



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 !

Chapitre 1

Notation de Dirac

Inclure les notes de Terence

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 problèmes particuliers. A l'inverse, en physique quantique, la notion même pose déjà un problème, contraignant l'utilisation de vecteurs d'état. La raison physique de leur utilisation vient au 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 :

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

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 un "*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 depuis l'espace des état (ou de Hilbert, pas de différence dans ce cours) vers $\varphi(\psi)$, un nombre complexe.

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

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 réside dans un isomorphisme : on peut associer à chaque état de l'espace des états un bra de l'espace dual.

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

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

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 combinaison (complexe) de forme appartenant 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.

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

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

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

On vient de voir qu'à n'importe quel bras 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 ket à un complexe.

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

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 :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq 0 \quad (1.18)$$

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 n . Soit

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

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}

Comme précédemment, définissons un nouvel "objet" :

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

Les parenthèses permettent de voir ça "tel un produit scalaire". Revenons à notre précédent problème : quel est finalement ce ket ? Lors de l'écriture d'un élément de matrice, il serait intéressant de pouvoir le voir comme un opérateur appliqué à un ket. Une autre vision est celle d'un opérateur qui agit sur un bra, définissant un nouveau bra qui cette fois, agit sur ψ . Revenons à notre exemple.

EXEMPLE

Soit

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix}, \quad \langle v| = (v_1^* \ v_2^* \ \dots \ v_n^*), \quad \hat{A}|u\rangle = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

Nous avons alors

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

1.5 Opérateur adjoint

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

$$\hat{A} \text{ agit dans } \mathcal{E}; |\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle \quad (1.24)$$

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 ψ' sur n'importe quel ket de l'espace.

$$\begin{aligned} \forall |\psi\rangle \in \mathcal{E} : \psi'(|\varphi\rangle) &\equiv \langle\psi'|\varphi\rangle && \text{Prop. p.scal.} \\ &= \langle\varphi|\psi'\rangle^* \\ &= \langle\varphi|\hat{A}|\psi\rangle^* && \text{Def. de } \psi', \text{ def. op. adj.} \\ &= \langle\psi|\hat{A}^\dagger|\varphi\rangle && (*) \end{aligned} \quad (1.25)$$

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 $\langle\psi|$.

$$\langle\psi'| = \langle\psi|\hat{A}^\dagger \quad (1.26)$$

Cette relation ressemble assez fortement à (1.24) 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 :

$$\forall |\psi\rangle \text{ et } |\varphi\rangle \in \mathcal{E}, \quad \langle\psi|\hat{A}^\dagger|\varphi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\varphi\rangle^* \quad (1.27)$$

EXEMPLE

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

$$\langle v|\hat{A}|u\rangle = \underbrace{(v_1^* \ v_2^* \ \dots \ v_n^*)}_{(*)} \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix} \quad (1.28)$$

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

$$\begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_n \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} a_{11}^* & \dots & a_{1n}^* \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1}^* & \dots & a_{nn}^* \end{pmatrix}}_{\hat{A}^\dagger} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

Pour obtenir le bra, nous avons réalisé une opération semblable à celles réalisées en algèbre linéaire, à savoir pris le complexe conjugué de la matrice conjugué après inversion et transposée du vecteur.¹ L'opérateur adjoint n'est rien d'autre que de la matrice adjointe. Le fait de permuter les lignes et les colonnes ne faisait qu'inverser les bra et ket. Il en découle des propriétés intéressantes :

$$\begin{aligned} \bullet \ (\hat{A}^\dagger)^\dagger &= \hat{A} & \bullet \ (\hat{A} + \hat{B})^\dagger &= \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger \\ \bullet \ (\lambda \hat{A})^\dagger &= \lambda^* \hat{A} & \bullet \ (\hat{A} \cdot \hat{B}) &= \hat{B}^\dagger \cdot \hat{A}^\dagger \end{aligned}$$

A titre d'exercice, démontrons la dernière propriété

$$\begin{aligned} \langle \psi | (\hat{A} \cdot \hat{B})^\dagger | \varphi \rangle &= \langle \varphi | \hat{A} \cdot \hat{B} | \psi \rangle^* \\ &= ((\langle \varphi | \hat{A} \rangle) (\langle \hat{B} | \psi \rangle))^* \\ &= (\langle \psi | \hat{B}^\dagger) (\hat{A}^\dagger | \varphi \rangle) \\ &= \langle \psi | \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger | \varphi \rangle \end{aligned} \quad (1.30)$$

1.6 Opérateurs hermitiens/auto-adjoints

Par définition

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad (1.31)$$

Dès lors

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle &= \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle^* \\ \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^* \in \underline{\mathbb{R}} \end{aligned} \quad (1.32)$$

Énonçons quelques propriétés intéressantes

$$\begin{aligned} \forall \hat{A}, \hat{B} \text{ hermitiens, } & \hat{A} + \hat{B} \text{ hermitien} \\ & \hat{A} \cdot \hat{B} \text{ hermitien ssi } [\hat{A}, \hat{B}] = 0 \end{aligned} \quad (1.33)$$

On peut justifier la dernière propriété de la façon suivante :

$$\begin{aligned} (\hat{A} \cdot \hat{B})^\dagger &= \hat{B}^\dagger \cdot \hat{A}^\dagger \\ &= \hat{A}^\dagger \cdot \hat{B}^\dagger \text{ vrai ssi } [\hat{A}^\dagger, \hat{B}^\dagger] = 0 = - \underbrace{[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger}_{=0} \\ &= \hat{A} \cdot \hat{B} \end{aligned} \quad (1.34)$$

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.

1. Mieux expliciter plz

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

$$\begin{aligned}\hat{A}|\psi\rangle &\rightarrow \langle\psi|\hat{A}^\dagger \\ \langle\varphi|\hat{B} &\rightarrow \hat{B}^\dagger|\varphi\rangle \\ \langle\psi|\hat{A}|\varphi\rangle &\rightarrow \langle\varphi|\hat{A}^\dagger|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\varphi\rangle^*\end{aligned}\tag{1.35}$$

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

$$|u\rangle\langle v| \rightarrow (|u\rangle\langle v|)^\dagger = |v\rangle\langle u|\tag{1.36}$$

Avec la notation $|u\rangle\langle v|$, 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

$$\begin{aligned}\langle\varphi|(|u\rangle\langle v|)^\dagger|\psi\rangle &= (\langle\psi|(|u\rangle\langle v|)|\varphi\rangle)^* \quad (*) \\ &= (\langle\psi|u\rangle)^*(\langle v|\varphi\rangle)^* \\ &= (\langle u|\psi\rangle)(\langle\varphi|v\rangle) \\ &= (\langle\varphi|v\rangle)(\langle u|\psi\rangle) \quad \text{Commutativité} \\ &= \langle\varphi|(|v\rangle\langle u|)|\psi\rangle\end{aligned}\tag{1.37}$$

Il est possible de voir $(*)$ de deux façons différentes. On peut le comprendre comme un objet (opérateur) dont on fait 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 particulières : la base discrète de dimension finie et la base continue.

Base discrète

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

$$\{|u_i\rangle\}\tag{1.38}$$

Ces bases sont orthonormées

$$\langle u_i|u_j\rangle = \delta_{ij}\tag{1.39}$$

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)

$$|\psi\rangle = \sum_i C_i |u_i\rangle\tag{1.40}$$

En remarquant que

$$\langle u_j|\psi\rangle = \sum_i C_i \underbrace{\langle u_j|u_i\rangle}_{\delta_{ij}} = C_j\tag{1.41}$$

On peut réécrire (1.40) :

$$\begin{aligned}
|\psi\rangle &= \sum_i \langle u_i | \psi \rangle |u_i\rangle && \text{Notations de Dirac} \\
&= \sum_i |u_i\rangle \langle u_i | \psi \rangle && (\text{Somme d'}) \text{ Op. lin. appliqué(e) à } \psi \\
&\underbrace{\left(\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| \right)}_{\mathbb{1}} |\psi\rangle && \forall \psi
\end{aligned} \tag{1.42}$$

Il s'agit de la relation de fermeture. Dès que j'ai une base complète, la somme des $|u_i\rangle \langle u_i|$ donnera l'opérateur identité. On appelle alors la **relation de fermeture** :

$$\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = \hat{\mathbb{1}} \tag{1.43}$$

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

$$\hat{P}_i = |u_i\rangle \langle u_i| \tag{1.44}$$

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

$$\hat{P}_i^\dagger = (|u_i\rangle \langle u_i|)^\dagger = |u_i\rangle \langle u_i| = \hat{P}_i \tag{1.45}$$

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

$$\begin{aligned}
\hat{P}_i^2 &= (|u_i\rangle \langle u_i|)(|u_i\rangle \langle u_i|) \\
&= |u_i\rangle \underbrace{\langle u_i | u_i \rangle}_{=1} \langle u_i| \\
&= \hat{P}_i
\end{aligned} \tag{1.46}$$

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

$$\sum_i \hat{P}_i = \hat{\mathbb{1}} \tag{1.47}$$

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

$$\text{ket } |\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle, \quad c_i = \langle u_i | \psi \rangle \tag{1.48}$$

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

$$\begin{aligned}
|\varphi\rangle &= \sum_i b_i |u_i\rangle, && b_i = \langle u_i | \varphi \rangle \\
\text{bra } \langle \varphi| &= \sum_i b_i^* \langle u_i|
\end{aligned} \tag{1.49}$$

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

$$\begin{aligned}
\langle \varphi | \psi \rangle &= \langle \varphi | \mathbb{1} | \psi \rangle \\
&= \sum_i \underbrace{\langle \varphi | u_i \rangle}_{b_i^*} \underbrace{\langle u_i | \psi \rangle}_{c_i} && \text{Relation de fermeture} \\
&= \sum_i b_i^* c_i && (*)
\end{aligned} \tag{1.50}$$

2. Inclure graphe

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

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

$$\begin{aligned}\hat{A} &= \hat{\mathbb{1}} \hat{A} \hat{\mathbb{1}} \\ &= \sum_{i,j} |u_i\rangle \underbrace{\langle u_i| \hat{A} |u_i\rangle}_{A_{i,j}} \langle u_j| \end{aligned} \quad (1.51)$$

Appliquons \hat{A} sur un ket

$$\begin{aligned} |\psi'\rangle &= \hat{A} |\psi\rangle \\ &\equiv \sum_i a_i |u_i\rangle, \end{aligned} \quad \begin{aligned} a_i &= \langle u_i | \psi' \rangle \\ &= \langle u_i | \hat{A} \mathbb{1} | \psi \rangle = \sum_j \underbrace{\langle u_i | \hat{A} | u_j \rangle}_{A_{i,j}} \underbrace{\langle u_j | \psi \rangle}_{c_j} \end{aligned} \quad (1.52)$$

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

Base continue

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

$$\{|u_\alpha\rangle\} \quad \alpha \in \mathbb{R} \quad (1.53)$$

On peut comme précédemment fabriquer des états orthogonaux, ce qui va jouer le rôle ortho-normalisation standard est le relation

$$\langle u_\alpha | u_{\alpha'} \rangle = \delta(\alpha - \alpha') \quad (1.54)$$

où δ est la fonction de Dirac. La subtilité est que u_α n'est pas toujours un état physique. Cependant, il peut toujours être utilisé pour décrire un état qui lui, est bien physique. Comme pour le cas continu, il est possible d'exprimer le ket dans la base. Les sommes seront ainsi remplacées par es intégrales et les coefficients de Fourier par une fonction jouant le même rôle.

$$|\psi\rangle = \int d\alpha C(\alpha) |u_\alpha\rangle \quad (1.55)$$

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.

$$\langle u_{\alpha'} | \psi \rangle = \int d\alpha C(\alpha) \underbrace{\langle u_{\alpha'} | u_\alpha \rangle}_{=\delta(\alpha-\alpha')} = C(\alpha') \quad (1.56)$$

On peut alors ré-écrire (1.55)

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \int d\alpha \langle u_\alpha | \psi \rangle |u_\alpha\rangle \\ &= \int d\alpha |u_\alpha\rangle \langle u_\alpha | \psi \rangle \\ &= \left(\int d\alpha |u_\alpha\rangle \langle u_\alpha| \right) |\psi\rangle \quad \forall \psi \end{aligned} \quad (1.57)$$

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

$$\int d\alpha \underbrace{|u_\alpha\rangle \langle u_\alpha|}_{\hat{P}_\alpha} = \hat{\mathbb{1}} \quad (1.58)$$

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

$$\begin{aligned} \text{ket} \quad |\psi\rangle &= \int d\alpha \, c(\alpha) |u_\alpha\rangle & \text{où } c(\alpha) &= \langle u_\alpha | \psi \rangle \\ |\varphi\rangle &= \int d\alpha \, b(\alpha) |u_\alpha\rangle & \text{où } b(\alpha) &= \langle u_\alpha | \varphi \rangle \\ \text{bra} \quad \langle \varphi | &= \int d\alpha \, b^*(\alpha) \langle u_\alpha | \end{aligned} \quad (1.59)$$

Voyons maintenant pour le produit scalaire

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \psi \rangle &= \langle \varphi | \mathbb{1} | \psi \rangle = \int d\alpha \, \underbrace{\langle \varphi | u_\alpha \rangle}_{b^*(\alpha)} \underbrace{\langle u_\alpha | \psi \rangle}_{c(\alpha)} \\ &= \int d\alpha \, b^*(\alpha) c(\alpha) \end{aligned} \quad (1.60)$$

Comme précédemment, par une analyse semblable pour les opérateurs. Définissons \hat{A} :

$$\hat{A} = \mathbb{1} \hat{A} \mathbb{1} = \iint d\alpha \, d\alpha' \, |u_\alpha\rangle \underbrace{\langle u_\alpha | \hat{A} | u_{\alpha'} \rangle}_{A(\alpha, \alpha')} \langle u_{\alpha'} | \quad (1.61)$$

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

Pour finir, intéressons nous au cas de l'opérateur adjoint³

$$\begin{aligned} |\psi'\rangle &= \hat{A} |\psi\rangle = \int d\alpha \, \underbrace{a(\alpha)}_{?} |u_\alpha\rangle, & a(\alpha) &= \langle u_\alpha | \psi' \rangle = \langle u_\alpha | \hat{A} | \psi \rangle \\ & & &= \int d\alpha' \, \underbrace{\langle u_\alpha | \hat{A} | u_{\alpha'} \rangle}_{A(\alpha, \alpha')} \underbrace{\langle u_{\alpha'} | \psi \rangle}_{c(\alpha)} \end{aligned} \quad (1.62)$$

Nous nous intéressons à savoir ce qu'était $a(\alpha)$, c'est maintenant chose faite

$$\underline{a(\alpha) = \int d\alpha' \, A(\alpha, \alpha') c(\alpha')} \quad (1.63)$$

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 (représentation) continue

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

$$\left\{ |\vec{R}\rangle \right\} \quad \vec{R} \in \mathbb{R}^3 \quad (1.64)$$

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.

$$\int d\vec{r} \, |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| = \mathbb{1} \quad (1.65)$$

Compte-tenu de cette relation, on peut exprimer les ket tel que

$$|\psi\rangle = \int d\vec{r} \, |\vec{r}\rangle \underbrace{\langle \vec{r} | \psi \rangle}_{\psi(\vec{r})} \quad (1.66)$$

3. TT : détaille plus ce qu'on essaye de montrer, c'est un peu pas clair :/

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

$$\langle \varphi | = \int d\vec{r} \underbrace{\langle \varphi | \vec{r} \rangle}_{\varphi^*(\vec{r})} \langle \vec{r} | \quad (1.67)$$

où $\varphi^*(\vec{r})$ est le complexe conjugué de la fonction d'onde du ket associé. En effet, nous avons ⁴

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \psi \rangle &= \langle \varphi | \mathbb{1} | \psi \rangle = \int d\vec{r} \langle \varphi | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi \rangle \\ &= \int d\vec{r} \varphi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (1.68)$$

Considérons le cas où $|\psi\rangle = |\vec{r}'\rangle$ ⁵

$$\begin{aligned} |\vec{r}'\rangle &= \int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle \\ &= |\vec{r}'\rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \end{aligned} \quad (1.69)$$

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.

1.7 Observable

Une *observable* est un opérateur linéaire hermitien \hat{A} associé à une grandeur physique observable A . À toute grandeur physique observable, il est possible de lui associer un opérateur linéaire hermitien.

$$\hat{A} |\psi\rangle = \lambda |\psi\rangle \quad (1.70)$$

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

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

Intéressons-nous aux propriétés de notre base.

1. La valeur propre λ est réelle.

$$\begin{aligned} A |\psi\rangle &= \lambda |\psi\rangle & (\hat{A}^\dagger = \hat{A}) \\ \langle \psi | A |\psi\rangle &= \lambda \underbrace{\langle \psi | \psi \rangle}_{=1} \end{aligned} \quad (1.71)$$

En prenant le complexe conjugué, on trouve

$$\lambda^* = \langle \psi | A^\dagger | \psi \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \lambda \in \mathbb{R} \quad (1.72)$$

2. Les vecteurs propres associés à deux valeurs propres distinctes sont orthogonaux.

Soit $\lambda_1 \neq \lambda_2$

$$\begin{cases} A |\psi_1\rangle &= \lambda_1 |\psi_1\rangle \\ A |\psi_2\rangle &= \lambda_2 |\psi_2\rangle \end{cases} \quad (1.73)$$

4. Dans quel but ? TT ?

5. TT : complète plz, j'sais plus pq on fait ça

En multipliant la première ligne par ψ_1 et la seconde par ψ_2

$$\begin{cases} \langle \psi_1 | A | \psi_1 \rangle &= \lambda_1 \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle \\ \langle \psi_2 | A | \psi_2 \rangle &= \lambda_2 \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \end{cases} \quad (1.74)$$

Considérons le complexe conjugué de la deuxième équation de (1.74)

$$\langle \psi_2 | A^\dagger | \psi_1 \rangle = \lambda_2^* \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle \quad \leftrightarrow \quad \langle \psi_2 | A | \psi_1 \rangle = \lambda_2 \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle \quad (1.75)$$

Le membre de gauche de cette expression est identique au membre de gauche de la première équation de (1.74). En effectuant la différence :

$$0 = (\lambda_1 - \lambda_2) \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle, \quad \lambda_1 \neq \lambda_2 \quad \Rightarrow \quad \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = 0 \quad (1.76)$$

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

$$\hat{A} |\psi_n^i\rangle = \lambda_n |\psi_n^i\rangle \quad \lambda_n \rightarrow i = 1, 2, \dots, g_n \quad (1.77)$$

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 le vecteur propre et l'autre pour la dégénérescence.

$$\hat{A} |\psi_n^i\rangle = \lambda_n |\psi_n^i\rangle \quad \lambda_n \rightarrow i = 1, 2, \dots, g_n \quad (1.78)$$

La relation d'orthonormalité est toujours d'application

$$\langle \psi_n^i | \psi_{n'}^{i'} \rangle = \delta_{n,n'} \delta_{i,i'} \quad (1.79)$$

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 (notons que pour chaque base, il est toujours possible d'écrire une relation équivalente)

$$\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| = \mathbb{I} \quad (1.80)$$

THÉORÈME SPECTRAL

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \hat{A} \mathbb{I} = \sum_n \underbrace{\sum_{i=1}^{g_n} \hat{A} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i|}_{\text{Somme de proj.} = \text{proj.}} \\ \hat{A} &= \sum_n \lambda_n \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| \\ \hat{A} &= \sum_n \lambda_n \hat{P}_n \end{aligned} \quad (1.81)$$

où \hat{P}_n est le projecteur sur l'espace propre associé à n . Ce projecteur est de rang g_n . Montrons \hat{P}_n sont des projecteurs orthogonaux

$$\text{Voir feuille Terence} \quad (1.82)$$

OBSERVABLE SPECTRE CONTINU

Considérons un triplet d'opérateur⁶

$$\hat{\vec{r}} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}), \quad \hat{\vec{r}}|\vec{r}\rangle = \vec{r}|\vec{r}\rangle \quad (1.83)$$

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

$$\hat{\vec{r}} = \int d\vec{r} \, \vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \quad (1.84)$$

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

$$\hat{\mathbb{1}} = \int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \quad (1.85)$$

Ceci montre que la 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) :

$$\hat{\vec{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z), \quad \hat{\vec{p}}|\vec{p}\rangle = \vec{p}|\vec{p}\rangle \quad (1.86)$$

Connaître exactement l'impulsion implique une position étalée sur l'infini d'énergie infinie, ce n'est pas physique. Je peux considérer la décomposition spectrale

$$\hat{\vec{p}} = \int d\vec{p} \, \vec{p} |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| \quad (1.87)$$

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

$$\langle \vec{p} | \psi \rangle \quad (1.88)$$

Il sera possible d'utiliser le changement de base de Fourier ($\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle$) pour exprimer cette fonction d'onde dans la base position $\langle \vec{r} | \psi \rangle$.

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

$$\hat{A}|\psi'_n\rangle = a_n|\psi'_n\rangle \quad i = 1, \dots, g_n \quad \rightarrow \quad \hat{A} = \sum_n a_n \hat{P}_n \quad \text{où} \quad \hat{P}_n = \sum_i |\psi'_n\rangle \langle \psi'_n| \quad (1.89)$$

On peut montrer que *lorsque l'ensemble des observables commutent deux à deux alors il existe une base de vecteurs propres communs.*

$$\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots\} \quad \rightarrow \quad \{n_a, n_b, n_c, \dots\} \quad (1.90)$$

où n_a est le nombre quantique associé à \hat{A} . Il s'agira d'une base privilégiée pour l'étude du problème. 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.

6. Deuxième relation montre la valeur propre. On n'adopterait pas une autre notation pour désigner la valeur propre (genre \vec{r}) ? Un peu ambigu.

Par exemple, si on étudie la dépendance angulaire

$$\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\} \rightarrow |l, m\rangle \quad (1.91)$$

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

$$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\} \rightarrow |n_r, l, m\rangle \quad (1.92)$$

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

Chapitre 2

Principes fondamentaux de la mécanique quantique

Nous allons ici reformaliser les bases en nous basant sur le formalisme de Dirac. On souhaite décrire l'*état* du système, la *mesure* et l'*évolution* temporelle. 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 tient 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 combili d'état étant un état possible

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

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

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

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 (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 à une dimension. En terme de fonction d'onde (qui se traduit aisément en notation de Dirac)

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

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 (ceci est équivalent à $|\phi_n\rangle |\phi_m\rangle$). Plus généralement, on peut également exprimer une base : cela pourrait être n'importe quel fonction de la base multipliée par une autre. Ce p produit forme une base des fonctions d'ondes à deux dimension.

Arrêtons avec les 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 :

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

On peut ainsi écrire tout ψ

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

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 espace

$$11 \quad (2.12)$$

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.

$$\begin{aligned} |u\rangle &= \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} \\ |v\rangle &= \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad |u\rangle \otimes |v\rangle = \begin{pmatrix} u_1 v_1 \\ u_1 v_2 \\ u_1 v_3 \\ u_2 v_1 \\ u_2 v_2 \\ u_2 v_3 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

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 étant dit nous savons que pour toute grandeur mesurable il doit exister un certain opérateur hermitien. Ceci ne dit rien sur cet opérateur, mais les règles de correspondances permettent de passer d'un opérateur classique à quantique. Tout ce qui existe en classique existe en quantique, l'inverse n'est pas vrai (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

$$\mathbb{P}(a_n) = \langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle \quad (2.14)$$

avec, pour rappel

$$\hat{A} |\psi_n^i\rangle = a_n |\psi_n^i\rangle, \quad \hat{P}_n = \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| \quad (2.15)$$

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

$$\mathbb{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle \psi_n^i | \psi \rangle|^2 \quad (2.16)$$

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

$$\mathbb{P}(a_n) = |\langle \psi_n | \psi \rangle|^2 \quad (2.17)$$

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) :

$$\begin{aligned} |\psi'\rangle &= \frac{|\psi_n\rangle}{\|\psi_n\|} \quad \text{où (*) } |\psi_n\rangle = \hat{P}_n |\psi\rangle \\ &= \frac{|\psi_n\rangle}{\sqrt{\langle\psi|\hat{P}_n|\psi\rangle}} = \frac{|\psi_n\rangle}{\sqrt{\mathbb{P}(a_n)}} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Petite remarque sur (*) : il s'agit de la projection sur l'espace propre associé à l'état mesuré. Cette projection donne lieu à un nouveau ket donnant une probabilité. Si celui-ci est normalisé, il s'agit de la *réduction du paquet d'onde*.

Compte-tenu de ceci, on peut ré-écrire la probabilité¹

$$\mathbb{P}(a_n) = \|\psi_n\|^2 \quad (2.19)$$

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 (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 ?

La limite de la fréquence d'apparition de a_n 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. 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.

Remarquons que la probabilité correspond bien aux trois axiomes des probabilités

1.

$$\sum_n \mathbb{P}(a_n) = \sum \langle\psi|\hat{P}_n|\psi\rangle = \langle\psi|\overbrace{\sum_n \hat{P}_n}^1|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1 \quad (2.20)$$

2.

$$\mathbb{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} \underbrace{\left| \langle\psi_n^i|\psi_n\rangle \right|^2}_{\geq 0} \geq 0 \quad (2.21)$$

3.

$$\mathbb{P}(a_n) \leq 1 \text{ par propriété de l'opérateur projecteur (valeurs propres : 0,1.)} \quad (2.22)$$

Que se passe-t-il si l'on mesure immédiatement après la première mesure, la même observable (\longrightarrow signifie l'application de \hat{A}) ?

$$\begin{aligned} |\psi\rangle \longrightarrow |\psi'\rangle &= \frac{|\psi_n\rangle}{\|\psi_n\|} \longrightarrow \mathbb{P}'(a_n) = \langle\psi'|\hat{P}_n|\psi'\rangle \\ &= \frac{1}{\|\psi_n\|^2} \langle\psi_n|\hat{P}_n|\psi_n\rangle \\ &= \frac{1}{\|\psi_n\|^2} \langle\psi_n|\psi_n\rangle = \frac{1}{\|\psi_n\|^2} \|\psi_n\|^2 = 1 \end{aligned} \quad (2.23)$$

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

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

2.2.5 Reproductibilité de la mesure

Imaginons que pour un système dans un état quelconque, le résultat d'une mesure soit a_n . Pour que ceci ai un sens, comme nous venons de le voir, il faut que si on effectue une mesure directement après la première, celle-ci soit identique.

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

$$\begin{aligned}\langle a \rangle &= \sum_n a_n \mathbb{P}(a_n) = \sum_n a_n \langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle = \langle \psi | \left(\sum_n a_n \hat{P}_n \right) | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \hat{A} \rangle_\psi \equiv \langle \hat{A} \rangle\end{aligned}\quad (2.24)$$

Ceci désigne un valeur moyenne, c'est l'élément de matrice diagonal de l'observable \hat{A} . On peut montrer en partant de cette expression de la valeur moyenne que seules les valeurs propres peuvent apparaissent comme mesure.

Définissons la variance :

$$\begin{aligned}\langle a \rangle &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle, & \langle a^2 \rangle &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle, & \Delta a^2 &= \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2 \\ & & & & &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2\end{aligned}\quad (2.25)$$

Comme nous avons

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad \text{où} \quad \hat{A} |\psi_n\rangle = a_n |\psi_n\rangle \quad (2.26)$$

On peut alors écrire

$$\begin{aligned}\langle a \rangle &= (\sum_{n'} c_{n'}^* \langle \psi_{n'} |) \hat{A} (\sum_n c_n |\psi_n\rangle) = \sum_{n,n'} c_{n'}^* c_n a_n \delta_{n,n'} = \sum_n |c_n|^2 a_n \\ \langle a^2 \rangle &= (\sum_{n'} c_{n'}^* \langle \psi_{n'} |) \hat{A} (\sum_n c_n |\psi_n\rangle) \hat{A} (\sum_n c_n |\psi_n\rangle) = \sum_{n,n'} c_{n'}^* c_n a_n^2 \delta_{n,n'} = \sum_n |c_n|^2 a_n^2\end{aligned}\quad (2.27)$$

où $|c_n|^2 = p_n$. En utilisant ces expression, on peut ré-écrire la variance

$$\Delta a^2 = \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2 = \sum_n |c_n|^2 a_n^2 - \left(\sum_n |c_n|^2 a_n \right)^2 \quad (2.28)$$

Annulons cette expression

$$\Delta a^2 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad |c_n|^2 = \delta_{n,m} \Leftrightarrow |\psi\rangle = |\psi_m\rangle \quad (2.29)$$

Ceci signifie que $|c_n|^2$ vaudra 1 en un point m et 0 sinon. Les seuls état à donner une variance nuls sont les états propre. Lors d'une seconde mesure, la variance doit forcément être nulle : ceci montre que seules les valeurs propres peuvent être observée et qu'il faut que juste après la mesure, on ai 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 :

$$\langle a^m \rangle = \langle \psi | \hat{A}^m | \psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n^m \quad \forall m \quad (2.30)$$

On reconnaît l'expression du moment d'ordre m d'une distribution de probabilité classique. Comme ceci est vrai pour tout m , alors forcément

$$\mathbb{P}(a_n) = p_n = |c_n|^2 \quad (2.31)$$

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

2.2.6 Relation d'incertitude de Heisenberg

Initialement, considérons un ket $|\psi\rangle$ ainsi que deux observables qui à priori ne commutent pas

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

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

$$\begin{aligned}(\Delta a')^2 &= \langle \psi | (\hat{A} - \langle a \rangle) (\hat{A} - \langle a \rangle) | \psi \rangle - \langle a' \rangle^2 \\ &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle a \rangle \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle - \langle a \rangle \underbrace{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}_{\langle a \rangle} + \langle a \rangle^2 \langle \psi | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle a \rangle^2 = \Delta a^2\end{aligned}\quad (2.33)$$

Ceci montre que la variance de a' correspond à celle de 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 :

$$\hat{C} \equiv \hat{A}' + i\lambda\hat{B}', \quad \hat{C}^\dagger \equiv \hat{A}' - i\lambda\hat{B}' \quad \lambda \in \mathbb{R} \quad (2.34)$$

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

$$\begin{aligned}\|C|\psi\rangle\|^2 &= \langle \psi | C^\dagger C | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | (A' - i\lambda B') (A' + i\lambda B') | \psi \rangle \\ &= \underbrace{\langle \psi | A'^2 | \psi \rangle}_{\Delta a^2} + \underbrace{i\lambda \langle \psi | A' B' | \psi \rangle - i\lambda \langle \psi | B' A' | \psi \rangle}_{\lambda \langle \psi | i[A', B'] | \psi \rangle} + \underbrace{\lambda^2 \langle \psi | B'^2 | \psi \rangle}_{\Delta b^2}\end{aligned}\quad (2.35)$$

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

$$\begin{aligned}\hat{D} = i[A', B'] &\rightarrow \hat{D}^\dagger = -i(A'B' - B'A')^\dagger \\ &= -i(B'^\dagger A'^\dagger - A'^\dagger B'^\dagger) = i[A', B']\end{aligned}\quad (2.36)$$

Nous savons que

$$\Delta b^2 \lambda^2 + \langle \psi | D | \psi \rangle \lambda + \Delta a^2 \geq 0 \quad (2.37)$$

Ou encore

$$\langle \psi | D | \psi \rangle^2 - 4\Delta a^2 \Delta b^2 \leq 0 \quad (2.38)$$

Dès lors

$$\begin{aligned}\Delta a^2 \Delta b^2 &\geq \frac{1}{4} (\langle \psi | i[A', B'] | \psi \rangle)^2 \\ &\geq \frac{1}{4} |\langle \psi | [A', B'] | \psi \rangle|^2\end{aligned}\quad (2.39)$$

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)

$$\Delta a \Delta b \geq \frac{1}{2} |\langle \psi | [A, B] | \psi \rangle| \quad (2.40)$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{x} \\ \hat{p} \end{array} \right. \quad [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \quad \rightarrow \quad \Delta \hat{x} \Delta \hat{p} \geq \frac{1}{2} |\langle \psi | i\hbar | \psi \rangle| \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.41)$$

2.3 Évolution temporelle

Considérons l'équation de Schrödinger où cette fois-ci ψ est fonction du temps

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (2.42)$$

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 quantique, on ne retrouve pas la sensibilité aux conditions initiales celles-ci n'apparaissant plus dans l'équation de Schrödinger²

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.

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 (2.42) et du fait que \hat{H} est hermitien (étant observable). Considérons (2.42) ainsi que son conjugué³ :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle &= \hat{H} |\psi(t)\rangle &= i\hbar \langle \psi | \left(\frac{d}{dt} |\psi\rangle \right) &= \langle \psi | \hat{H} |\psi\rangle \\ -i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | &= \langle \psi | \hat{H}^\dagger = \langle \psi | \hat{H} &= -i\hbar \left(\frac{d}{dt} \langle \psi | \right) |\psi\rangle &= \langle \psi | \hat{H} |\psi\rangle \end{aligned} \quad (2.43)$$

Les éléments de matrices étant identiques, effectuons la différence

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

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

$$\frac{d}{dt} \langle \psi | \psi \rangle = 0 \quad (2.45)$$

On prendra alors comme condition initiale $\frac{d}{dt} \langle \psi(0) | \psi(0) \rangle = 1$.

Prenons le cas particulier d'un système isolé (\hat{H} indépendant de t) :

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (2.46)$$

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

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle \quad (2.47)$$

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

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

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

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad \text{où } c_n = \langle \psi_n | \psi(0) \rangle \quad (2.48)$$

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

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

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

$$i\hbar \sum_n \frac{d}{dt} c_n(t) |\psi_n\rangle = \sum_n c_n(t) E_n |\psi_n\rangle \quad (2.50)$$

Selon le nombre de valeur propre, on pourra en extraire de cette relation le même nombre d'équation. On peut donc dire

$$\begin{aligned} \forall n : \quad i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) &= c_n(t) E_n \\ \Leftrightarrow \quad \frac{d}{dt} c_n &= \frac{E_n}{i\hbar} c_n \\ \Leftrightarrow \quad \log c_n &= \frac{E_n t}{i\hbar} + \log c_n(0) \\ \Leftrightarrow \quad c_n(t) &= c_n(0) e^{\frac{E_n t}{i\hbar}} \end{aligned} \quad (2.51)$$

En remplaçant dans l'équation initiale, on trouve

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\psi_n\rangle \quad (2.52)$$

Il suffit 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) 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 $|\psi\rangle$ 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).

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

$$\langle a \rangle = \sum_n \mathbb{P}(a_n) \cdot a_n = \sum_n \langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle = \langle \psi | \sum_n a_n \hat{P}_n | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \hat{A} \rangle \quad (2.53)$$

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

$$\frac{d}{dt}\langle a \rangle = \underbrace{\left(\frac{d}{dt} \langle \psi | \right)}_{-i\hbar \langle \psi | \hat{H}} \hat{A} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi \rangle + \underbrace{\langle \psi | \hat{A} \left(\frac{d}{dt} | \psi \rangle \right)}_{i\hbar \hat{H} | \psi \rangle} \quad (2.54)$$

On y voit apparaître la notion de commutateur

$$\frac{d}{dt}\langle a \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi \rangle \quad (2.55)$$

L'évolution de la valeur moyenne se divise en deux parties. Le deuxième terme existe quand l'observable dépend **explicitement** du temps⁴

Pour un observable qui ne dépend pas **explicitement**⁵ du temps.

$$i\hbar \frac{d}{dt}\langle a \rangle = \langle \psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle \quad (2.56)$$

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).

Les observables intéressantes sont les "*constantes du mouvement*" et ce sont celles qui commutent.

2.3.2 Constante du mouvement (pour un système isolé)

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

$$[\hat{A}, \hat{H}] = 0 \quad \implies \quad \frac{d}{dt}\langle a \rangle = 0 \quad \forall \psi \quad (2.57)$$

Considérons deux cas particulier particulièrement simples :

1. Exemple 1

$$\hat{A} = \hat{\mathbb{1}} \quad \langle a \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbb{1}} | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = c^{te} \quad \frac{d}{dt} \langle \psi | \psi \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | [\hat{\mathbb{1}}, \hat{H}] | \psi \rangle = 0 \quad \forall \psi \quad (2.58)$$

2. Exemple 2

$$\hat{A} = \hat{H} \quad \langle a \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \equiv E \quad \frac{d}{dt} E = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \underbrace{[\hat{H}, \hat{H}]}_{=0} | \psi \rangle = 0 \quad \forall \psi \quad (2.59)$$

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

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt}\langle a \rangle &= \langle \psi_n | \underbrace{[\hat{A}, \hat{H}]}_{\neq 0} | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{A} \hat{H} | \psi_n \rangle - \langle \psi_n | \hat{H} \hat{A} | \psi_n \rangle \\ &= E_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle - E_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle = 0 \quad \forall \hat{A} \end{aligned} \quad (2.60)$$

où $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$. Lorsqu'un problème manifeste une invariance cela implique une certaine symétrie. Si invariant par translation, \hat{H} va commuter avec l'impulsion. Avec ce théorème, comme

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

5. 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

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.

2.3.3 Opérateur d'évolution \hat{U}

Partons de la définition

$$|\psi(t)\rangle \equiv \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad \forall \psi(t_0) \rightarrow \forall \text{ C.I.} \quad (2.61)$$

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

$$i\hbar \frac{d}{dt} (\hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad \forall |\psi(t_0)\rangle \quad (2.62)$$

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad \text{C.I. : } \hat{U}(t_0, t_0) = \hat{\mathbb{1}} \quad (2.63)$$

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.

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle \begin{cases} = \langle \psi(t_0) | \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle \\ = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle \end{cases} \quad \forall t_0 \quad (2.64)$$

Nous avons utilisé ici la conservation de la norme au cours du temps. Comme ceci est valable $\forall t_0$, il doit forcément y avoir une égalité au niveau de l'opérateur : celui-ci est bien unitaire :

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

On peut remarquer que

$$\hat{U}^{-1}(t, t_0) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \quad (2.66)$$

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

$$|\psi(t_2)\rangle \begin{cases} = U(t_2, t_1) |\psi(t_1)\rangle \\ = U(t_2, t_0) |\psi(t_0)\rangle \end{cases} = \hat{U}(t_2, t_1) \hat{U}(t_1, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad \forall \psi(t_0) \quad (2.67)$$

Dès lors, pour la même raison que précédemment

$$\hat{U}(t_2, t_0) = \hat{U}(t_2, t_1) \hat{U}(t_1, t_0) \quad \forall t_0, t_1, t_2 \quad (2.68)$$

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

$$\hat{\mathbb{1}} = \hat{U}(t_0, t_0) = \underbrace{\hat{U}(t_0, t)}_{\hat{H}^{-1}(t, t_0)} U(t, t_0) \quad (2.69)$$

En en tire que

$$\hat{U}^{-1}(t, t_0) \begin{cases} = U^\dagger(t, t_0) \\ = U(t_0, t) \end{cases} \quad (2.70)$$

Revenons à nous moutons et intégrons dans le temps

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H} \hat{U}(t, t_0); \quad \hat{U}(t_0, t_0) = \hat{\mathbb{1}} \quad (2.71)$$

1. Système isolé

La résolution de cette intégration donne

$$\begin{aligned}\hat{U}(t, t_0) &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}\right) \\ &= \hat{\mathbb{1}} + \frac{1}{i\hbar}(t-t_0)\hat{H} + \frac{1}{2!}\frac{1}{(i\hbar)^2}(t-t_0)^2\hat{H}^2 + \dots\end{aligned}\quad (2.72)$$

où nous avons utilisé la définition de l'exponentielle d'une matrice

$$e^{\hat{A}} \equiv \hat{\mathbb{1}} + \frac{1}{2!}\hat{A}^2 + \frac{1}{3!}\hat{A}^3 + \dots \quad (2.73)$$

Montrons que l'exponentielle de $i\hat{U}$ donne l'unité. Définissons d'abord

$$\hat{U} \equiv e^{i\hat{H}} \quad (2.74)$$

où \hat{H} est hermitien. Calculons son conjugué

$$\begin{aligned}\hat{U}^\dagger = \left(e^{i\hat{H}}\right)^\dagger &= \left(1 + \frac{i}{1!}\hat{H} + \frac{(i)^2}{2!}\hat{H}^2 + \frac{(i)^3}{3!}\hat{H}^3 + \dots\right)^\dagger \\ &= 1 + \frac{-i}{1!}\hat{H} + \frac{(-i)^2}{2!}\hat{H}^2 + \frac{(-i)^3}{3!}\hat{H}^3 + \dots \\ &= e^{-i\hat{H}} = e^{-i\hat{H}}\end{aligned}\quad (2.75)$$

On peut directement en conclure que

$$\hat{U}\hat{U}^\dagger = e^{i\hat{H}}e^{-i\hat{H}} = e^0 = \hat{\mathbb{1}} \quad \rightarrow \quad \hat{U} \text{ est unitaire.} \quad (2.76)$$

On peut montrer que (2.72) est bien la bonne solution en dérivant et en remplaçant dans l'expression

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial\hat{U}}{\partial t} &= 0 + \hat{H} + \frac{1}{i\hbar}(t-t_0)\hat{H}^2 + \frac{1}{2(i\hbar)^3}(t-t_0)\hat{H}^3 + \dots \\ &= \hat{H}\left(1 + \frac{1}{i\hbar}(t-t_0)\hat{H} + \dots\right) = \hat{H}\hat{U}(t-t_0)\end{aligned}\quad (2.77)$$

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

$$\hat{U}(t, t_0) = \sum_n |\psi_n\rangle \langle\psi_n| e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)E_n} \quad (2.78)$$

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 (2.72)

$$(2.72) \neq \exp\left[\frac{-i}{\hbar}\int_{t_0}^t \hat{H}(t) dt\right] \quad (2.79)$$

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

2. Systèmes non-isolés

Ré-écrivons la sainte équation d'un système non-isolé

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}(t, 0) = \hat{H}(t)\hat{U}(t, t_0) \quad (2.80)$$

Mise sous la forme intégrale :

$$i\hbar \left[\hat{U}(t, t_0) - \hat{U}(t_0, t_0) \right] = \int_{t_0}^t dt \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad (2.81)$$

Ou encore, pour obtenir l'équation intégrale suivante

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad (2.82)$$

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

$$\begin{aligned} \hat{U}^{(0)} &= \hat{1} \\ \hat{U}^{(1)} &= \hat{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt' \\ \hat{U}^{(2)} &= \hat{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \left\{ \hat{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t'} \hat{H}(t'') dt'' \right\} dt' \\ &= \underbrace{\hat{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt'}_{\hat{U}^{(1)}} + \underbrace{\frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt' \int_{t_0}^{t'} \hat{H}(t'') dt''}_{\text{corrections}} \end{aligned} \quad (2.83)$$

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.

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

Jusqu'ici nous avons considéré le point de vue de Schrödinger. Il existe le point de vue de Heisenberg, équivalent, mais qui se lie plus facilement à la mécanique classique.

$$\text{Schrödinger : } \begin{cases} |\psi(t)\rangle & \text{évolue dans le temps} \\ \hat{A} & \text{n'évolue pas dans le temps} \end{cases} \quad (2.84)$$

$$\text{Heisenberg : } \begin{cases} |\psi(t)\rangle & \text{n'évolue pas dans le temps} \\ \hat{A} & \text{évolue dans le temps} \end{cases} \quad (2.85)$$

Le ψ_H "devient" la position initiale et \hat{A}_H décrit "comment cela dépend du temps" (comme la dépendance en le temps de la particule classique). Les points de vues sont équivalents : les prédictions doivent être identiques, c'est-à-dire les éléments de matrice $\langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle$. Grâce à l'opérateur d'évolution, on sait que

$$\text{Voir feuille TT : dernières notes cours 4} \quad (2.86)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{A}_H(t) &= \frac{d}{dt} (\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}) \\ &= \underbrace{\left(\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \hat{U} \right)^\dagger}_{\frac{-1}{i\hbar} \hat{U}^\dagger \hat{H}} \hat{A} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{A} \left(\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \hat{U} \right) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \underbrace{\hat{U}^\dagger [\hat{A}, \hat{H}] \hat{U}}_{\text{Commut. Heis.}} \hat{U}^\dagger \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \hat{U} \end{aligned} \quad (2.87)$$

où $i\hbar \frac{\partial \hat{U}}{\partial t} = \hat{H}\hat{U}$ est l'ED régissant l'opérateur évolution.

On trouve alors

$$\frac{d}{dt}\hat{A}_H(t) = \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}, \hat{H}]_H + \left(\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\hat{U}\right)_H \quad (2.88)$$

Ceci rappelle le théorème d'Ehrenfest, on peut alors parler de constante de mouvement. Si \hat{A} ne dépend pas explicitement du temps (image de Schrödinger), le terme dérivatif s'annule pour obtenir

$$i\hbar \frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t} = [\hat{A}, \hat{H}]_H \quad (2.89)$$

Si \hat{A} commute avec \hat{H} , on retrouve bien 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 :

$$\begin{aligned} [\hat{A}_H, \hat{B}] &= [\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}, \hat{U}^\dagger \hat{B} \hat{U}] = \hat{U}^\dagger \hat{A} \underbrace{\hat{U} \hat{U}^\dagger}_1 \hat{B} \hat{U} - \hat{U}^\dagger \hat{B} \underbrace{\hat{U} \hat{U}^\dagger}_1 \hat{A} \hat{U} \\ &= \hat{U}^\dagger [\hat{A}, \hat{B}] \hat{U} = [\hat{A}, \hat{B}]_H \end{aligned} \quad (2.90)$$

En théorie des collisions il existe même une troisième image (l'image d'interaction) intéressante en pratique. 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 $\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{r}_H}{dt} &= \frac{1}{i\hbar}[\vec{r}, \hat{H}]_H \\ &= \frac{1}{2mi\hbar}[\hat{r}, p^2]_H \end{aligned} \quad (2.91)$$

Notre commutateur est ici un vecteur. Développons le pour un composante

$$[x, p^2] = [x, p_x^2 + p_y^2 + p_z^2] = p_x[x, p_x] + [x, p_x]p_x = 2i\hbar p_x \quad (2.92)$$

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

$$\frac{d\vec{r}_H}{dt} = 2i\hbar \vec{p}_H = \frac{\vec{p}_H}{m} \quad (2.93)$$

On peut voir une analogie avec le cas classique

$$\vec{p}_H = m \frac{d}{dt} \vec{r}_H \quad (2.94)$$

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

$$\frac{d}{dt} \vec{p}_H = \frac{1}{i\hbar}[\vec{p}, \hat{H}]_H = \frac{1}{i\hbar}[\vec{p}, V(\vec{r})]_H = -[\vec{\nabla}_r, V(\vec{r})]_H \quad (2.95)$$

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

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial x}, V(r)\right] f(r) &= \frac{\partial}{\partial x} V(r) f(r) - V(r) \frac{\partial}{\partial x} f(r) \\ &= \frac{\partial V(r)}{\partial x} f(r) + V(r) \frac{\partial f(r)}{\partial x} - V(r) \frac{\partial f(r)}{\partial x} \quad \forall f \end{aligned} \quad (2.96)$$

Dès lors

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}, V(r) \right] = \frac{\partial V(r)}{\partial x} \implies [\vec{\nabla}_r, V(\vec{r})] = \vec{\nabla}_r \cdot V(\vec{r}) \equiv \text{grad } V(\vec{r}) \quad (2.97)$$

On trouve alors

$$\frac{d}{dt} \vec{p}_H = -\vec{\nabla}_r V(\vec{r}_H) \quad (2.98)$$

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. Nous avons prouvé que

$$\Delta A_\psi \Delta B_\psi \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle_\psi| \quad (2.99)$$

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} .

$$\begin{aligned} \bullet \text{ Ehrenfest } \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_\psi &= \frac{1}{i\hbar} |\langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle| \\ \bullet \text{ Robertson } \Delta A_\psi \Delta \hat{H}_\psi &\geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle| \end{aligned} \quad (2.100)$$

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

$$\Delta \hat{H} \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d}{dt} \langle A \rangle \right| \quad (2.101)$$

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

$$\tau_A \equiv \frac{\Delta \hat{H}}{\left| \frac{d}{dt} \langle A \rangle \right|} \quad (2.102)$$

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. *Temps pour que $\langle \hat{A} \rangle$ évolue de un écart-type*. On peut voir ceci comme une normalisation. En substituant

$$\tau \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.103)$$

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

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.104)$$

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.

Chapitre 3

Représentations position - impulsion

Commençons par quelques rappels

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

où $\psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi \rangle$.

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

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

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

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

On peut voir une particule comme une onde, de Broglie a réussi à donner les "paramètres" de cette onde. Voyons ça comme une onde, par analogie à l'électromagnétisme

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

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'optique

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

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

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

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

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

En en tire

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

On retrouve le classique

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

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 linéaire 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

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

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

Paquet d'onde

En substituant le préfacteur ψ_0 , on obtient

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

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 $(*) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)}$. On voudrait faire la même chose mais en intégrant la phase dans le 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

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

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 $(**) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}}$ 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

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

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

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

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 toujours valable

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

- 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, 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 "connectée" par une TF, dans la théorie des TF le produit des variances peut être majoré par une constante, ici on démontre rien mais c'est fort similaire.

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

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

En dérivant

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

Ou encore (avec un peu de fainéantise)

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

3.1.3 Opérateur impulsion comme un opérateur différentiel en base position

La dernière propriété montre que si on dérive dans le domaine position dans le domaine impulsion, 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 position. Pour passer à la seconde ligne, on utilise Parseval sur le terme souligné. Or, nous avons également

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

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

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

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

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

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 ^)

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

où

$$\langle x | \psi \rangle = \int dp \langle x | p \rangle \langle p | \psi \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int dp e^{\frac{i}{\hbar}x \cdot p} \langle p | \psi \rangle \quad (3.38)$$

En considérant la dérivée

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

Nous avons alors obtenu

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

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

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

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

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

On a bien redémontré que l'opérateur impulsion est bien hermitien en base position.

En base impulsion :

$$\{|p\rangle\} \quad (3.46)$$

On a

$$\langle p | \hat{x} | \psi \rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \langle p | \psi \rangle \quad (3.47)$$

Ou en 3D

$$\langle p | \hat{\vec{r}} | \psi \rangle = i\hbar \vec{\nabla}_p \langle \vec{p}, \psi | \quad (3.48)$$

On peut refaire exactement le même genre de calcul pour arriver au mêmes conclusions¹ et obtenir une analogique 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 dépendante du temps

En notation de Dirac

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (3.49)$$

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

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{p^2}{2m}}_{\hat{K}} + \underbrace{V(\vec{r})}_{\hat{V}} \quad (3.50)$$

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\overbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \psi(\vec{r}, t)}^{\text{En. cin.}} + \overbrace{V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t)}^{\text{En. pot.}} \quad (3.51)$$

Il s'agit bien de l'ED d'une particule libre donnant comme solution les ondes de de Broglie. On peut réécrire la même chose de façon un peu plus rigoureuse. En partant de l'ED de Schrödinger générale dépendante du temps (3.49), on peut écrire

$$\forall \vec{r} : i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\langle \vec{r} | \psi(\vec{r}, t) \rangle}_{\psi(\vec{r}, t)} = \langle \vec{r}, \hat{H}, \psi(\vec{r}, t) | \quad (3.52)$$

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

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \hat{p}_x | \psi \rangle &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle \vec{r} | \psi \rangle \\ \langle \vec{r} | \hat{p}_x^2 | \psi \rangle &= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \langle \vec{r} | \psi \rangle \\ \langle \vec{r} | \hat{K} | \psi \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \underbrace{\langle \vec{r} | \psi \rangle}_{\psi(\vec{r}, t)} \end{aligned} \quad (3.53)$$

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

$$\langle \vec{r} | \hat{V} | \psi \rangle = V(\vec{r}) \langle \vec{r} | \psi \rangle \quad (3.54)$$

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

$$\int d\vec{r}' \underbrace{\langle \vec{r} | \hat{V} | \vec{r}' \rangle}_{V(\vec{r}, \vec{r}')} \underbrace{\langle \vec{r}' | \psi \rangle}_{\psi(\vec{r}', t)} \quad (3.55)$$

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \psi(\vec{r}, t) + \int d\vec{r}' V(\vec{r}, \vec{r}') \psi(\vec{r}', t) \quad (3.56)$$

1. A savoir, montrer que \hat{x} est hermitien dans la base impulsion.

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 que l'on peut écrire en base position

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad \longrightarrow \quad \{E_n, \psi_n(\vec{r})\} \quad (3.57)$$

Ceci forme les états stationnaires car si

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_nt} \quad (3.58)$$

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

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi_n(\vec{r})|^2 \quad (3.59)$$

ce qui est bien indépendant du temps.

Une combinaison 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

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}E_nt} \quad (3.60)$$

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 grands types de problèmes

1. Particule piégée, classiquement piégée
2. Particule suffisamment excitée peut s'extraire et partir librement

Ces deux problèmes ont des analogies classiques : état lié et état de diffusion.

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

- (a) $E < V_1$: trajectoire confinée. On observera des états liés donnant lieu à un spectre discret. Les niveaux d'énergies seront compris $V_{min} < E < V_1$.
- (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.

$$\text{État de carrés sommables : } \int |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad (3.61)$$

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

$$V(x) \begin{cases} = 0 & 0 \leq x \leq L \\ = \infty & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.62)$$

Si on résout l'ED de Schrödinger

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

En posant $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

$$-\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = k^2 \psi(x) \quad (3.64)$$

La solution bien connue vaut alors

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad (3.65)$$

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 : $\int |\psi(x)|^2 dx = 1 \rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}}$.

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(n\pi \frac{x}{L}\right), \quad E_n = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (3.66)$$

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 :

$$V^3(x, y, z) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z) \quad \text{où} \quad V_i(x_i) \begin{cases} = 0 & 0 \leq x_i \leq L_i \\ = \infty & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.67)$$

Écrivons l'équation aux valeurs propres correspondante

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V^3(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (3.68)$$

où $\psi(x, y, z) = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$ et $E = E_1 + E_2 + E_3$. De façon compacte, on peut écrire

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V(x_i) \right] \psi_1(x_i) = E_i \psi_1(x_i) \quad (3.69)$$

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

$$\psi_{n_1, n_2, n_3} = \sqrt{\frac{8}{L_1 L_2 L_3}} \sin\left(n_1 \pi \frac{x}{L_1}\right) \sin\left(n_2 \pi \frac{y}{L_2}\right) \sin\left(n_3 \pi \frac{z}{L_3}\right) \quad (3.70)$$

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right) \quad (3.71)$$

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 $E_{n_1, n_2, n_3} < E_0$. Imposer cela revient à dire que

$$\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \leq \frac{2mE_0}{\pi^2 \hbar^2} \quad (3.72)$$

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) :

$$\begin{aligned} N(E_0) &\approx \text{densité} \times \text{volume} \\ &\approx L_1 L_2 L_3 \times \frac{4}{3} \pi \frac{(2mE_0)^{3/2}}{\pi^3 \hbar^3} \end{aligned} \quad (3.73)$$

Posons $p_0 = \sqrt{2mE_0}$

$$N(E_0) \approx \frac{L_1 L_2 L_3 \times \frac{4\pi}{3} p_0^3}{(\hbar/2)^3} \equiv \frac{V_{\text{position}} \times V_{\text{impulsion}}}{(\hbar/2)^3} \quad (3.74)$$

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

$$N \approx \frac{\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}{\hbar^3} \quad (3.75)$$

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 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

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (3.76)$$

peut s'exprimer en unités réduites

$$\begin{cases} x &= a\bar{x} &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \bar{x} \\ p &= \frac{\hbar}{a}\bar{p} &= \sqrt{m\omega \hbar} \bar{p} \end{cases} \quad (3.77)$$

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

$$H = \frac{m\omega \hbar}{2m} \bar{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega \frac{\hbar}{m\omega} \bar{x}^2 = \frac{\hbar\omega}{2} (\bar{p}^2 + \bar{x}^2) \quad (3.78)$$

Après résolution

$$\psi_n(\bar{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2} 2^n n!}} H_n(\bar{x}) e^{-\frac{\bar{x}^2}{2}}, \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (3.79)$$

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 exclu 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

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

On peut faire apparaître la variance, la valeur moyenne étant nulle cela ne change rien

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

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

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

En majorant à la grosse louche

$$\langle H \rangle \geq \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{a^2}{4\Delta x^2} + \frac{\Delta x^2}{a^2} \right) = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{1}{4\Delta \bar{x}^2} + \Delta \bar{x}^2 \right) \quad (3.83)$$

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

$$\langle H \rangle \geq \frac{\hbar\omega}{2} \quad (3.84)$$

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. C'est cette valeur qui va "saturer" le principe d'incertitude (l'inégalité devient une égalité) :

$$\begin{cases} \Delta \bar{x}^2 &= 1/2 \\ \Delta \bar{p}^2 &= 1/2 \end{cases} \quad (3.85)$$

Ceci correspond à des états gaussiens. Ce sont ces états quiaturent le principe. 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.

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (3.86)$$

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

$$\begin{aligned} [H, \hat{x}\hat{p}] &= \frac{1}{2m}[p^2, xp] + \frac{1}{2}m\omega^2[x^2, xp] \\ &= \frac{1}{2m}(x[p^2, p] + [p^2, x]p) + \frac{1}{2}m\omega^2(x[x^2, p] + [x^2, x]p) \\ &= \frac{1}{2m}(p[x, p]p + [p, x]p^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2[x, p] + x[x, p]x) \\ &= -\frac{1}{2m}2i\hbar p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 2i\hbar x^2 \\ &= -2i\hbar \hat{K} + 2i\hbar \hat{V} \end{aligned} \quad (3.87)$$

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

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle_\psi = \frac{1}{i\hbar}\langle [A, H] \rangle_\psi = 0 \quad \forall A \quad (3.88)$$

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

$$\langle [\hat{x}\hat{p}, \hat{H}] \rangle_\psi \implies \langle \hat{K} \rangle_\psi = \langle \hat{V} \rangle_\psi \quad (3.89)$$

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

$$V(x) = \lambda x^m \quad (3.90)$$

Le théorème du Viriel peut s'écrire

$$2\langle \hat{K} \rangle = m\langle \hat{V} \rangle \quad (3.91)$$