\ \sum_n b_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(1)} t} & t \geq 0 \end{cases} \quad (6.49)$$

Par continuité en $t = 0$

$$\sum_k a_k |\psi_k\rangle = \sum_n b_n |\phi_n\rangle \quad (6.50)$$

Pour trouver b_n , il suffit de multiplier cette expression par le bra $\langle\phi_n|$

$$b_n = \sum_k a_k \langle\phi_n|\psi_k\rangle \quad (6.51)$$

La connaissance de la condition initiale permet de déterminer les coefficients a_k . Supposons que pour un temps inférieur à t_0 , on soit dans un état connu

$$\underline{\text{C.I.}} : t_0 < 0 \quad ; \quad \text{état} \quad |\psi(t_0)\rangle \quad (6.52)$$

En appliquant notre condition initiale

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_k a_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t_0} |\psi_k\rangle \quad \Rightarrow \quad a_k = e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t_0} \langle\psi_k|\psi(t_0)\rangle \quad (6.53)$$

En substituant l'expression de a_k , on détermine celle de b_n

$$b_n = \sum_k a_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t_0} \langle\psi_k|\psi(t_0)\rangle \langle\phi_n|\psi_k\rangle \quad (6.54)$$

Considérons le cas particulier où l'on se trouve dans un état propre à l'instant initial t_0

$$|\psi(t_0)\rangle = |\psi_i\rangle \quad (6.55)$$

Dans ce cas, les a_k deviennent

$$a_k = e^{i\cdots} \delta_{ki} = \delta_{ki} \quad (6.56)$$

Les b_n deviennent alors

$$b_n = \sum_k \delta_{ki} \langle\phi_n|\psi_k\rangle = |\phi_n\rangle \langle\phi_i| \quad (6.57)$$

En remplaçant n par f (état final), on peut trouver la probabilité de transition de l'état initial i à l'état final f (la probabilité est donnée par le module carré de l'amplitude de probabilité, soit b_n pour $t \geq 0$)

$$\mathbb{P}_{i \rightarrow f} = |\langle\phi_f|\psi_i\rangle|^2 \quad (6.58)$$

6.3 Approximation adiabatique

Cette seconde approximation est très utilisée en mécanique quantique pour une situation inverse à la précédente. Ici \hat{H} dépend toujours du temps mais on imagine qu'il évolue très lentement par rapport au temps caractéristique du système (temps lié à l'inverse des énergies de transitions entre niveaux). Le point de départ est toujours le même : l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (6.59)$$

Dans cette équation, t n'est qu'un paramètre réel : à chaque instant t , l'hamiltonien est fixé

$$t \text{ fixé} : \hat{H}(t) |\psi_k(t)\rangle = E_k(t) |\psi_k(t)\rangle \quad (6.60)$$

où $|\psi_k(t)\rangle$ et $E_k(t)$ sont respectivement les *vecteurs propres instantanés* et les *énergies propres instantanées*. Une fois t fixé, on peut diagonaliser $\hat{H}(t)$ et trouver une base. Dans cette base, on peut développer les vecteurs d'états (cette base dépend du temps (elle tourne dans le temps) : c'est une base tournante)

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k C_k(t) |\psi_k(t)\rangle \quad (6.61)$$

Si à un moment \hat{H} s'arrête d'évoluer, les coefficients $C_k(t)$ seraient donnés par

$$C_k(t) = b_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \quad (6.62)$$

Ici, nous sommes dans un cas où \hat{H} n'évolue que très peu. On va s'inspirer de cette expressions en imposant la forme de $C_k(t)$

$$|\psi(t)\rangle \equiv \sum_k b_k(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E_k(t')} |\psi_k(t)\rangle \quad (6.63)$$

Pour rappel, ce n'est pas la bonne forme pour l'opérateur d'évolution (c'est tentant, mais non. Voir chapitres précédents). Compte-tenu de ceci, ré-écrivons (6.59)

$$i\hbar \sum \left[\frac{db_k}{dt} |\psi_k(t)\rangle + b_k \frac{1}{i\hbar} E_k(t) |\psi_k(t)\rangle + b_k \frac{d}{dt} |\psi_k(t)\rangle \right] e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E_k(t')} = \sum_k b_k e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E_k(t')} \underbrace{\hat{H}(t) |\psi_k(t)\rangle}_{E_k(t) |\psi_k(t)\rangle} \quad (6.64)$$

Après simplification

$$i\hbar \sum \left[\frac{db_k}{dt} |\psi_k(t)\rangle + b_k \frac{d}{dt} |\psi_k(t)\rangle \right] e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E_k(t')} = 0 \quad (6.65)$$

Ou encore

$$\forall n, \forall t : \frac{d}{dt} b_n e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E_n(t')} = - \sum_k b_k \langle \psi_n(t) | \frac{d}{dt} |\psi_k(t)\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E_k(t')} \quad (6.66)$$

En posant $\omega_{nk} = \frac{E_n(t) - E_k(t)}{\hbar}$

$$\frac{db_n}{dt} = - \sum_k b_k |\psi_n(t)\rangle \underbrace{\langle \psi_n(t) | \frac{d}{dt} |\psi_k(t)\rangle}_{?} e^{i \int_0^t \omega_{nk}(t') dt'} \quad (6.67)$$

Il nous faut connaître cet élément de matrice. Pour se faire, repartons de l'équation de Schrödinger à temps fixé (6.60) et dérivons la par rapport au temps (tous les termes dépendent du temps)

$$\frac{dH}{dt} |\psi_k\rangle + H \frac{d}{dt} |\psi_k(t)\rangle = \frac{dE_k}{dt} |\psi_k(t)\rangle + E_k \frac{d}{dt} |\psi_k\rangle \quad (6.68)$$

Refermons cette expression par $\langle \psi_n |$

$$\forall n : \quad \langle \psi_n | \frac{dH}{dt} |\psi_k\rangle + \underbrace{\langle \psi_n | H}_{E_n \langle \psi_n |} \frac{d}{dt} |\psi_k(t)\rangle = \frac{dE_k}{dt} \langle \psi_n | \psi_k(t)\rangle + E_k \langle \psi_n | \frac{d}{dt} |\psi_k\rangle \quad (6.69)$$

Dans le cas ou $n \neq k$, on trouve

$$\langle \psi_n | \frac{dH}{dt} |\psi_k\rangle = (E_k - E_n) \underbrace{\langle \psi_n | \frac{d}{dt} |\psi_n\rangle}_{=0} \quad (6.70)$$

où l'on retrouve le terme que l'on cherche (souligné)(pour $n \neq k$). Dans le cas $n = k$, on trouve l'équation de *Hellm-Feynman*

$$\langle \psi_k | \frac{dH}{dt} |\psi_k\rangle = \frac{dE_k}{dt} \quad (6.71)$$

La dérivée des énergies s'obtient en regardant l'élément de matrice diagonal de l'hamiltonien. Même si nous n'allons pas nous en servir ici, il est intéressant de le mentionner. Il est possible de montrer (et de comprendre intuitivement même si non-démontré ici) que le terme diagonal peut être choisi arbitrairement. On pose alors

$$\langle \psi_k | \frac{dH}{dt} |\psi_k\rangle \quad (6.72)$$

Il ne s'agit que d'un choix particulier de base, le terme inconnu est maintenant trouvé. En le substituant :

$$\frac{db_n}{dt} = \sum_{k \neq n} b_k \frac{\langle \psi_n | \frac{dH}{dt} |\psi_k\rangle}{E_n(t) - E_k(t)} e^{i \int_0^t \omega_{nk}(t') dt'} \quad (6.73)$$

Nous n'avons jusqu'ici fait aucune approximation, seulement une ré-écriture. Le couplage vient du terme souligné ci-dessus. L'approximation commence ici : nous allons approximer ce terme qui couple les b_n en considérant qu'il est "petit". On sera proche d'une situation où l'on peut écrire

$$\frac{db_n}{dt} \approx 0 \quad \Leftrightarrow \quad b_n = \text{cste} \quad (6.74)$$

Si a un moment, le système est dans un état propre instantané, comme \hat{H} évolue lentement, le système va être bloqué dans cet état propre instantané.

6.3.1 Condition adiabatique

Il reste à déterminer ce que "petit" voulant dire. Étant objet complexe, on s'intéresse à son module

$$\frac{1}{T} \approx \left| \frac{\langle \psi_n | \frac{dH}{dt} |\psi_k\rangle}{E_n - E_k} \right| \ll \frac{1}{T_{\text{caract}}} = \frac{|E_n - E_k|}{\hbar} \quad (6.75)$$

A gauche nous avons l'inverse d'un temps caractéristique d'évolution de l'hamiltonien et à droite l'inverse du temps caractéristique de la transition de l'état n vers l'état k . On veut que ce temps

caractéristique soit très long par rapport au temps caractéristique du système. Finalement on peut se ramener à la *condition adiabatique*

$$\left| \langle \psi_n | \frac{dH}{dt} | \psi_k \rangle \right| \ll \frac{|E_n - E_k|^2}{\hbar} \quad (6.76)$$

Cette condition compare le couplage entre deux états au gap entre ces deux états³.

Fin

3. Note cours 12 pour graphique.