



ECOLE
POLYTECHNIQUE
DE BRUXELLES

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

SYLLABUS

Mécanique quantique I

PHYS-H-301

Auteur :
Nicolas ENGLEBERT

Professeur (et relecteur) :
Nicolas CERF

Illustrations :
Elisabeth GRUWÉ

Année 2016 - 2017

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 Nicolas ENGLEBERT, les illustrations sont réalisées par Élisabeth GRUWÉ 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 un README contenant de plus amples informations, vous êtes invités à le lire si vous voulez faire avancer ce projet !

Licence Creative Commons

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



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

Si vous voulez en savoir plus sur cette licence :

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

Merci !

Table des matières

Chapitre 1

Notation de Dirac

En seconde année, la notion de fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ a été introduite. Il ne s'agit en fait que d'un cas particulier d'une notion plus générale de **vecteur d'état d'un système quantique**.

Initialement, la mécanique quantique s'est développé selon deux approches

1. Théorie ondulatoire - Schrödinger (Fonction d'onde)
2. Théorie matricielle - Heisenberg (Mécanique des matrices)

Dirac, en se basant sur la notion d'**espace de Hilbert**, montra que ces deux approches étaient équivalentes. Ce présent chapitre est consacré au formalisme de Dirac, introduit en vue d'une démarche unificatrice des deux approches mentionnées ci-dessus.

1.1 Espace de Hilbert

1.1.1 Vecteur d'état, "*ket*", principe de superposition

L'état d'un système (à l'instant t) se note

$$\begin{aligned} |\psi\rangle \in \mathcal{E} &\rightarrow \text{"vecteur d'état" (matrice colonne)} \\ &\rightarrow \text{"ket" ; notation de Dirac} \\ &\in \mathcal{E}_H \end{aligned} \tag{1.1}$$

où \mathcal{E} est l'espace des états (espace vectoriel complexe) et \mathcal{E}_H l'espace de Hilbert (nous y reviendrons après avoir défini la norme dans l'espace des états).

Pourquoi définir un vecteur d'état ? En physique classique l'état d'un système ne pose pas de problème particulier : en un instant t , nous pouvons connaître la position ainsi que la vitesse des particules à cet instant. A l'inverse, en physique quantique, la notion même d'état pose déjà un problème, contraignant l'utilisation de vecteurs d'état. La raison physique de leur utilisation vient du principe d'incertitude d'Heisenberg. En effet, il nous est impossible de définir simultanément toutes les propriétés de la particule (en particulier le couple position/impulsion) d'où la motivation à travailler avec ces vecteurs.

△ Le vecteur d'état $|\psi\rangle$ n'est **pas** égal à la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ mais il y a un lien très clair entre les deux (voir plus loin).

A la base de la physique quantique, le **principe de superposition** nous dit que la combinaison linéaire (complexe) de deux états physiques (soit deux vecteurs d'états, deux *kets*) est un état physique 100% admissible (soit un nouveau *ket*).

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

Il s'agit de la *linéarité de la physique quantique* aux conséquences remarquables et fondamentales (description des phénomènes d'interférences, principe de non-clonage quantique, ...).

1.1.2 Produit scalaire, norme

L'espace des états étant muni d'un produit scalaire, il s'agit d'un espace euclidien. Soit $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \in \mathcal{E}$, le produit scalaire entre deux *kets* est défini par

$$\underbrace{\langle\psi_2|\psi_1\rangle}_{\text{Produit scalaire}} \in \mathbb{C} \quad (1.3)$$

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

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

On peut y associer une **norme**

$$\|\psi\| = \|\psi\rangle\| = \sqrt{\underbrace{\langle\psi|\psi\rangle}_{>0}} \quad (1.5)$$

Nous sommes ainsi dans les conditions d'utilisation des propriétés d'un espace vectoriel euclidien normé (tout vecteur d'état a une norme positive), et en particulier complet (toute suite de Cauchy de vecteurs d'état converge vers un vecteur d'état). On définit alors l'**espace de Hilbert** \mathcal{E}_H , soit l'espace vectoriel euclidien complet vis-à-vis de la norme.

Notons que $\mathcal{E} \subset \mathcal{E}_H$. Par abus de langage, nous désignerons souvent l'espace des états comme étant l'espace de Hilbert¹, ce qui n'est en toute rigueur pas exact (\mathcal{E}_H contient des états non-physiques).

1. Dans ce cours, on supposera $\mathcal{E} = \mathcal{E}_H$.

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

EXEMPLE

Considérons un espace de Hilbert de dimension finie n . Les vecteurs d'états, les *kets*, ne sont rien d'autre que des vecteurs colonnes de n éléments complexes. Soit

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix}, \quad |v\rangle = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix}, \quad u_i, v_i \in \mathbb{C} \quad (1.6)$$

Le produit scalaire entre ces deux *kets* est donné par

$$\langle v|u\rangle = \sum_{i=1}^n \underbrace{v_i^*}_{(*)} u_i = \underbrace{(v_1^* \ v_2^* \ \dots \ v_n^*)}_{(**)} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

où $(*)$ est le produit scalaire usuel entre deux vecteurs. Le vecteur ligne $(**)$ motive l'introduction d'un nouvel élément : un objet dual "*complémentaire au ket*", que l'on nomme *bra*.

$$\text{"bra"} \quad \langle v| \equiv (v_1^* \ v_2^* \ \dots \ v_n^*) \quad (1.8)$$

Ce *bra* - à la base de la notation de Dirac - appartient à un espace dual, ce qui est le sujet de la section suivante.

1.2 Espace dual

1.2.1 Forme linéaire, "*bra*"

Il existe une correspondance bi-univoque² entre l'espace \mathcal{E} et son dual \mathcal{E}^* : cette correspondance est l'ensemble des formes linéaires continues³ définies sur \mathcal{E} . Par définition, le *bra* est une forme linéaire : il s'agit d'une application qui va de l'espace des état \mathcal{E} (ou de Hilbert, pas de différence dans ce cours) vers l'ensemble des nombres complexes \mathbb{C} .

$$\varphi : |\psi\rangle \in \mathcal{E} \rightsquigarrow \varphi(|\psi\rangle) \in \mathbb{C} \quad (1.9)$$

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

$$\varphi(|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle) = \lambda_1\varphi(|\psi_1\rangle) + \lambda_2\varphi(|\psi_2\rangle) \quad \forall \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C} \quad (1.10)$$

où $\varphi \in \mathcal{E}^*$.

2. Il est possible d'établir une bijection entre tout élément de \mathcal{E} et tout élément de \mathcal{E}^* , ces deux espaces ayant la même dimension.

3. Deux vecteurs d'état "proches" résultent en des nombres complexes "proches".

Les formes linéaires continues sur \mathcal{E} constituent un espace vectoriel appelé **espace dual** de \mathcal{E} et noté \mathcal{E}^* . On a de nouveau un "principe de superposition" :

$$\text{Si } \varphi_1, \varphi_2 \in \mathcal{E}^* \text{ alors } \lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2 \in \mathcal{E}^*, \quad \forall \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C} \quad (1.11)$$

Un élément de \mathcal{E}^* est appelé "*bra*" (notation de Dirac)

$$\langle \varphi | \in \mathcal{E}^* \quad (1.12)$$

1.2.2 Isomorphisme "*bra-ket*"

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

$$\begin{cases} \varphi \in \mathcal{E}^* \\ \langle \varphi | \end{cases} \quad (1.13)$$

Il s'agit de l'ensemble de toutes les formes linéaires, ensemble qui forme un espace dual. L'intérêt de ces nouveaux objets réside dans un isomorphisme : on associe à un *ket* de l'espace des états un et un seul *bra* de l'espace dual (ceci vient de la correspondance biunivoque entre \mathcal{E} et \mathcal{E}^*).

$$|\varphi\rangle \in \mathcal{E} \longrightarrow \langle \varphi | \in \mathcal{E}^* \quad (1.14)$$

Ceci étant dit, il faut caractériser et montrer comment cette application agit sur les espaces. L'action du *bra* $\langle \phi |$ sur le *ket* $|\psi\rangle$ est défini par le produit scalaire $\langle \phi | \psi \rangle$:

$$\forall |\psi\rangle \in \mathcal{E}, \quad \varphi(|\psi\rangle) = \langle \varphi | \psi \rangle, \quad \forall |\psi\rangle \quad (1.15)$$

Il s'agit d'une règle de syntaxe qui peut sembler être un abus de notation, mais celle-ci permet d'avoir deux visions complémentaires des choses : soit on voit cela comme un produit scalaire entre deux *kets*, soit on voit (??) comme une forme linéaire, le *bra*, s'appliquant à un *ket*.

Le fait que l'action d'un *bra* $\langle \varphi |$ sur le *ket* $|\psi\rangle$ est notée $\langle \varphi | \psi \rangle$, précisément comme le produit scalaire $\langle \varphi | \psi \rangle$ peut sembler une source de confusion ! En réalité, elle se justifie pleinement (théorème de Riesz). Nous avons à priori deux choses bien distinctes

1. Définition du produit scalaire ; $(|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle) \rightarrow \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle$
2. Définition *bra* et *ket* ; $\varphi(|\psi\rangle) \rightarrow \langle \varphi | \psi \rangle$

Or, à tout *ket* $|\varphi\rangle$, on peut associer un *bra* $\langle \varphi |$ tel que l'application du *bra* φ à tout vecteur $|\psi\rangle$ est égale au produit scalaire $\langle \varphi, \psi \rangle$. Dès lors $\langle \varphi |$ est bien une forme linéaire car c'est une application de \mathcal{E}_H dans \mathbb{C} .

Il s'agit en réalité de la **règle de correspondance** entre *ket* $|\varphi\rangle$ et *bra* $\langle \varphi |$:

$\text{A tout ket } \varphi\rangle, \text{ on associe } \begin{cases} \text{bra } \langle \varphi \\ \text{forme linéaire } \varphi \end{cases} \text{ tel que}$ $\forall \psi\rangle, \varphi(\psi\rangle) = \langle \varphi \psi \rangle \quad (1.16)$

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

$$\begin{aligned}\varphi(|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle) &= \langle\varphi|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle \\ &= \lambda_1 \langle\varphi|\psi_1\rangle + \lambda_2 \langle\varphi|\psi_2\rangle \\ &= \lambda_1\varphi(|\psi_1\rangle) + \lambda_2\varphi(|\psi_2\rangle)\end{aligned}\tag{1.17}$$

où l'on utilise la linéarité à droite du produit scalaire. L'espace dual est également un espace de Hilbert et donc un espace vectoriel : toutes les propriétés de linéarité seront retrouvées. Ainsi, toute combinaison linéaire (complexe) de *bras* (forme appartenant à \mathcal{E}^*) est aussi un *bra* (forme appartenant à \mathcal{E}^*).

$$\text{Si } \langle\varphi_1|, \langle\varphi_2| \in \mathcal{E}^*, \text{ alors } \lambda_1 \langle\varphi_1| + \lambda_2 \langle\varphi_2| \in \mathcal{E}^* \quad \forall \lambda_i \in \mathbb{C} \tag{1.18}$$

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

$$\begin{aligned}\forall |\psi\rangle : (\lambda_1 \langle\varphi_1| + \lambda_2 \langle\varphi_2|) |\psi\rangle &= \lambda_1 \langle\varphi_1|\psi\rangle + \lambda_2 \langle\varphi_2|\psi\rangle \\ &= \lambda_1 \langle\psi|\varphi_1\rangle^* + \lambda_2 \langle\psi|\varphi_2\rangle^* \\ &= (\lambda_1^* \langle\psi|\varphi_1\rangle + \lambda_2^* \langle\psi|\varphi_2\rangle)^* \\ &= \langle\psi|\lambda_1^*\varphi_1 + \lambda_2^*\varphi_2\rangle^* \\ &= \langle\lambda_1^*\varphi_1 + \lambda_2^*\varphi_2|\psi\rangle\end{aligned}\tag{1.19}$$

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

$$\lambda_1 \langle\varphi_1| + \lambda_2 \langle\varphi_2| = \langle\lambda_1^*\varphi_1 + \lambda_2^*\varphi_2| \quad \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C} \tag{1.20}$$

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

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

1.3 Opérateurs linéaires, éléments de matrice d'un opérateur

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

$$|\psi\rangle \in \mathcal{E} \rightsquigarrow \hat{A}|\psi\rangle \in \mathcal{E} \tag{1.21}$$

Il est coutume d'indiquer les opérateurs linéaires⁴ par un chapeau. La linéarité reste vérifiée

$$\hat{A}|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle = A(|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle) = \lambda_1\hat{A}|\psi_1\rangle + \lambda_2\hat{A}|\psi_2\rangle, \quad \forall \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C} \tag{1.22}$$

4. Dans ce cours, on omet "linéaires", et on parle juste d'opérateurs.

quelques propriétés valent la peine d'être énoncées :

$$\begin{aligned} \bullet \quad (\hat{A} + \hat{B})|\psi\rangle &= \hat{A}|\psi\rangle + \hat{B}|\psi\rangle \\ \bullet \quad (\hat{A}\hat{B})|\psi\rangle &= \hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle) \end{aligned} \quad \text{Opérateur produit } \hat{A}\hat{B} \quad (1.23)$$

La somme de deux opérateurs est ainsi un opérateur, de même pour la multiplication de deux opérateurs. Nous pouvons voir cet opérateur produit comme une notation efficace. Il ne faut cependant pas perdre de vue que, en toute généralité, \hat{A} et \hat{B} ne commutent pas. On définit alors le commutateur :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (1.24)$$

qui est généralement différent de zéro. Comme \hat{A} et \hat{B} sont des opérateurs, la différence des opérateurs est toujours un opérateur, le commutateur est bien un opérateur. Il possède les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} \bullet \quad [\hat{B}, \hat{A}] &= -[\hat{A}, \hat{B}] \\ \bullet \quad [\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \\ \bullet \quad [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} \end{aligned} \quad (1.25)$$

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

EXEMPLE

Soit un espace de Hilbert de dimension finie n . Soit

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix}, \quad |v\rangle = \hat{A}|u\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}}_{\hat{A}} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

où $|u\rangle$ est un vecteur d'état soit une matrice colonne $n \times 1$ et \hat{A} un opérateur, soit une matrice carrée $n \times n$. Le fait que le commutateur entre deux opérateurs soit non-nul indique que le produit entre les matrices correspondantes est non-commutatif.

Intéressons-nous aux éléments de la matrice de cet opérateur.

Soit deux vecteurs d'états $|\psi\rangle, |\varphi\rangle \in \mathcal{E}$ (dès lors, $\langle\varphi| \in \mathcal{E}^*$) et un opérateur \hat{A} agissant dans l'espace \mathcal{E}_H . Soient

$$|\psi\rangle \in \mathcal{E} \text{ et } \begin{cases} |\varphi\rangle \in \mathcal{E} \\ \langle\varphi| \in \mathcal{E}^* \end{cases}, \quad (1.27)$$

L'**élément de matrice** de \hat{A} est défini comme le produit scalaire

$$\langle\varphi| \hat{A} |\psi\rangle \equiv \langle\varphi| (\hat{A} |\psi\rangle) = (\langle\varphi| \hat{A}) |\psi\rangle \quad (1.28)$$

où $\hat{A} |\psi\rangle$ est le résultat de l'action de \hat{A} sur le *ket* $|\psi\rangle$ et $\langle\varphi|$ le *bra* associé au *ket* $|\varphi\rangle$.

Ce nouvel objet peut se comprendre de deux façons différentes : on peut le voir comme un opérateur s'appliquant à un *ket* pour former un nouveau *ket* que l'on multiplie scalairement avec un *bra*, ou on peut le voir comme un opérateur agissant sur un *bra* pour former une nouvelle forme (un nouveau **bra**) qui s'appliquera au *ket* ψ .

Notons qu'en réalité il ne s'agit pas du même opérateur car les espaces vectoriels de départ et d'arrivée ne sont pas les mêmes dans les deux cas. Cependant ils possèdent la même forme en représentation matricielle et l'abus de notation est très pratique. Notons également qu'un opérateur est entièrement caractérisé par ses éléments de matrice.

Revenons à notre exemple.

EXEMPLE

Soit un espace de Hilbert de dimension finie n , un *ket* $|u\rangle$, un *bra* $\langle v|$ et un opérateur \hat{A} :

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix}, \quad \langle v| = (v_1^* \ v_2^* \ \dots \ v_n^*), \quad \hat{A}|u\rangle = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

Nous avons alors

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

Le produit matriciel étant **associatif**, on pourrait aussi écrire

$$\langle v| (\hat{A}|u\rangle) = \underbrace{(v_1^* \ v_2^* \ \dots \ v_n^*) \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}}_{\langle ?|} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix} \quad (1.31)$$

où on multiplie le *bra* $\langle v|$ par la droite par \hat{A} et l'on obtient un autre *bra* $\langle ?|$.

1.4 Opérateur adjoint, opérateur hermitien (auto-adjoint)

Opérateur adjoint

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

$$\hat{A} \text{ agit dans } \mathcal{E} \quad ; \quad |\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle \quad (1.32)$$

Chaque *ket* est associé à un *bra* ; dans ce cas-ci il s'agit de $\langle \psi' |$ et $\langle \psi |$ ($\in \mathcal{E}_H^*$). Existe-t-il une relation entre ces *bra* ? Un *bra* étant une forme linéaire, il faut déterminer comment agit $\langle \psi' |$ sur n'importe quel *ket* de l'espace.

$$\begin{aligned}
\forall |\varphi\rangle \in \mathcal{E} : \langle \psi' | (|\varphi\rangle) &\equiv \langle \psi' | \varphi\rangle && \text{Prop. p.scal.} \\
&= \langle \varphi | \psi' \rangle^* && \text{Symétrie hermitienne} \\
&= \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle^* && \text{Def. de } \psi', \text{ def. op. adj.} \\
&= \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \varphi \rangle && (*)
\end{aligned} \tag{1.33}$$

Pour arriver à (*), on peut remplacer \hat{A} par son adjoint⁵ 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 $\langle \psi |$. Donc

$$\langle \psi' | = \langle \psi | \hat{A}^\dagger \text{ est le } bra \text{ associé au } ket |\psi'\rangle = \hat{A} |\psi\rangle$$

Nous pouvons maintenant répondre à la question de l'exemple précédent soit savoir à quel *ket* correspondait le *bra* $\langle v | \hat{A}$. Il faut pour cela procéder au changement $\hat{A} \rightarrow \hat{A}^\dagger$

$$\langle v | \hat{A} \text{ est le } bra \text{ associé au } ket \hat{A}^\dagger | v \rangle$$

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 (ou hermitien conjugué ou complexe conjugué de sa matrice transposée (voir exemple ci-dessous)) :

$$\forall |\psi\rangle \text{ et } |\varphi\rangle \in \mathcal{E}, \quad \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \varphi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle^* \tag{1.34}$$

EXEMPLE

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

$$\langle v | \hat{A} | u \rangle = \underbrace{(v_1^* \ v_2^* \ \dots \ v_n^*)}_{\equiv (w_1^* \dots w_n^*)} \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix} \tag{1.35}$$

En considérant le complexe conjugué de la transposée de $(w_1^* \dots w_n^*)$, on retrouve le *ket* correspondant

$$\begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_n \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} a_{11}^* & \dots & a_{n1}^* \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{1n}^* & \dots & a_{nn}^* \end{pmatrix}}_{\hat{A}^\dagger} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} \tag{1.36}$$

5. Définition - Opérateur adjoint $\hat{A}^\dagger : \forall |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \in \mathcal{E}_H; \langle \psi_2 | \hat{A}^\dagger | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_2 \rangle^*$.

En notation de Dirac :

$$\underbrace{\langle v | \hat{A} | u \rangle}_{\langle w |} = \langle w | u \rangle \quad \text{où} \quad |w\rangle = \hat{A}^\dagger |u\rangle \quad (1.37)$$

Pour obtenir le *bra*, nous avons utilisé une méthode semblable à celle réalisée en algèbre linéaire : nous avons obtenu la matrice de l'opérateur adjoint en prenant la transposée de la matrice conjuguée. L'opérateur adjoint n'est rien d'autre que la matrice adjointe. Notons que la conjugaison complexe et la transposition dépendent de la base choisie, mais que l'opérateur adjoint est défini indépendamment de la base.

Il en découle des propriétés intéressantes :

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

A titre d'exercice, démontrons la dernière propriété

$$\begin{aligned} \forall \psi, \varphi, \quad \langle \psi | (\hat{A} \hat{B})^\dagger | \varphi \rangle &= \langle \varphi | \hat{A} \hat{B} | \psi \rangle^* && \text{Def. de l'op. adjoint} \\ &= ((\langle \varphi | \hat{A} \rangle) (\langle \hat{B} | \psi \rangle))^* \\ &= (\langle \psi | \hat{B}^\dagger) (\hat{A}^\dagger | \varphi \rangle) && \text{Symétrie hermitienne} \\ &= \langle \psi | \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger | \varphi \rangle \end{aligned} \quad (1.38)$$

Opérateur hermitien

Nous verrons dans la suite que tout observable (associé à une grandeur physique) est un opérateur hermitien. Par définition, \hat{A} est **auto-adjoint** (ou **hermitien**) si

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad (1.39)$$

Dès lors

$$\langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle = \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle^* \quad (1.40)$$

Dans le cas particulier où $|\psi\rangle = |\varphi\rangle$

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^* \rightarrow \in \mathbb{R} \quad (1.41)$$

ce qui signifie que la valeur moyenne de l'opérateur \hat{A} (obtenu en considérant les éléments de matrice diagonaux) est **réelle**. Nous verrons également que toutes les valeurs propres d'un tel opérateurs sont réelles.

Énonçons quelques propriétés intéressantes

$$\begin{aligned} \forall \hat{A}, \hat{B} \text{ hermitiens, } \quad \hat{A} + \hat{B} &\text{ hermitien} \\ \hat{A} \hat{B} &\text{ hermitien ssi } [\hat{A}, \hat{B}] = 0 \end{aligned} \quad (1.42)$$

On peut justifier la dernière propriété de la façon suivante :

$$\begin{aligned} (\hat{A} \hat{B})^\dagger &= \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger \\ &= \hat{A}^\dagger \hat{B}^\dagger \quad \text{vrai ssi } [\hat{A}^\dagger, \hat{B}^\dagger] = 0 = - \underbrace{[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger}_{=0} \\ &= \hat{A} \hat{B} \end{aligned} \quad (1.43)$$

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

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

$$\begin{aligned}\hat{A}|\psi\rangle &\rightarrow \langle\psi|\hat{A}^\dagger \\ \langle\varphi|\hat{B} &\rightarrow \hat{B}^\dagger|\varphi\rangle \\ \langle\psi|\hat{A}|\varphi\rangle &\rightarrow \langle\varphi|\hat{A}^\dagger|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\varphi\rangle^*\end{aligned}\tag{1.44}$$

Règle de Dirac : le conjugué hermitien d'une expression s'obtient en remplaçant les constantes par leurs complexes conjuguées, les *bras* par les *kets* et vice versa, les opérateurs par leurs adjoints, **et** en inversant l'ordre des facteurs.

Pour illustrer, considérons un exemple un peu moins trivial en considérant l'opérateur suivant

$$|u\rangle\langle v| \rightarrow (|u\rangle\langle v|)^\dagger = |v\rangle\langle u|\tag{1.45}$$

Avec la notation $|u\rangle\langle v|\varphi\rangle$, on se rend compte qu'il s'agit bien d'un opérateur⁶ agissant sur l'état $|\varphi\rangle$. Afin de s'en rendre compte, développons

$$\begin{aligned}\langle\varphi|(|u\rangle\langle v|)^\dagger|\psi\rangle &= (\langle\psi|(|u\rangle\langle v|)|\varphi\rangle)^* \quad (*) \\ &= (\langle\psi|u\rangle)^*(\langle v|\varphi\rangle)^* \\ &= (\langle u|\psi\rangle)(\langle\varphi|v\rangle) \\ &= (\langle\varphi|v\rangle)(\langle u|\psi\rangle) \quad \text{Commutativité du produit ordinaire} \\ &= \langle\varphi|(|v\rangle\langle u|)|\psi\rangle \quad \forall\psi, \varphi\end{aligned}\tag{1.46}$$

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

1.5 Base Hilbertienne

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

1.5.1 Représentation dans une base discrète et relation de fermeture

1. Base discrète

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

$$\{|u_i\rangle\}\tag{1.47}$$

6. En effet, l'expression $|u\rangle\langle v|$ est bien un opérateur car elle transforme un *ket* en un autre *ket* : $|u\rangle\langle v|\psi\rangle$ où $\langle v|\psi\rangle$ est une constante.

Ces vecteurs de base⁷ sont orthonormés

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.48)$$

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

$$|\psi\rangle = \sum_i C_i |u_i\rangle \quad (1.49)$$

En remarquant que

$$\langle u_j | \psi \rangle = \sum_i C_i \underbrace{\langle u_j | u_i \rangle}_{\delta_{ij}} = C_j \quad (1.50)$$

où C_j est le coefficient de Fourier de la composition du *ket* $|\psi\rangle$ dans la base $\{|u_i\rangle\}$. On peut alors réécrire ?? :

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_i \langle u_i | \psi \rangle |u_i\rangle && \text{Notations de Dirac} \\ &= \sum_i |u_i\rangle \langle u_i | \psi \rangle && (\text{Somme d'}) \text{ Op. lin. appliqué(s) à } |\psi\rangle \\ &\left(\underbrace{\sum_i |u_i\rangle \langle u_i|}_1 \right) |\psi\rangle && \forall \psi \end{aligned} \quad (1.51)$$

où 1 est l'opérateur identité. On voit apparaître la relation de fermeture. Dès que l'on a une base complète, la somme des projecteurs $|u_i\rangle \langle u_i|$ donnera l'opérateur identité. On écrit alors la **relation de fermeture** :

$$\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = \hat{1} \quad (1.52)$$

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

$$\hat{P}_i = |u_i\rangle \langle u_i| \quad (1.53)$$

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

$$\hat{P}_i^\dagger = (|u_i\rangle \langle u_i|)^\dagger = |u_i\rangle \langle u_i| = \hat{P}_i \quad (1.54)$$

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

$$\begin{aligned} \hat{P}_i^2 &= (|u_i\rangle \langle u_i|)(|u_i\rangle \langle u_i|) \\ &= |u_i\rangle \underbrace{\langle u_i | u_i \rangle}_{=1} \langle u_i| \\ &= \hat{P}_i \end{aligned} \quad (1.55)$$

7. Notons que l'on peut toujours construire un tel ensemble à partir de *kets* linéairement indépendants en utilisant l'algorithme de Gram-Schmidt.

On interprète le projecteur comme on le ferait dans l'espace euclidien. Sa dénomination vient du fait qu'il transforme le *ket* $|\psi\rangle$ en un *ket* proportionnel à $|u_i\rangle$.

$$P_i |\psi\rangle = |u_i\rangle \underbrace{\langle u_i | \psi \rangle}_{\text{cste}} \quad (1.56)$$

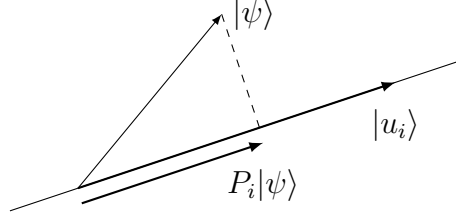


FIGURE 1.1

La relation de fermeture peut ainsi être réécrite :

$$\sum_i \hat{P}_i = \hat{1}$$
(1.57)

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

$$\text{ket } |\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle, \quad c_i = \langle u_i | \psi \rangle \quad (1.58)$$

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

$$\begin{aligned} \text{bra } |\varphi\rangle &= \sum_i b_i |u_i\rangle, & b_i &= \langle u_i | \varphi \rangle \\ \langle \varphi | &= \sum_i b_i^* \langle u_i | \end{aligned} \quad (1.59)$$

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

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \psi \rangle &= \langle \varphi | 1 | \psi \rangle \\ &= \sum_i \underbrace{\langle \varphi | u_i \rangle}_{b_i^*} \underbrace{\langle u_i | \psi \rangle}_{c_i} \quad \text{Relation de fermeture} \\ &= \sum_i b_i^* c_i \quad (*) \end{aligned} \quad (1.60)$$

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

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

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \hat{1} \hat{A} \hat{1} \\ &= \sum_{i,j} |u_i\rangle \underbrace{\langle u_i | \hat{A} | u_j \rangle}_{A_{i,j}} \langle u_j | \end{aligned} \quad (1.61)$$

Un opérateur \hat{A} est donc représenté par une matrice carrée (qui peut être de dimension finie ou infinie) dont les éléments sont appelés "éléments de matrice" $A_{i,j} \equiv \langle u_i | \hat{A} | u_j \rangle$.

EXEMPLE. Application de l'opérateur \hat{A} sur le *ket* $|\psi\rangle$.

$$\begin{aligned} |\psi'\rangle &= \hat{A} |\psi\rangle \\ &\equiv \sum_i a_i |u_i\rangle, \end{aligned} \quad \begin{aligned} a_i &= \langle u_i | \psi' \rangle \\ &= \langle u_i | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_j \underbrace{\langle u_i | \hat{A} | u_j \rangle}_{A_{i,j}} \underbrace{\langle u_j | \psi \rangle}_{c_j} \end{aligned} \quad (1.62)$$

donc, en notation matricielle,
$$\begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & \dots & A_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{n1} & \dots & A_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}.$$

NOTE. Représentation matricielle de l'opérateur adjoint

$$(\hat{A}^\dagger)_{ij} = \langle u_i | \hat{A}^\dagger | u_j \rangle = \langle u_j | \hat{A} | u_i \rangle^* = A_{ji}^* \quad (1.63)$$

Ce qui n'est rien d'autre que la matrice hermitienne conjuguée (soit la matrice transposée **et** complexe conjuguée). Un opérateur hermitien a donc forcément une matrice hermitienne associée.

1.5.2 Représentation dans une base continue et relation de fermeture

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

$$\{|u_\alpha\rangle\} \quad \alpha \in \mathbb{R} \quad (1.64)$$

On peut comme précédemment fabriquer des états orthogonaux **mais** ne peuvent pas être normés car $|u_\alpha\rangle \notin \mathcal{E}$, l'ensemble des états physiques. Ils vérifient néanmoins la relation suivante qui va jouer le rôle⁸ d'orthonormalisation standard

$$\langle u_\alpha | u_{\alpha'} \rangle = \delta(\alpha - \alpha') \quad (1.65)$$

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

$$|\psi\rangle = \int d\alpha C(\alpha) |u_\alpha\rangle \quad (1.66)$$

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

$$\langle u_{\alpha'} | \psi \rangle = \int d\alpha C(\alpha) \underbrace{\langle u_{\alpha'} | u_\alpha \rangle}_{=\delta(\alpha-\alpha')} = C(\alpha') \quad (1.67)$$

8. Il s'agit bien d'une "normalisation" des vecteurs $|u_\alpha\rangle$.

On peut alors ré-écrire ??

$$\begin{aligned}
|\psi\rangle &= \int d\alpha \langle u_\alpha | \psi \rangle |u_\alpha\rangle \\
&= \int d\alpha |u_\alpha\rangle \langle u_\alpha | \psi \rangle \\
&= \left(\int d\alpha |u_\alpha\rangle \langle u_\alpha| \right) |\psi\rangle \quad \forall \psi
\end{aligned} \tag{1.68}$$

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

$$\int d\alpha \underbrace{|u_\alpha\rangle \langle u_\alpha|}_{\hat{P}_\alpha} = \hat{1} \tag{1.69}$$

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

$$\begin{aligned}
\text{ket} \quad |\psi\rangle &= \int d\alpha c(\alpha) |u_\alpha\rangle \quad \text{où } c(\alpha) = \langle u_\alpha | \psi \rangle \\
|\varphi\rangle &= \int d\alpha b(\alpha) |u_\alpha\rangle \quad \text{où } b(\alpha) = \langle u_\alpha | \varphi \rangle \\
\text{bra} \quad \langle \varphi | &= \int d\alpha b^*(\alpha) \langle u_\alpha |
\end{aligned} \tag{1.70}$$

Voyons maintenant pour le produit scalaire

$$\begin{aligned}
\langle \varphi | \psi \rangle = \langle \varphi | 1 | \psi \rangle &= \int d\alpha \underbrace{\langle \varphi | u_\alpha \rangle}_{b^*(\alpha)} \underbrace{\langle u_\alpha | \psi \rangle}_{c(\alpha)} \quad \text{Relation de fermeture} \\
&= \int d\alpha b^*(\alpha) c(\alpha)
\end{aligned} \tag{1.71}$$

On retrouve le produit scalaire de deux fonctions! Par une analyse semblable pour les opérateurs. Définissons \hat{A} :

$$\hat{A} = 1\hat{A}1 = \iint d\alpha d\alpha' |u_\alpha\rangle \underbrace{\langle u_\alpha | \hat{A} | u_{\alpha'} \rangle}_{A(\alpha, \alpha')} \langle u_{\alpha'}| \tag{1.72}$$

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

EXEMPLE. Application de l'opérateur \hat{A} sur le *ket* $|\psi\rangle$.

$$\begin{aligned}
|\psi'\rangle = \hat{A} |\psi\rangle &\equiv \int d\alpha \overbrace{a(\alpha)}^{\text{coef de Fourier}} |u_\alpha\rangle, \quad a(\alpha) = \langle u_\alpha | \psi' \rangle = \langle u_\alpha | \hat{A} | \psi \rangle \\
&= \int d\alpha' \underbrace{\langle u_\alpha | \hat{A} | u_{\alpha'} \rangle}_{A(\alpha, \alpha')} \underbrace{\langle u_{\alpha'} | \psi \rangle}_{c(\alpha')}
\end{aligned} \tag{1.73}$$

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

$$a(\alpha) = \int d\alpha' A(\alpha, \alpha') c(\alpha') \quad (1.74)$$

Dans le cas discret, nous avons $a_i = \sum_j A_{ij} c_j$. Ici le résultat est identique, mais sous forme intégrale⁹. Cette expression illustre bien à quel point la notation de Dirac est compacte.

EXEMPLE IMPORTANT DE REPRÉSENTATION CONTINUE.

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

$$\{|\vec{r}\rangle\} \quad \text{où} \quad \vec{r} \in \mathbb{R}^3 \quad \text{est un vecteur réel } (x, y, z) \quad (1.75)$$

N'importe quel *ket* pourra s'exprimer dans cette base position. Le relation de fermeture pour la base position nous dit que l'intégration sur tout l'espace du projecteur pour une position donnée \vec{r} donne l'identité.¹⁰

$$\int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| = \hat{1} \quad (1.76)$$

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

$$|\psi\rangle = \int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \underbrace{\langle \vec{r}|\psi\rangle}_{\psi(\vec{r})} \quad (1.77)$$

où $\psi(\vec{r})$ est la *fonction d'onde*¹¹. En plaçant la relation de fermeture à droite du *bra*, on obtient

$$\langle \varphi| = \int d\vec{r} \underbrace{\langle \varphi|\vec{r}\rangle}_{\varphi^*(\vec{r})} \langle \vec{r}| \quad (1.78)$$

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

$$\begin{aligned} \langle \varphi|\psi\rangle &= \langle \varphi| \hat{1} |\psi\rangle = \int d\vec{r} \langle \varphi|\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|\psi\rangle \\ &= \int d\vec{r} \varphi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (1.79)$$

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

$$\begin{aligned} |\vec{r}'\rangle &= \int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \underbrace{\langle \vec{r}|\vec{r}'\rangle}_{\psi_{\vec{r}\vec{r}'}(\vec{r})} \\ &\rightarrow \psi_{\vec{r}\vec{r}'}(\vec{r}) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \end{aligned} \quad (1.80)$$

9. On parle de "transformation intégrale", une généralisation du produit matriciel.

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

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

Le delta de Dirac est dépourvu de sens physique, celui-ci représentant un état infiniment localisé. Or, nous savons que de telles solutions divergent (ce ne sont pas des fonctions de carré sommable). Malgré tout, même sans être un état physique, le *ket* $|\vec{r}\rangle$ est pratique pour former une base.

1.6 Observable associé à une grandeur mesurable

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. Si $|\psi\rangle$ est un vecteur propre de \hat{A} ,

$$\hat{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \quad (1.81)$$

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

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

Propriétés d'une observable

1. Les valeurs propres d'un opérateur hermitien \hat{A} sont **réelles**.

$$\begin{aligned} A|\psi\rangle &= \lambda|\psi\rangle & (\hat{A}^\dagger = \hat{A}) \\ \langle\psi|A|\psi\rangle &= \lambda \underbrace{\langle\psi|\psi\rangle}_{=1} \end{aligned} \quad (1.82)$$

En prenant le complexe conjugué, on trouve

$$\lambda^* = \langle\psi|A^\dagger|\psi\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle = \lambda \in \mathbb{R} \quad (1.83)$$

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

$$\begin{cases} A|\psi_1\rangle = \lambda_1|\psi_1\rangle \\ A|\psi_2\rangle = \lambda_2|\psi_2\rangle \end{cases} \quad (1.84)$$

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

$$\begin{cases} \langle\psi_2|A|\psi_1\rangle = \lambda_1\langle\psi_2|\psi_1\rangle \\ \langle\psi_1|A|\psi_2\rangle = \lambda_2\langle\psi_1|\psi_2\rangle \end{cases} \quad (1.85)$$

Considérons le complexe conjugué de la deuxième équation de ??

$$\langle\psi_2|A^\dagger|\psi_1\rangle = \lambda_2^*\langle\psi_2|\psi_1\rangle \quad \leftrightarrow \quad \langle\psi_2|A|\psi_1\rangle = \lambda_2\langle\psi_2|\psi_1\rangle \quad (1.86)$$

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

$$0 = (\lambda_1 - \lambda_2)\langle\psi_2|\psi_1\rangle, \quad \lambda_1 \neq \lambda_2 \quad \Rightarrow \quad \langle\psi_2|\psi_1\rangle = 0 \quad (1.87)$$

1.6.1 Théorème spectral (décomposition spectrale)

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

$$\hat{A}|\psi_n^i\rangle = \lambda_n|\psi_n^i\rangle \quad \lambda_n \rightarrow i = 1, 2, \dots, g_n \quad (1.88)$$

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.

A partir d'ici, deux indices sont utilisés : un pour désigner la valeur propre (n) et l'autre pour la dégénérescence (i).

$$\hat{A}|\psi_n^i\rangle = \lambda_n|\psi_n^i\rangle \quad \lambda_n \rightarrow i = 1, 2, \dots, g_n \quad (1.89)$$

La relation d'orthonormalité est toujours d'application ¹²

$$\langle \psi_n^i | \psi_{n'}^{i'} \rangle = \delta_{n,n'} \delta_{i,i'} \quad (1.90)$$

Les états propres correspondant à des valeurs différentes du nombre quantique n sont ainsi orthogonaux. Rappelons-nous que la relation de fermeture nous indique que si on somme les projecteurs sur tous les vecteurs de la base, on retrouvera l'identité. Dans notre cas, la relation de fermeture s'énonce (pour toute base, il est possible d'écrire une relation équivalente)

$$\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| = \hat{1} \quad (1.91)$$

En multipliant cette expression à gauche par \hat{A} , on en déduit la décomposition spectrale de \hat{A} .

THÉORÈME DE DÉCOMPOSITION SPECTRALE

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \hat{A} \hat{1} = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} \hat{A} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| \\ &\quad \text{Somme de proj.} = \text{proj.} \\ \hat{A} &= \sum_n \lambda_n \underbrace{\sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i|}_{\text{proj.}} \\ \hat{A} &= \sum_n \lambda_n \hat{P}_n \end{aligned} \quad (1.92)$$

où \hat{P}_n est le projecteur sur le sous-espace propre de rang g_n associé à λ_n .

Montrons que les \hat{P}_n sont des projecteurs orthogonaux

$$\begin{aligned} \hat{P}_n |\psi_{n'}^{i'}\rangle &= \sum_n \sum_i |\psi_n^i\rangle \underbrace{\langle \psi_n^i | \psi_{n'}^{i'} \rangle}_{\delta_{nn'} \delta_{ii'}} = \delta_{nn'} |\psi_{n'}^{i'}\rangle \\ \hat{P}_n \hat{P}_{n'} &= \sum_{i'} \hat{P}_n |\psi_{n'}^{i'}\rangle \langle \psi_{n'}^{i'}| = \delta_{nn'} \sum_{i'} |\psi_{n'}^{i'}\rangle \langle \psi_{n'}^{i'}| = \delta_{nn'} \hat{P}_{n'} \\ &\rightarrow \hat{P}_n \hat{P}_{n'} = \delta_{nn'} \hat{P}_{n'} \end{aligned} \quad (1.93)$$

12. Notons que pour une valeur propre dégénérée, l'algorithme de Gram-Schmidt permet de construire g_n vecteurs propres orthogonaux sous-tendant l'espace propre correspondant.

En particulier, $P_n^2 = P_n$. Ceci permet d'obtenir une relation de fermeture (plus simple)

$$\sum_n \hat{P}_n = \hat{1} \quad (1.94)$$

ainsi qu'une décomposition spectrale (plus simple)

$$\hat{A} = \sum_n a_n \hat{P}_n \quad (1.95)$$

EXEMPLE

Considérons un triplet d'opérateur ¹³

$$\hat{\vec{r}} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}), \quad \hat{\vec{r}}|\vec{r}\rangle = \vec{r}|\vec{r}\rangle \quad (1.96)$$

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

$$\hat{\vec{r}} = \int d\vec{r} \vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \quad (1.97)$$

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 $\hat{1}$: comme il n'a que une seule valeur propre, nous retrouvons

$$\hat{1} = \int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \quad (1.98)$$

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

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

$$\hat{\vec{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z), \quad \hat{\vec{p}}|\vec{p}\rangle = \vec{p}|\vec{p}\rangle \quad (1.99)$$

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

$$\hat{\vec{p}} = \int d\vec{p} \vec{p} |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| \quad (1.100)$$

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

$$\langle \vec{p}|\psi\rangle \quad (1.101)$$

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

REMARQUES

1. Toutes ces conclusions peuvent être réécrites lorsque l'observable est un opérateur à spectre continu (ex. la position et l'impulsion) : il suffit de remplacer les sommes par des intégrales, notamment dans la relation de fermeture.
2. Il existe des opérateurs hermitiens qui ne sont pas des observables, nous y reviendrons plus tard.

13. La seconde relation fait apparaître la valeur propre. "L'intérieur du *ket*" fait référence à la valeur propre associée.

1.6.2 Ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC)

Afin d'introduire la notion d'*ECOC*, rappelons la décomposition spectrale d'un opérateur \hat{A}

$$\hat{A}|\psi_n^i\rangle = a_n|\psi_n^i\rangle \quad i = 1, \dots, g_n \quad \rightarrow \quad \hat{A} = \sum_n a_n \hat{P}_n \quad \text{où} \quad \hat{P}_n = \sum_i |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| \quad (1.102)$$

On peut montrer que *lorsque les observables d'un ensemble commutent deux à deux, il existe au moins*¹⁴ *une base de vecteurs propres communs à ces observables.*

$$\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots\} \rightarrow \{n_a, n_b, n_c, \dots\} \quad (1.103)$$

où n_a est le nombre quantique associé à \hat{A} , etc. Cette base de vecteurs propres communs constituera une base privilégiée pour l'étude de problèmes faisant intervenir cet ensemble d'observables. A priori, dans ces conditions, la base obtenue ne sera pas forcément unique.

Un ensemble d'observables $\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots\}$ qui commutent deux à deux est dit **complet** si l'ensemble des valeurs propres de ces observables suffit à caractériser un vecteur propre commun **unique**. On parle alors d'**ECOC** : un ensemble **complet** d'observables qui commutent (ils possèdent une **unique** base de vecteurs propres communs).

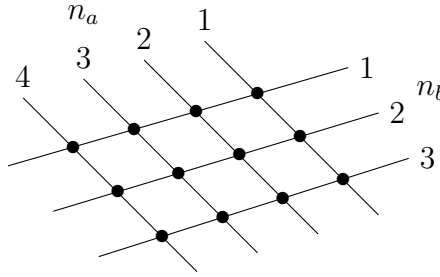


FIGURE 1.2

EXEMPLE.

Pour l'étude du moment angulaire orbital, nous avons

$$\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\} \rightarrow |l, m\rangle \quad (1.104)$$

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

$$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\} \rightarrow |n_r, l, m\rangle \quad (1.105)$$

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

14. En effet, cette base n'est en général pas unique car sinon elle serait une base privilégiée pour **tout** problème où apparaissent ces différents observables.

Chapitre 2

Principes fondateurs (postulats) de la mécanique quantique

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

Cette interprétation pose des problèmes fondamentaux mais est bonne d'un point de vue pragmatique (les résultats expérimentaux correspondent très bien avec la théorie). Dès lors, si l'on s'en tient à ce point de vue, tout fonctionne très bien.

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

2.1 État d'un système physique

2.1.1 Principe de superposition, phase globale

L'état d'un système physique à l'instant t est défini par un vecteur-*ket* $|\psi(t)\rangle \in \mathcal{E}_H$ **normé** ($\|\psi(t)\|^2 = 1, \forall t$). Ceci a pour conséquence immédiate le principe de superposition : toute combinaison linéaire de vecteurs-*kets* orthonormés $|\psi_i\rangle$ (par exemple éléments d'une base) avec des amplitudes complexes c_i vérifiant (??) est un **vecteur d'état admissible** !

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

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

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

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

$$e^{i\delta} |\psi\rangle, \quad \delta \in \mathbb{R}\tag{2.3}$$

Cet état sera totalement indistinguable de l'état $|\psi\rangle$ par tout procédé physique. 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 relative** pondérant les différents états d'une superposition est pourvue de sens physique (cf. interférences)

$$\sum_j c_j e^{i\delta_j} |\psi_j\rangle \neq \sum_j c_j |\psi_j\rangle\tag{2.4}$$

Avant de s'attaquer à un problème, il faut s'intéresser au nombre de degrés de liberté du système. L'espace de Hilbert \mathcal{H} dépend des degrés de liberté du système que l'on décide de décrire (la position d'une ou plusieurs particules, le spin ou encore d'autres propriétés que l'on viendrait à découvrir).

$$\text{Degré de liberté} \rightsquigarrow \mathcal{H} \text{ individuel}\tag{2.5}$$

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

2.1.2 Structure de l'espace de Hilbert (produit tensoriel)

Prenons l'exemple d'une particule dans un potentiel à une dimension (particule en mouvement le long d'un axe (1D)). En terme de fonction d'onde (qui se traduit aisément en notation de Dirac)

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

En étudiant les fonctions propres de l'Hamiltonien on peut écrire la fonction d'onde sous la forme ?? : une base possible serait d'utiliser la fonction d'Hermite $\phi_n(x)$ (où $n \in \mathbb{N}^+$).

A deux dimensions, nous pouvons étudier le mouvement d'une particule dans le plan xy

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

où $(*)$ est, en notation de Dirac, un *ket* dans l'espace de Hilbert associé aux deux degrés de liberté spatiaux et $(**)$ est un produit tensoriel entre deux *ket*. Il en résultera un autre

ket, mais appartenant à un espace de Hilbert plus grand, créé par le produit tensoriel des deux autres espaces de Hilbert (ceci est équivalent à $|\phi_n \otimes \phi_m\rangle$).

Plus généralement, on peut également exprimer une base : cela pourrait être n'importe quel fonction de la base multipliée par une autre. Ce produit forme une base des fonctions d'ondes à deux dimension.

Arrêtons avec les exemples et considérons deux *kets* appartenant à deux espaces de Hilbert distincts

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

où \otimes désigne le produit tensoriel et \mathcal{G}_H est un espace de Hilbert associé au produit tensoriel entre deux espaces de Hilbert. De façon encore plus générale :

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

On peut ainsi représenter tout vecteur d'état $|\psi\rangle \in \mathbb{G}_H$

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

Il en découle une série de propriétés. Par exemple

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

L'état $\langle u| \otimes \langle v|$ de l'équation (??) est donc un état produit tensoriel. Même si cet état est parfaitement possible, certains états ne peuvent **jamais** s'écrire sous cette forme la. C'est le principe d'*intrication* (ou *enchevêtrement*) *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 $|\psi\rangle$ sous cette forme.

EXEMPLE.

Produit tensoriel dans le cas d'un système à deux degrés de liberté discrets.

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

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

Espace de Hilbert "approprié"

Pour décrire complètement l'état d'un système, on doit énumérer le nombre de degrés de liberté. Par exemple

$$\left\{ \begin{array}{ll} x, y, z & \rightarrow \text{Trois degrés de liberté spatiaux} \\ \sigma, \text{spin} & \rightarrow \text{Un degré de liberté supplémentaire} \\ \dots & \rightarrow \text{Idem pour toute autre particule} \end{array} \right. \quad (2.13)$$

Chaque degré de liberté est décrit dans un espace de Hilbert donné \mathcal{E}_i .

On postule qu'un système comportant N degrés de liberté est décrit dans l'espace d'Hilbert **produit tensoriel** des N espace de Hilbert respectifs \mathcal{E}_i

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2 \otimes \dots \mathcal{E}_N \quad (2.14)$$

2.2 Mesure d'une grandeur physique

2.2.1 Quantification, décomposition spectrale, réduction du paquet d'onde

Observable

A toute grandeur physique mesurable A est associé \hat{A} un opérateur linéaire hermitien agissant dans \mathcal{E}_H appelé **observable**.

Ceci ne dit rien sur cet opérateur, mais les règles de correspondances permettent de passer d'un opérateur classique à un opérateur quantique. Tout ce qui existe en classique existe en quantique, l'inverse n'est pas vrai (ex : spin). Notons néanmoins que parmi les opérateurs linéaires, *seuls* les observables peuvent correspondre à des grandeurs physiques mesurables.

Principe de quantification

Les seuls résultats de la mesure de l'observable \hat{A} sont les **valeurs propres** a_n de l'observable¹. Ceci est tout aussi vrai pour les systèmes liés (boîte bien quantifiée) que pour les non liés (cas plus classique ou continuum d'état, toute valeur est observable).

REMARQUE : ce postulat implique immédiatement l'idée de la quantification si l'observable possède un *spectre discret* (seules certaines valeurs de mesure sont possibles).

Principe de décomposition spectrale

La probabilité d'obtenir un résultat a_n (la $n^{\text{ième}}$ valeur propre de \hat{A}) est donnée par l'élément de matrice diagonale de l'opérateur projection associé

$$\mathbb{P}(a_n) = \langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle \quad (2.15)$$

1. Celles-ci sont réelles, l'opérateur étant hermitien.

Avec, pour rappel

$$\hat{A}|\psi_n^i\rangle = a_n|\psi_n^i\rangle, \quad \hat{P}_n = \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle\langle\psi_n^i| \quad (2.16)$$

où g_n est la dégénérescence de a_n et \hat{P}_n le projecteur sur le sous-espace propre de \hat{A} correspondant à a_n . De façon équivalente, en substituant \hat{P}_n , on obtient

$$\mathbb{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} \underbrace{|\langle\psi_n^i|\psi\rangle|^2}_{(*)} \quad (2.17)$$

où $(*)$ est le module carré de la projection de l'état $|\psi\rangle_n^i$ sur l'état propre $|\psi\rangle_n$. Si $g_n = 1$, on retombe sur la **règle de Born**

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

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

Réduction du paquet d'onde

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

$$\begin{aligned} |\psi'\rangle &= \frac{|\psi_n\rangle}{\| \psi_n \|} \quad \text{où (***) } |\psi_n\rangle = \hat{P}_n |\psi\rangle \\ &= \frac{|\psi_n\rangle}{\sqrt{\langle\psi|\hat{P}_n|\psi\rangle}} = \frac{|\psi_n\rangle}{\sqrt{\mathbb{P}(a_n)}} \end{aligned} \quad (2.19)$$

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

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

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

$$\mathbb{P}(a_n) = \| \psi_n \|^2 \quad (2.20)$$

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

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

2.2.2 Amplitudes de probabilité, reproductibilité de la mesure

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

Remarquons que la probabilité correspond bien aux trois axiomes des probabilités

1.

$$\sum_n \mathbb{P}(a_n) = \sum_n \langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle = \langle \psi | \overbrace{\sum_n \hat{P}_n}^1 | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (2.21)$$

2.

$$\mathbb{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} \underbrace{\left| \langle \psi_n^i | \psi_n \rangle \right|^2}_{\geq 0} \geq 0 \quad (2.22)$$

3.

$$\mathbb{P}(a_n) \leq 1 \text{ par propriété de l'opérateur projecteur (valeurs propres : } 0, 1.) \quad (2.23)$$

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

$$\begin{aligned} |\psi\rangle \longrightarrow |\psi'\rangle = \frac{|\psi_n\rangle}{\|\psi_n\|} \longrightarrow \mathbb{P}'(a_n) &= \langle \psi' | \hat{P}_n | \psi' \rangle \\ &= \frac{1}{\|\psi_n\|^2} \langle \psi_n | \hat{P}_n | \psi_n \rangle \\ &= \frac{1}{\|\psi_n\|^2} \langle \psi_n | \psi_n \rangle = \frac{1}{\|\psi_n\|^2} \|\psi_n\|^2 = 1 \end{aligned} \quad (2.24)$$

car l'opérateur projecteur est idempotent. Si l'on effectue deux fois la même mesure, on est ainsi certain de retrouver la même valeur si on effectue la seconde mesure immédiatement après la première : le postulat de la mesure garantit le caractère reproductible de celle-ci.

2.2.3 Valeur moyenne d'une mesure

On définit la valeur moyenne⁴ de l'observable \hat{A} par

$$\begin{aligned} \langle a \rangle = \sum_n a_n \mathbb{P}(a_n) &= \sum_n a_n \langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle = \langle \psi | \left(\sum_n a_n \hat{P}_n \right) | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \hat{A} \rangle_\psi \equiv \langle \hat{A} \rangle \end{aligned} \quad (2.25)$$

3. Ces considérations sortent du cadre de ce cours.

4. La valeur moyenne que l'on obtiendrait en appliquant un grand nombre de mesure ($\rightarrow \infty$) sur des systèmes préparés de façon identique dans $|\psi\rangle$.

où on a utilisé la décomposition spectrale $\sum_n a_n \hat{P}_n = \sum_n a_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = \hat{A}$.
Ceci désigne la valeur moyenne en terme d'un élément de matrice de l'observable \hat{A} .

En utilisant le principe que la valeur moyenne de **toute** grandeur mesurable \hat{A} est donné par $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$, on peut **justifier** le fait que les seuls résultats possibles de la mesure sont les valeurs propres de \hat{A} .

Montrons-le. Commençons par définir ce qu'est la variance :

$$\begin{aligned} \langle a \rangle &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle, & \langle a^2 \rangle &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle, & \Delta a^2 &= \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2 \\ & & & & &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2 \end{aligned} \quad (2.26)$$

On peut développer l'état $|\psi\rangle$ dans la base des états propres de \hat{A} (supposé non-dégénéré pour simplifier)

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad \text{et} \quad \hat{A} |\psi_n\rangle = a_n |\psi_n\rangle \quad (2.27)$$

On peut alors calculer les valeurs moyenne de \hat{A} et \hat{A}^2

$$\begin{aligned} \langle a \rangle &= \left(\sum_{n'} c_{n'}^* \langle \psi_{n'} | \right) \hat{A} \left(\sum_n c_n |\psi_n\rangle \right) = \sum_{n,n'} c_{n'}^* c_n a_n \delta_{n,n'} = \sum_n |c_n|^2 a_n \\ \langle a^2 \rangle &= \left(\sum_{n'} c_{n'}^* \langle \psi_{n'} | \right) \hat{A} \hat{A} \left(\sum_n c_n |\psi_n\rangle \right) = \sum_{n,n'} c_{n'}^* c_n a_n^2 \delta_{n,n'} = \sum_n |c_n|^2 a_n^2 \end{aligned} \quad (2.28)$$

La somme présente dans la dernière égalité de la première ligne peut être interprétée comme la valeur moyenne classique des a_n sur une distribution de probabilité $|c_n|^2$, ceci est bien en accord avec la règle de Born. Cette conclusion est également valable pour la dernière égalité de la seconde ligne.

En utilisant ces expressions, on peut ré-écrire la variance

$$\Delta a^2 = \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2 = \sum_n |c_n|^2 a_n^2 - \left(\sum_n |c_n|^2 a_n \right)^2 = \sigma^2 \quad (2.29)$$

où l'on retrouve bien la variance des a_n sur une probabilité classique $|c_n|^2$. Inspectons le cas où la variance est nulle.

Nous obtenons $\Delta a = 0$ **ssi** la distribution de probabilité $|c_n|^2$ est "piquée" ("localisée") en un point, c'est-à-dire si l'état $|\psi\rangle$ est **un seul** des états propres de \hat{A} .

$$\Delta a^2 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad |c_n|^2 = \delta_{n,m} \Leftrightarrow |\psi\rangle = |\psi_m\rangle \quad (2.30)$$

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

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

$$\langle a^m \rangle = \langle \psi | \hat{A}^m | \psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n^m \quad \forall m \quad (2.31)$$

On reconnaît l'expression du moment d'ordre m d'une distribution de probabilité classique. Comme ceci est faisable pour tous les moments d'ordre entier⁵, on a entièrement caractérisé la distribution

$$\mathbb{P}(a_n) = p_n = |c_n|^2 \quad (2.32)$$

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

NOTE. On peut également définir des mesures *incomplètes* (on ne se réduit pas totalement à $\Delta a \rightarrow 0$). Dans le cadre du cours, on se limitera aux mesures complètes, aussi appelées *mesures de von Neumann*.

2.2.4 Relations d'incertitude de Heisenberg

Que se passe-t-il dans le cas de plusieurs observables ? Généralement, les variances des distributions de probabilité associées à plusieurs observables ne sont pas complètement indépendantes entre elles ! Montrons-le et pour se faire, considérons un *ket* $|\psi\rangle$ ainsi que deux observables qui à priori ne commutent pas

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

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

$$\begin{aligned} (\Delta a')^2 &= \langle \psi | (\hat{A} - \langle a \rangle) (\hat{A} - \langle a \rangle) | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle a \rangle \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle - \langle a \rangle \underbrace{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}_{\langle a \rangle} + \langle a \rangle^2 \langle \psi | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle a \rangle^2 = \Delta a^2 \end{aligned} \quad (2.34)$$

Ceci montre que la variance de \hat{A}' correspond à celle de \hat{A} (la variance est invariante aux translations). 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** hermitien :

$$\hat{C} \equiv \hat{A}' + i\lambda \hat{B}', \quad \hat{C}^\dagger \equiv \hat{A}' - i\lambda \hat{B}' \quad \lambda \in \mathbb{R} \quad (2.35)$$

5. La connaissance de tous les moments définit complètement la distribution de probabilité.

Soit un vecteur d'état $|\psi\rangle$, on y applique \hat{C} et on calcule la norme carrée⁶ :

$$\begin{aligned}
\|C|\psi\rangle\|^2 &= \langle\psi|C^\dagger C|\psi\rangle \\
&= \langle\psi|(A' - i\lambda B')(A' + i\lambda B')|\psi\rangle \\
&= \underbrace{\langle\psi|A'^2|\psi\rangle}_{\Delta a^2} + \underbrace{i\lambda\langle\psi|A'B'|\psi\rangle - i\lambda\langle\psi|B'A'|\psi\rangle}_{\lambda\langle\psi|[A', B']|\psi\rangle} + \underbrace{\lambda^2\langle\psi|B'^2|\psi\rangle}_{\Delta b^2}
\end{aligned} \tag{2.36}$$

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

$$\begin{aligned}
\hat{D} = i[A', B'] \quad \rightarrow \quad \hat{D}^\dagger &= -i(A'B' - B'A')^\dagger \\
&= -i(B'^\dagger A'^\dagger - A'^\dagger B'^\dagger) = i[A', B']
\end{aligned} \tag{2.37}$$

Comme la norme est définie positive

$$\|\hat{C}|\psi\rangle\|^2 = \Delta b^2 \lambda^2 + \langle\psi|D|\psi\rangle \lambda + \Delta a^2 \geq 0, \quad \forall \lambda \in \mathbb{R} \tag{2.38}$$

Il s'agit d'une inéquation du second degré en λ qui n'est vérifiée que si le discriminant n'est pas strictement positif

$$|\langle\psi|D|\psi\rangle|^2 - 4\Delta a^2 \Delta b^2 \leq 0 \tag{2.39}$$

Dès lors

$$\begin{aligned}
\Delta a^2 \Delta b^2 &\geq \frac{1}{4} |(\langle\psi|i[A', B']|\psi\rangle)|^2 \\
&\geq \frac{1}{4} |\langle\psi|[A', B']|\psi\rangle|^2
\end{aligned} \tag{2.40}$$

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)

$$\Delta a \Delta b \geq \frac{1}{2} |\langle\psi|[A, B]|\psi\rangle| \tag{2.41}$$

Ceci donnera un nombre strictement positif, les deux ne peuvent donc pas être très petits.

On conclut donc que si \hat{A} et \hat{B} ne commutent pas, il n'est généralement pas possible de rendre Δa et Δb *simultanément arbitrairement petit* (sauf cas particulier d'un état dont la valeur moyenne de $[\hat{A}, \hat{B}]$ est nulle) ; on ne peut **pas** connaître \hat{A} et \hat{B} parfaitement et simultanément.

EXEMPLE : Relation d'incertitude de Heisenberg.

$$\left\{ \begin{array}{c} \hat{x} \\ \hat{p} \end{array} \right. \quad [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \quad \rightarrow \quad \Delta \hat{x} \Delta \hat{p} \geq \frac{1}{2} |\langle\psi|i\hbar|\psi\rangle| \geq \frac{\hbar}{2} \tag{2.42}$$

Dans le cas classique, le membre de droite de l'inégalité aurait été nul.

6. Nous omettons ici les \wedge afin d'éviter trop de lourdeur.

2.3 Évolution du système dans le temps

2.3.1 Équation de Schrödinger, opérateur Hamiltonien \hat{H}

L'évolution au cours du temps du vecteur-*ket* d'état $|\psi(t)\rangle$ est régie par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (2.43)$$

où \hat{H} est l'observateur associé à l'énergie totale du système soit, par définition, l'Hamiltonien du système (*opérateur hermitien*!).

REMARQUE : cette équation est définie dans l'espace des états \mathcal{E}_H mais elle peut être reliée à l'équation différentielle sur la fonction d'onde vue au cours de seconde année.

Il s'agit d'une équation différentielle du premier ordre. Cela signifie que si l'on connaît le vecteur d'état à un instant t_0 , il est possible d'en déduire le vecteur d'état $\forall t \geq t_0$ à condition que cette évolution ne soit interrompue par aucune mesure (le système n'est soumis à aucune observation). Par contre, si nous travaillions en mécanique classique, l'équation serait du second ordre ($f = m\ddot{x}$). Dès lors, le *chaos classique* n'a pas d'analogue directe en mécanique quantique⁷, on ne retrouve pas la sensibilité aux conditions initiales celles-ci n'apparaissant plus dans l'équation de Schrödinger.⁸

2.3.2 Décomposition dans la base propre de \hat{H} (système isolé, état stationnaire)

Dans l'équation de Schrödinger, l'observable énergie totale peut parfaitement dépendre du temps $\hat{H}(t)$: on décrira de cette façon un système qui n'est pas isolé.

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (2.44)$$

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 avec un champ (par exemple électromagnétique), ce qui n'est clairement pas le cas d'un système isolé.

On peut remarquer que la norme est conservée : la norme $\|\psi\| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}$ du vecteur d'état reste constante au cours du temps (la normalisation est nécessaire pour les mesures). La

7. Cela vient du fait qu'une équation différentielle du second ordre nécessite une condition initiale de plus qu'une équation différentielle du premier ordre.

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

conservation de la norme est une conséquence immédiate de l'équation de Schrödinger ?? et du fait que \hat{H} est hermitien (étant observable). Considérons ?? ainsi que son conjugué⁹ :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle &= \hat{H} |\psi(t)\rangle \Rightarrow i\hbar \langle \psi | \left(\frac{d}{dt} |\psi\rangle \right) = \langle \psi | \hat{H} |\psi\rangle \\ -i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | &= \langle \psi | \hat{H}^\dagger = \langle \psi | \hat{H} \Rightarrow -i\hbar \left(\frac{d}{dt} \langle \psi | \right) |\psi\rangle = \langle \psi | \hat{H} |\psi\rangle \end{aligned} \quad (2.45)$$

Les éléments de matrices étant identiques, effectuons la différence

$$\langle \psi | \left(\frac{d}{dt} |\psi\rangle \right) + \left(\frac{d}{dt} \langle \psi | \right) |\psi\rangle = 0 \quad (2.46)$$

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

$$\frac{d}{dt} \langle \psi | \psi \rangle = 0 \quad (2.47)$$

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

Évolution temporelle d'un vecteur d'état décomposé dans une base propre de \hat{H}

Considérons le cas particulier d'un système isolé (\hat{H} indépendant de t) et écrivons son équation aux valeurs propres

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (2.48)$$

où E_n est l'énergie et où les $|\psi\rangle_n$, les états propre de l'énergie totale (indépendants du temps), forment une base de \mathcal{E}_H . Il est alors possible d'écrire un vecteur à tout instant comme une combinaison linéaire de ces vecteurs de base (Δ On suppose E_n non dégénérées)

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle \quad (2.49)$$

où $c_n(t)$ représente les amplitudes de probabilité¹⁰, mais que valent-elles ? Il est possible de les déterminer avec des conditions initiales

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad \text{où } c_n = \langle \psi_n | \psi(0) \rangle \quad (2.50)$$

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

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left(\sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle \right) = \hat{H} \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle \quad (2.51)$$

9. Rappel : pour conjuguer, on permute l'ordre, change les *kets* en bras et on applique la conjugaison complexe.

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

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

$$i\hbar \sum_n \frac{d}{dt} c_n(t) |\psi_n\rangle = \sum_n c_n(t) E_n |\psi_n\rangle \quad (2.52)$$

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

$$\begin{aligned} \forall n : \quad i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) &= c_n(t) E_n \\ \Leftrightarrow \quad \frac{d}{c_n} c_n &= \frac{E_n}{i\hbar} dt \\ \Leftrightarrow \quad \log c_n &= \frac{E_n t}{i\hbar} + \log c_n(0) \\ \Leftrightarrow \quad c_n(t) &= c_n e^{\frac{E_n t}{i\hbar}} \end{aligned} \quad (2.53)$$

En remplaçant dans l'équation initiale, on trouve

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\psi_n\rangle \quad (2.54)$$

On remarque que toute la dépendance temporelle se trouve dans l'exponentielle complexe et que les vecteurs de base sont fixes. Il suffit donc de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui consiste à diagonaliser l'opérateur hamiltonien. En intégrant on peut le trouver pour tout temps : chaque phase va tourner dans le temps selon une vitesse (fréquence angulaire $\frac{E_n}{i\hbar}$) proportionnelle à son énergie. Le zéro d'énergie n'a pas d'importance, seuls les termes d'interférences liés aux différences d'énergies peuvent jouer.

Les états propres $|\psi_n\rangle$ sont les **états stationnaires**. La raison est que si on se trouve dans un état stationnaire il ne reste que un terme : il restera une phase mais celle-ci est non-relevante (la phase globale devant n'a pas de sens (pas observable en pratique), seule la différence est importante pour les interférences). Ceci signifie que si l'on mesure l'énergie totale d'un système isolé, le système restera ensuite pour toujours dans l'état propres correspondant à cette énergie mesurée.

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

Dans ce cas, ce qui est agréable, c'est que les équations différentielles sont découplées. L'évolution temporelle du coefficient c_n ne dépend que de lui et non, par exemple, de c_{n-1} . Mais que dit cette équation sur l'évolution de la valeur moyenne ?

2.3.3 Théorème d'Ehrenfest (constantes du mouvement)

Ce théorème gouverne l'évolution temporelle liée à l'équation de Schrödinger de la valeur moyenne. Pour rappel, si le système est dans un état $|\psi\rangle$

$$\langle a \rangle = \sum_n \mathbb{P}(a_n) \cdot a_n = \sum_n \langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle \cdot a_n = \langle \psi | \sum_n a_n \hat{P}_n | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \hat{A} \rangle \quad (2.55)$$

où nous avons utilisé la décomposition spectrale de \hat{A} . Calculons l'évolution dans le temps (soit la dérivée temporelle)

$$\frac{d}{dt} \langle a \rangle = \underbrace{\left(\frac{d}{dt} \langle \psi | \right)}_{\frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \hat{H}} \hat{A} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi \rangle + \underbrace{\langle \psi | \hat{A} \left(\frac{d}{dt} | \psi \rangle \right)}_{\frac{1}{i\hbar} \hat{H} | \psi \rangle} \quad (2.56)$$

en utilisant l'équation de Schrödinger. On y voit apparaître la notion de commutateur¹¹ ; après réécriture, on obtient le **théorème d'Ehrenfest**

$$\frac{d}{dt} \langle a \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi \rangle \quad (2.57)$$

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

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

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle a \rangle = \langle \psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle \quad (2.58)$$

L'évolution dans le temps est donc gouvernée par l'hamiltonien \hat{H} , c'est-à-dire l'observable "énergie", par l'intermédiaire du commutateur $[\hat{A}, \hat{H}]$. La différence avec le cas classique est la présence d'un commutateur (qui joue le même rôle que le crochet de Poisson en mécanique hamiltonienne).

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

Constantes du mouvement (pour un système isolé)

La valeur moyenne de l'opérateur \hat{A} est une constante du mouvement si et seulement si

$$[\hat{A}, \hat{H}] = 0 \quad \implies \quad \frac{d}{dt} \langle a \rangle = 0 \quad \forall \psi \quad (2.59)$$

11. Le commutateur $[\hat{A}, \hat{H}]$ est dit *anti-hermitien* ; sa valeur moyenne est purement imaginaire.

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

13. Encore une fois : on ne dit pas que la grandeur physique associée à l'observable ne dépend pas du temps, mais que l'observable ne dépend pas du temps de façon explicite

Considérons deux cas particulier particulièrement simples :

1. Exemple 1

$$\begin{aligned} \hat{A} = \hat{1} \quad \langle a \rangle &= \langle \psi | \hat{1} | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = c^{te} \\ \frac{d}{dt} \langle \psi | \psi \rangle &= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | [\hat{1}, \hat{H}] | \psi \rangle = 0 \quad \forall \psi \end{aligned} \quad (2.60)$$

Il s'agit d'une simple conséquence du caractère hermitien de \hat{H} .

2. Exemple 2

$$\begin{aligned} \hat{A} = \hat{H} \quad \langle a \rangle &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \equiv E \\ \frac{d}{dt} E &= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \underbrace{[\hat{H}, \hat{H}]}_{=0} | \psi \rangle = 0 \quad \forall \psi \end{aligned} \quad (2.61)$$

REMARQUE. Si l'état du système $|\psi\rangle$ est un état propre de \hat{H} , alors la valeur moyenne de **tout** observable \hat{A} (indépendant du temps) reste constante au cours du temps : il s'agit d'un état stationnaire.

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle a \rangle &= \langle \psi_n | \underbrace{[\hat{A}, \hat{H}]}_{\neq 0} | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{A} \hat{H} | \psi_n \rangle - \langle \psi_n | \hat{H} \hat{A} | \psi_n \rangle \\ &= E_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle - E_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle = 0 \quad \forall \hat{A} \end{aligned} \quad (2.62)$$

car $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$. Comme attendu, on retrouve bien le fait qu'un état stationnaire ne varie pas au cours du temps.

De manière générale, lorsqu'un problème manifeste une invariance cela implique une certaine symétrie (translation, rotation), et une commutation avec l'hamiltonien (par exemple, si il y a invariance par translation, \hat{H} va commuter avec l'impulsion). Grâce au théorème d'Ehrenfest, on sait alors que la valeur moyenne de cet opérateur est une constante du mouvement, comme dans le cas classique (pour reprendre le précédent exemple, on peut ainsi dire que l'impulsion est une constante du mouvement).

2.3.4 Opérateur d'évolution \hat{U} (système isolé et \hat{H} dépendant du temps)

Comme nous l'avons vu, l'équation de Schrödinger est une équation différentielle du premier ordre par rapport à t : la connaissance d'un état initial nous permet de déterminer les états ultérieurs à cet instant initial. Il existe un **opérateur linéaire d'évolution** \hat{U} tel que

$$|\psi(t)\rangle \equiv \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad \forall \psi(t_0) \rightarrow \forall \text{ C.I.} \quad (2.63)$$

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 équation différentielle sur un vecteur d'état, écrivons une équation différentielle sur cet opérateur : on obtient une équations aux dérivées partielles pour l'opérateur \hat{U} connue sous le temps d'**équation d'évolution**

$$i\hbar \frac{d}{dt} (\hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad \forall |\psi(t_0)\rangle \quad (2.64)$$

La dérivée ne portant que sur \hat{U} , on obtient l'équation différentielle suivante

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad \text{C.I. : } \hat{U}(t_0, t_0) = \hat{1} \quad (2.65)$$

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. Montrons-le en utilisant la conservation de la norme aux cours du temps,

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle \begin{cases} = \langle \psi(t_0) | \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle \\ = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle \end{cases} \quad \forall t_0 \quad (2.66)$$

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

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{1} \quad (2.67)$$

On peut remarquer que

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

L'opérateur évolution inverse permet de "remonter dans le temps". Prenons les instants successifs t_0, t_1 et t_2

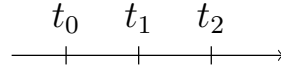


FIGURE 2.1

$$|\psi(t_2)\rangle \begin{cases} = U(t_2, t_1) |\psi(t_1)\rangle \\ = U(t_2, t_0) |\psi(t_0)\rangle \end{cases} = \hat{U}(t_2, t_1) \hat{U}(t_1, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad \forall \psi(t_0) \quad (2.69)$$

Dès lors, pour la même raison que précédemment

$$\hat{U}(t_2, t_0) = \hat{U}(t_2, t_1) \hat{U}(t_1, t_0) \quad \forall t_0, t_1, t_2 \quad (2.70)$$

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

$$\hat{1} = \hat{U}(t_0, t_0) = \underbrace{\hat{U}(t_0, t)}_{\hat{U}^{-1}(t, t_0)} U(t, t_0) \quad (2.71)$$

On en tire que

$$\hat{U}^{-1}(t, t_0) \begin{cases} = U^\dagger(t, t_0) \\ = U(t_0, t) \end{cases} \quad (2.72)$$

Et donc, tout comme $\hat{U}(t, t_0)$ avec $t > t_0$ permet d'avancer dans le temps, on a aussi $U(t, t_0)$ avec $t < t_0$ pour reculer dans le temps.

Solution de l'équation d'évolution pour un système isolé $\hat{H}(t) = \hat{H}$

La résolution de l'équation ?? pour un hamiltonien indépendant du temps donne

$$\begin{aligned}\hat{U}(t, t_0) &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(t - t_0)\hat{H}\right) \\ &= \hat{1} + \frac{1}{i\hbar}(t - t_0)\hat{H} + \frac{1}{2!}\frac{1}{(i\hbar)^2}(t - t_0)^2\hat{H}^2 + \dots\end{aligned}\quad (2.73)$$

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

$$e^{\hat{A}} \equiv \hat{1} + \hat{A} + \frac{1}{2!}\hat{A}^2 + \frac{1}{3!}\hat{A}^3 + \dots \quad (2.74)$$

Avant de justifier la solution, montrons d'abord que l'on peut construire un opérateur unitaire à partir d'un opérateur hermitien. Définissons premièrement

$$\hat{U} \equiv e^{i\hat{H}} \quad (2.75)$$

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

$$\begin{aligned}\hat{U}^\dagger = (e^{i\hat{H}})^\dagger &= \left(1 + \frac{i}{1!}\hat{H} + \frac{(i)^2}{2!}\hat{H}^2 + \frac{(i)^3}{3!}\hat{H}^3 + \dots\right)^\dagger \\ &= 1 + \frac{-i}{1!}\hat{H}^\dagger + \frac{(-i)^2}{2!}\hat{H}^{\dagger 2} + \frac{(-i)^3}{3!}\hat{H}^{\dagger 3} + \dots \\ &= e^{-i\hat{H}^\dagger} = e^{-i\hat{H}}\end{aligned}\quad (2.76)$$

On peut directement en conclure que

$$\hat{U}\hat{U}^\dagger = e^{i\hat{H}}e^{-i\hat{H}} = e^0 = \hat{1} \quad \rightarrow \quad \hat{U} \text{ est unitaire.} \quad (2.77)$$

On peut montrer que ?? est bien solution en substituant celle-ci dans l'équation d'évolution (??)

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial\hat{U}}{\partial t} &= 0 + \hat{H} + \frac{1}{i\hbar}(t - t_0)\hat{H}^2 + \frac{1}{2(i\hbar)^2}(t - t_0)^2\hat{H}^3 + \dots \\ &= \hat{H}\left(1 + \frac{1}{i\hbar}(t - t_0)\hat{H} + \dots\right) = \hat{H}\hat{U}(t, t_0)\end{aligned}\quad (2.78)$$

L'équation différentielle est bien vérifiée. On peut retrouver ce résultat via une décomposition dans la base propre

$$\hat{U}(t, t_0) = \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)E_n} \quad (2.79)$$

Chaque vecteur de base tourne avec une certaine phase dont la fréquence angulaire est proportionnelle à l'énergie. Ceci n'est qu'une traduction formelle de l'opérateur d'évolution.

Solution générale de l'équation d'évolution pour un hamiltonien dépendant du temps $\hat{H}(t)$

Naïvement, on pourrait être tenté d'écrire ?? comme l'exponentielle

$$?? \neq \exp \left[\frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t) dt \right] \quad (2.80)$$

pour décrire les systèmes non-isolés, mais cette solution est fautive¹⁴.

Pour trouver la solution correcte, ré-écrivons l'équation d'évolution dans le cas d'un système non-isolé

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad (2.81)$$

Procédons à l'intégration formelle de t_0 à t (et supposons que la condition initiale est vérifiée) :

$$i\hbar [\hat{U}(t, t_0) - \hat{U}(t_0, t_0)] = \int_{t_0}^t dt \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad (2.82)$$

pour obtenir l'équation intégrale suivante

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad (2.83)$$

La solution de cette équation intégrale peut se faire par itération successive au départ de l'approximation d'ordre zéro :

$$\begin{aligned} \hat{U}^{(0)} &= \hat{1} \\ \hat{U}^{(1)} &= \underbrace{\hat{1}}_{\hat{U}^{(0)}} + \overbrace{\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt'}^{\text{corrections du premier ordre}} \\ \hat{U}^{(2)} &= \hat{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') \left\{ \hat{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t'} \hat{H}(t'') dt'' \right\} dt' \\ &= \underbrace{\hat{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt'}_{\hat{U}^{(1)}} + \underbrace{\frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt' \int_{t_0}^{t'} \hat{H}(t'') dt''}_{\text{corrections du second ordre}} \end{aligned} \quad (2.84)$$

FIGURE 2.2

14. La contre-démonstration n'est pas donnée ici.

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 aux premiers termes et avoir tout de même une très bonne approximation. On remarque qu'on obtient une forme fort différente de ??.

2.3.5 Points de vue de Schrödinger vs. Heisenberg (correspondance classique)

Jusqu'ici nous avons présenté les postulats de la mécanique quantique en suivant le *point de vue de Schrödinger*. Un autre point de vue très utilisé est celui de *Heisenberg*. Celui-ci possède l'avantage de pouvoir faire plus facilement des liens avec la mécanique classique.

Heureusement, ces deux représentations sont équivalentes dans le sens qu'elles mènent aux mêmes prédictions.

$$\text{Schrödinger : } \begin{cases} |\psi(t)\rangle & \text{les états évoluent dans le temps} \\ \hat{A} & \text{les opérateurs n'évoluent pas dans le temps} \end{cases} \quad (2.85)$$

$$\text{Heisenberg : } \begin{cases} |\psi_H\rangle & \text{les états n'évoluent pas dans le temps} \\ \hat{A}_H(t) & \text{les opérateurs évoluent dans le temps} \end{cases} \quad (2.86)$$

La différence se trouve dans la façon de voir les *ket*, *bra* et opérateurs. Le ψ_H "devient" fixe et \hat{A}_H décrit la dépendance temporelle du système (comme la dépendance en le temps de la particule classique). Dans la représentation de Heisenberg, c'est donc l'opérateur qui dépend du temps, tout comme en mécanique classique.

Étant donné que les prédictions de la mécanique quantique se font essentiellement via les éléments de matrice $\langle\varphi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle$ (ici sous la forme la plus générale que possible), on retrouve la correspondance entre les deux points de vue

$$\langle\varphi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle = \langle\varphi(t_0)|\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{A}\hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle = \langle\varphi_H|\hat{A}_H(t)|\psi_H\rangle \quad (2.87)$$

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

Au risque de se répéter, les deux points de vue conduisent aux mêmes prévisions physiques, mais celui d'Heisenberg fournit une **analogie formelle** avec la mécanique classique.

$$\begin{cases} |\psi_H\rangle & \rightarrow \text{état initial dans lequel le système est préparé} \equiv \text{condition initiale.} \\ \hat{A}_H(t) & \rightarrow \text{dépend du sens physique de l'observable mais aussi de l'évolution} \\ & \quad \text{du système, donc de l'hamiltonien.} \end{cases} \quad (2.88)$$

Évolution temporelle d'une observable

Regardons maintenant l'évolution temporelle de l'observable $\hat{A}_H(t)$ (dans l'image d'Heisenberg)

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt}\hat{A}_H(t) &= \frac{d}{dt}(\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}) \\
 &= \underbrace{\left(\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \hat{U}\right)^\dagger}_{\frac{-1}{i\hbar} \hat{U}^\dagger \hat{H}} \hat{A} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{A} \left(\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \hat{U}\right) \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \underbrace{\hat{U}^\dagger [\hat{A}, \hat{H}] \hat{U}^\dagger}_{\text{Commut. Heis.}} + \hat{U}^\dagger \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \hat{U}
 \end{aligned} \tag{2.89}$$

où $i\hbar \frac{\partial \hat{U}}{\partial t} = \hat{H} \hat{U}$ est l'équation différentielle régissant l'opérateur évolution et où l'on voit apparaître un commutateur en représentation d'Heisenberg ainsi que la dérivée de \hat{A} en représentation d'Heisenberg.

On en tire

$$\frac{d}{dt}\hat{A}_H(t) = \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}, \hat{H}]_H + \left(\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\right)_H \tag{2.90}$$

⚠ Abus de notation : H est utilisé pour l'Hamiltonien et pour Heisenberg.

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

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

$$i\hbar \frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t} = [\hat{A}, \hat{H}]_H \tag{2.91}$$

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

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

$$\begin{aligned}
 [\hat{A}_H, \hat{B}_H] &= [\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}, \hat{U}^\dagger \hat{B} \hat{U}] = \hat{U}^\dagger \hat{A} \underbrace{\hat{U} \hat{U}^\dagger}_1 \hat{B} \hat{U} - \hat{U}^\dagger \hat{B} \underbrace{\hat{U} \hat{U}^\dagger}_1 \hat{A} \hat{U} \\
 &= \hat{U}^\dagger [\hat{A}, \hat{B}] \hat{U} = [\hat{A}, \hat{B}]_H
 \end{aligned} \tag{2.92}$$

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

Relation avec la mécanique classique

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

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{r}_H}{dt} &= \frac{1}{i\hbar}[\vec{r}, \hat{H}]_H \\ &= \frac{1}{2mi\hbar}[\hat{r}, p^2]_H\end{aligned}\quad (2.93)$$

Développons le commutateur (composé d'un opérateur et d'un vecteur d'opérateurs) pour une composante spatiale

$$[x, p^2] = [x, p_x^2 + p_y^2 + p_z^2] = p_x[x, p_x] + [x, p_x]p_x = 2i\hbar p_x \quad (2.94)$$

où nous avons utilisé le fait que deux opérateurs agissant sur deux espaces de Hilbert différents commutent¹⁵. En 3D, on obtient alors

$$\frac{d\vec{r}_H}{dt} = \frac{2i\hbar}{i\hbar 2m} \vec{p}_H = \frac{\vec{p}_H}{m} \quad (2.95)$$

On peut voir une analogie avec la quantité de mouvement classique

$$\vec{p}_H = m \frac{d}{dt} \vec{r}_H \quad \Leftrightarrow \quad m \underbrace{\frac{d}{dt} r}_v = p \quad (2.96)$$

qui n'a pas d'équivalent en représentation de Schrödinger puisque l'observable $\hat{\vec{r}}$ ne dépend explicitement pas du temps. Bien sûr ce n'est qu'une analogie, nous travaillons ici avec des opérateurs mais néanmoins, la forme reste assez similaire.

On peut faire de même pour l'opérateur impulsion. Écrivons celui-ci dans l'image d'Heisenberg

$$\frac{d}{dt} \vec{p}_H = \frac{1}{i\hbar}[\vec{p}, \hat{H}]_H = \frac{1}{i\hbar}[\vec{p}, V(\vec{r})]_H = -[\vec{\nabla}_r, V(\vec{r})]_H \quad (2.97)$$

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

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial}{\partial x}, V(r)\right] f(r) &= \frac{\partial}{\partial x}(V(r)f(r)) - V(r)\frac{\partial}{\partial x}f(r) \\ &= \frac{\partial V(r)}{\partial x}f(r) + V(r)\frac{\partial f(r)}{\partial x} - V(r)\frac{\partial f(r)}{\partial x} \quad \forall f\end{aligned}\quad (2.98)$$

Dès lors

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}, V(r)\right] = \frac{\partial V(r)}{\partial x} \quad \Rightarrow \quad [\vec{\nabla}_r, V(\vec{r})] = \vec{\nabla}_r V(\vec{r}) \equiv \text{grad } V(\vec{r}) \quad (2.99)$$

On trouve alors

$$\frac{d}{dt} \vec{p}_H = -\vec{\nabla}_r V(\vec{r}_H) \quad (2.100)$$

Par analogie, comme précédemment : $\frac{d}{dt} \vec{p}_H = m \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_H = -\text{grad } V(\vec{r}_h)$ ce qui n'est rien d'autre que l'équation de Newton pour une force dérivant d'un potentiel.

15. Par exemple $[x, p_y] = 0$.

2.3.6 Relation d'incertitude temps-énergie

Il s'agit d'une autre relation d'incertitude, un peu spéciale car le temps n'est pas un observable. Or, la relation d'incertitude liait les variances 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. On avait démontré que (relation d'incertitude de Robertson)

$$\Delta A_\psi \Delta B_\psi \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle_\psi| \quad (2.101)$$

Considérons un système préparé dans l'état $|\psi\rangle$ avec un hamiltonien \hat{H} qui ne dépend pas du temps, de même pour \hat{A} qui en plus ne commute **pas** avec \hat{H} (\triangleleft).

$$\begin{aligned} \bullet \text{ Ehrenfest } \quad \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_\psi &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle \\ \bullet \text{ Robertson } \quad \Delta A_\psi \Delta \hat{H}_\psi &\geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle| \end{aligned} \quad (2.102)$$

En mesurant $\Delta \hat{H}_\psi > 0$, on n'obtiendra pas toujours la même énergie : nommons cette grandeur ΔE , la dispersion de l'énergie dans l'état ψ . En combinant ces deux relations

$$\Delta \hat{A} \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d}{dt} \langle A \rangle \right| \quad (2.103)$$

Il est utile de définir un temps caractéristique (qui, attention, dépend de t) en rapport avec l'observable \hat{A}

$$\tau_A \equiv \frac{\Delta \hat{A}}{\left| \frac{d}{dt} \langle A \rangle \right|} \quad (2.104)$$

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} . Le rapport des deux est le **temps caractéristique** qui est *le temps pour que $\langle \hat{A} \rangle$ évolue d'un écart quadratique moyen $\Delta \hat{A}$* . Après substitution

$$\tau_A \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.105)$$

L'échelle de temps typique d'évolution de la valeur moyenne de \hat{A} est donc inversement proportionnelle à la dispersion d'énergie ΔE . Ainsi, si on se trouve dans un état propre d'énergie, $\Delta E = 0$ et donc $\tau_A \rightarrow \infty$, en accord avec le fait que $\langle \hat{A} \rangle$ est constant dans un état stationnaire.

\triangleleft Le temps τ_A dépend d'un certain observable de référence \hat{A} , qui ne peut pas commuter avec \hat{H} sinon Heisenberg devient irrelevant et cette équation n'a pas de sens¹⁶

16. En fait, $\tau_A = \infty$ quel que soit ΔE .

En résumé, 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 où le temps d'évolution est infini. On peut directement faire un lien entre le temps de désintégration et la dispersion d'énergie de l'état instable.

Chapitre 3

Représentations position et impulsion

En utilisant la représentation dans la base de position, on va retrouver la "**mécanique ondulatoire**" (notion de fonction d'onde, équation de Schrödinger, ...). Commençons par rappeler quelques notions dans la base position. Le vecteur-*ket* d'état s'exprime

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

où les coefficients de Fourier sont donnés par la **fonction d'onde** $\psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi \rangle$.

La norme carrée devant valoir l'unité, la fonction d'onde doit être de **carré sommable** et normalisée à 1.

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

Avec la décomposition spectrale $\hat{\vec{r}} = \int d\vec{r} \vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|$, on peut mesurer la position $\hat{\vec{r}}$ (observable dont le spectre est *continu*)

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

La relation ci-dessus à gauche nous montre que la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ est l'**amplitude de probabilité** de trouver la particule au point \vec{r} . Son module carré donne la **probabilité** (\Leftrightarrow interférence) ! La relation ci-dessus à droite correspond à la position moyenne.

3.1 Opérateur impulsion

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

3.1.1 Onde de de Broglie, paquets d'onde

Onde de De Broglie

Grâce aux ondes de de Broglie, on suppose que l'on peut associer à une particule monocinétique en mouvement libre une onde plane monochromatique ("onde de probabilité" ou "onde de matière"). Par analogie avec les concepts de l'électromagnétisme, décrivons cette onde au moyen d'exponentielles complexes.

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

De Broglie pose les valeurs qu'il faut associer à \vec{k} et ω pour l'onde associée à 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, on trouve l'**onde de de Broglie**

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

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

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

On en tire pour une particule libre

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

L'onde de "de Broglie" vérifie l'équation différentielle

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

Il s'agit d'une équation différentielle de type d'onde qui est bien vérifiée par l'onde plane construite ci-dessus. Plus précisément, il s'agit de l'**équation de Schrödinger** pour une **particule libre**¹. Cette équation étant linéaire, elle vérifie le principe de superposition :

1. Comme le *principe d'inertie* en mécanique classique, cette équation dicte le comportement d'une particule en l'absence de forces extérieures.

toute combinaison linéaire de solutions est également solution.

Ceci a pour conséquence que toute fonction d'onde peut être écrite comme une superposition linéaire d'onde de "de Broglie" (soit une onde plane correspondant à une impulsion p). Une telle superposition satisfait alors l'équation d'onde ci-dessus, c'est-à-dire l'équation de Schrödinger en l'absence de force.

Paquets d'ondes

A la place de considérer une onde de "de Broglie" monocinétique correspondant à une onde monochromatique, on peut considérer un paquet d'onde : une "superposition de plusieurs impulsions". Par exemple

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

Un paquet d'onde est une superposition continue d'onde de "de Broglie" (??) de particules avec toute une gamme d'impulsions possibles. Il y correspondra une nouvelle onde de "de Broglie" nommée *paquet d'ondes*.

En posant comme pré-facteur $\psi_0 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$, on obtient

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

où $\phi(\vec{p})$ représente le "poids" de l'impulsion \vec{p} dans la superposition.

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

Ré-écrivons (??) en notation de Dirac :

$$|\psi\rangle = \int d\vec{p} \phi(\vec{p}) |\vec{p}\rangle \rightsquigarrow \text{Représentation en base impulsion} \quad (3.13)$$

Il s'agit d'un mélange (avec un certain poids) de *kets* $|\vec{p}\rangle$ (onde plane). En refermant par $\langle\vec{r}|$ pour faire apparaître la *fonction d'onde*

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

où $(*) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)}$, soit une onde plane en base position. Pour une raison d'élégance, on voudrait enlever la phase dépendant du temps. Pour se faire, on va l'intégrer dans la définition du *ket* $|\vec{p}\rangle$.

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

Attention : il ne s'agit plus du même $|\vec{p}\rangle$ que celui utilisé à l'équation (??), la définition à ici changée afin de pouvoir écrire

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

Comme précédemment, refermons par $\langle \vec{r} |$ afin de faire apparaître la fonction d'onde

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

où $(**) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}$ est le **noyau de la transformée de Fourier** ; il s'agit toujours d'une onde plane en base position mais où la dépendance temporelle est intégrée dans $|\vec{p}\rangle$.

Résumons

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

avec

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

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

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

On remarque qu'il existe une transformée de Fourier qui lie les bases position et impulsion². On peut écrire

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

△ A partir d'ici, on omet d'écrire explicitement la dépendance temporelle

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &\longrightarrow \psi(\vec{r}) \\ \phi(\vec{r}, t) &\longrightarrow \phi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.22)$$

2. On dit que les fonctions d'onde en base position et impulsion sont duales sous une transformée de Fourier.

Il en découle une série de propriétés

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

$$\int f_1(\vec{r}) \cdot f_2^*(\vec{r}) d\vec{r} = \int F_1(\vec{p}) \cdot F_2^*(\vec{p}) d\vec{p} \quad (3.23)$$

Dans notre cas, ceci est la conséquence de

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \begin{cases} = \int d\vec{r} \underbrace{\langle \psi_1 | \vec{r} \rangle}_{\psi_1^*(\vec{r})} \underbrace{\langle \vec{r} | \psi_2 \rangle}_{\psi_2(\vec{r})} & ; \text{ relation de fermeture } \int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| = 1 \\ = \int d\vec{p} \underbrace{\langle \psi_1 | \vec{p} \rangle}_{\phi_1^*(\vec{p})} \underbrace{\langle \vec{p} | \psi_2 \rangle}_{\phi_2(\vec{p})} & ; \text{ relation de fermeture } \int d\vec{p} |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| = 1 \end{cases} \quad (3.24)$$

La normalisation est conservée par le changement de base : si la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ est de norme 1, la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ l'est également.

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \underbrace{\int d\vec{r} |\psi(\vec{r})|^2}_{(*)} = \underbrace{\int d\vec{p} |\phi(\vec{p})|^2}_{(**)} \quad (3.25)$$

où $(*)$ est la normalisation de la fonction d'onde (base \vec{r}) et $(**)$ la normalisation du paquet d'onde (base \vec{p}).

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

$$\langle p^2 \rangle = \int |\phi(p)|^2 p^2 dp \quad (3.26)$$

Alors

$$\begin{aligned} \Delta p^2 &= \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 \longleftarrow |\phi(p)|^2 \\ \Delta x^2 &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \longleftarrow |\psi(x)|^2 \end{aligned} \implies \Delta \hat{x} \Delta \hat{p} \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.27)$$

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

- iii. *Dérivée* : la transformée de Fourier d'une dérivée $\frac{\partial}{\partial x}$ donne une multiplication par $\frac{i}{\hbar}p$. Ceci permet de définir proprement l'opérateur impulsion en base position.

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \phi(\vec{p}) e^{i\frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}} d\vec{p} \quad \text{où } \vec{r} = (x, y, z) \equiv (x_1, x_2, x_3) \quad (3.28)$$

En dérivant dans la base position

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \phi(p) \frac{i}{\hbar} p_j e^{i\frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}} d\vec{p} \quad (3.29)$$

on retrouve la multiplication par la constante $\frac{i}{\hbar}p_j$ dans la base impulsion.

Après ré-écriture de la précédente expression, nous obtenons

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \underline{\phi(p)p_j} e^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}} d\vec{p} \quad (3.30)$$

ce qui va nous permettre de définir l'opérateur impulsion, soit l'objet de la sous-section suivante.

3.1.3 Opérateur impulsion comme un opérateur différentiel en base position

La dernière propriété montre que si on dérive dans le domaine position, cela revient à effectuer une multiplication par $\frac{i}{\hbar}p_j$. Une façon simple est d'écrire l'impulsion moyenne est

$$\begin{aligned} \langle p_j \rangle = \langle \psi | p_j | \psi \rangle &= \int d\vec{p} \phi^*(\vec{p}) \underline{p_j \phi(\vec{p})} && \text{Base } \vec{p} \\ &= \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}) (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial x_j} \psi(\vec{r}) && \text{Base } \vec{r} \end{aligned} \quad (3.31)$$

La première ligne n'est que la ré-écriture dans la base impulsion. Pour passer à la seconde ligne, on utilise Parseval sur le terme souligné ainsi que les propriétés de la dérivées dans le cadre des transformées de Fourier. Dans cette même seconde ligne, nous retrouvons l'opérateur \hat{p}_j dans la base position.

Par ailleurs, nous obtenons via la relation de fermeture

$$\langle p_j \rangle = \int d\vec{r} \langle \psi | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \hat{p}_j | \psi \rangle \quad (3.32)$$

Et donc, en identifiant les deux composantes

$$\langle \vec{r} | \hat{p}_j | \psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \langle \vec{r} | \psi \rangle \quad \text{Base } \vec{r} \quad (3.33)$$

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

$$\langle \vec{r} | \hat{\vec{p}} | \psi \rangle = -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}} \langle \vec{r} | \psi \rangle$$
(3.34)

ou plus simplement

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}}$$
(3.35)

L'opérateur vectoriel $\hat{\vec{p}}$ est donc, dans la base position, l'opérateur différentiel $\vec{\nabla}$ (nabla) multiplié par une constante $(-i\hbar)$.

Nous pouvons vérifier via les relations de commutations $[\hat{x}_j, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{jk}$. Montrons comment calculer ce commutateur

$$\begin{aligned}
\langle \vec{r} | [\hat{x}_j, \hat{p}_k] | \psi \rangle &= \langle \vec{r} | \hat{x}_j \hat{p}_k - \hat{p}_k \hat{x}_j | \psi \rangle \\
&= x_j \langle \vec{r} | \hat{p}_k | \psi \rangle - \langle \vec{r} | \hat{p}_k (\hat{x}_j | \psi \rangle) \\
&= \hat{x}_j (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial x_k} \langle \vec{r} | \psi \rangle - (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial x_k} (\underbrace{\langle \vec{r} | \hat{x}_j | \psi \rangle}_{x_j \langle \vec{r} | \psi \rangle}) \\
&= i\hbar \frac{\partial x_j}{\partial x_k} \langle \vec{r} | \psi \rangle \\
&= i\hbar \delta_{jk} \langle \vec{r} | \psi \rangle \quad \forall \psi, \vec{r}
\end{aligned} \tag{3.36}$$

Dès lors

$$[\hat{r}_j, \hat{p}_k] | \psi \rangle = i\hbar \delta_{jk} | \psi \rangle \tag{3.37}$$

Le commutateur vaut alors

$$[\hat{r}_j, \hat{p}_k] = i\hbar \delta_{jk} \tag{3.38}$$

Évidemment, nous avons également

$$[\hat{x}_j, \hat{x}_k] = [\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0 \tag{3.39}$$

Le cas unidimensionnel s'écrit ³

$$\langle x | \hat{p} | \psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x | \psi \rangle \tag{3.40}$$

Ceci traduit essentiellement le fait que la dérivée $\frac{\partial}{\partial x}$ en base x est équivalent à multiplier par la constante $\frac{i}{\hbar}p$ dans la base p .

Démonstration en notation de Dirac.

Premièrement, nous avons ⁴

$$\langle x | \psi \rangle = \int dp \langle x | p \rangle \langle p | \psi \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int dp e^{\frac{i}{\hbar}x \cdot p} \langle p | \psi \rangle \tag{3.41}$$

Deuxièmement, en considérant la dérivée

$$\frac{\partial}{\partial x} \langle x | \psi \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int dp \frac{i}{\hbar} p e^{\frac{i}{\hbar}x \cdot p} \langle p | \psi \rangle \tag{3.42}$$

Nous obtenons alors, avec la décomposition spectrale de p

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x | \psi \rangle = \int dp \langle x | p \rangle p \langle p | \psi \rangle = \langle x | \hat{p} | \psi \rangle \tag{3.43}$$

□

3. Nous omettons les ^ jusqu'à la fin de la sous-section.

4. Nous avons une puissance 1/2 à la place de 3/2 dans le préfacteur de normalisation car nous sommes dans un cas unidimensionnel.

L'extension au cas tridimensionnel se fait naturellement

$$\langle \vec{r} | \hat{p} | \psi \rangle = -i\hbar \vec{\nabla}_r \langle \vec{r} | \psi \rangle \quad (3.44)$$

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.

Démonstration : \hat{p} est hermitique (exprimé en base position).

Prenons n'importe quel élément de matrice et regardons s'il est égal avec l'élément de matrice de son adjoint

$$\forall \psi, \forall \phi : \langle \psi | \hat{p} | \phi \rangle \stackrel{?}{=} \langle \phi | \hat{p} | \psi \rangle^* \quad (3.45)$$

Développons de part et d'autre cette égalité à vérifier

$$\begin{aligned} \int dx \psi^*(x) (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial x} \phi(x) &\stackrel{?}{=} \left\{ \int dx \phi^*(x) (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \right\}^* \\ &\stackrel{?}{=} \int dx \phi(x) (i\hbar) \frac{\partial}{\partial x} \psi^*(x) \end{aligned} \quad (3.46)$$

Si cette égalité est vraie, la différence doit être nulle

$$\int dx \left[\phi(x) \frac{\partial}{\partial x} \psi^*(x) + \psi^*(x) \frac{\partial}{\partial x} \phi(x) \right] \stackrel{?}{=} 0 \quad (3.47)$$

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

$$\int dx \frac{\partial}{\partial x} [\phi(x) \psi^*(x)] = [\phi(x) \psi^*(x)]_{-\infty}^{+\infty} = 0 \quad (3.48)$$

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

En base impulsion $\{|p\rangle\}$, nous avons l'expression de l'opérateur position

$$\langle p | \hat{x} | \psi \rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \langle p | \psi \rangle \quad (3.49)$$

Ou en trois dimensions

$$\langle p | \hat{\vec{r}} | \psi \rangle = i\hbar \vec{\nabla}_p \langle p | \psi \rangle \quad (3.50)$$

En refaisant exactement le même genre de calcul, on peut arriver aux mêmes conclusions et obtenir une analogie parfaite⁵.

3.2 Équation de Schrödinger en base position (mécanique ondulatoire)

3.2.1 Équation de Schrödinger dépendante du temps

Nous avons précédemment obtenu (en notation de Dirac)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (3.51)$$

5. Il faut savoir démontrer que \hat{x} est hermitien dans la base impulsion.

où \hat{H} est l'observable "énergie totale", l'Hamiltonien. Dans un espace à trois dimensions, pour une particule plongée dans un potentiel $V(\vec{r})$, l'hamiltonien s'écrit

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{p^2}{2m}}_{\hat{K}} + \underbrace{V(\vec{r})}_{\hat{V}} \quad (3.52)$$

où \hat{K} est l'énergie cinétique et \hat{V} l'énergie potentielle. Sachant que $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{r}}$, on peut ré-écrire l'Hamiltonien

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\vec{r}} + V(\vec{r}) \quad (3.53)$$

où $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \vec{\nabla}^2$ est le Laplacien.

Si on referme (??) par un *bra* $\langle \vec{r} |$, on fait apparaître la fonction d'onde pour donner lieu à l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\overbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} \psi(\vec{r}, t)}^{\text{En. cin.}} + \overbrace{V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t)}^{\text{En. pot.}} \quad (3.54)$$

Dans le cas où le potentiel est nul, il ne reste que le terme d'onde de "de Broglie" : on retombe sur le cas d'une particule libre. Notons qu'en général, V peut également dépendre du temps (par exemple, si la particule est plongée dans un champ électromagnétique).

On peut réécrire la même chose de façon plus rigoureuse. Au départ de l'équation de Schrödinger générale dépendante du temps (??), on peut écrire (base position)

$$\forall \vec{r} : i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\langle \vec{r} | \psi \rangle}_{\psi(\vec{r}, t)} = \langle \vec{r} | \hat{H} | \psi(\vec{r}, t) \rangle \quad (3.55)$$

Analysons terme à terme l'élément de matrice ci-dessus

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

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \hat{p}_x | \psi \rangle &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle \vec{r} | \psi \rangle \\ \langle \vec{r} | \hat{p}_x^2 | \psi \rangle &= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \langle \vec{r} | \psi \rangle \\ \langle \vec{r} | \hat{K} | \psi \rangle &= \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} \underbrace{\langle \vec{r} | \psi \rangle}_{\psi(\vec{r}, t)} \end{aligned} \quad (3.56)$$

2. *Potentiel local.* \hat{V} est diagonalisable en base position car $|\vec{r}\rangle$ est un état propre de \vec{r} , donc aussi état propre de toute fonction de \vec{r} comme $V(\vec{r})$

$$\langle \vec{r} | \hat{V} | \psi \rangle = V(\vec{r}) \langle \vec{r} | \psi \rangle \quad (3.57)$$

3. *Potentiel non local (cas général)*. Parfois le potentiel est non local⁶ (non diagonalisable en base position) : il faut alors placer la relation de fermeture en \vec{r}' et intégrer sur \vec{r}' .

$$\int d\vec{r}' \underbrace{\langle \vec{r} | \hat{V} | \vec{r}' \rangle}_{V(\vec{r}, \vec{r}')} \underbrace{\langle \vec{r}' | \psi \rangle}_{\psi(\vec{r}')} \quad (3.58)$$

En considérant ce développement terme à terme pour un potentiel non local, on obtient l'équation de Schrödinger de la mécanique ondulatoire

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \psi(\vec{r}, t) + \int d\vec{r}' V(\vec{r}, \vec{r}') \psi(\vec{r}', t) \quad (3.59)$$

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

3.2.2 Équation de Schrödinger indépendante du temps (états stationnaires)

Si le système est isolé (\hat{H} indépendant de t , pas de couplage avec l'environnement) on peut commencer par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, c'est-à-dire l'équation aux valeurs propres de \hat{H}

$$\hat{H}\psi_n(\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{r}) \quad \longrightarrow \quad \{E_n, \psi_n(\vec{r})\} \quad (3.60)$$

où n est l'indice caractérisant l'état propres, E_n les valeurs propres et $\psi_n(\vec{r})$ les états propres. En base position, on obtient

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \psi_n(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi_n(\vec{r}) = E\psi_n(\vec{r}) \quad (3.61)$$

Ces fonctions propres $\psi_n(\vec{r})$ permettent d'écrire des solutions de l'équation de Schrödinger dépendant du temps sous la forme

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (3.62)$$

Ces solutions sont appelées **états stationnaires**. Ils sont bien stationnaire car on retrouve bien $\psi_n(\vec{r})$ à une phase globale près. De plus, la probabilité de présence est indépendante du temps.

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi_n(\vec{r})|^2 \quad (3.63)$$

Un autre résultat remarquable est que la valeur moyenne de tout observable \hat{A} ne dépend pas du temps, mais reste également *constante au cours du temps*

$$\begin{aligned} \langle a \rangle &= \int \psi(\vec{r}, t)^* (\hat{A} \psi(\vec{r}, t)) d\vec{r} = \int \psi_n(\vec{r})^* e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} (\hat{A} \psi_n(\vec{r})) d\vec{r} \\ &= \int \psi_n(\vec{r})^* (\hat{A} \psi_n(\vec{r})) d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.64)$$

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

Ce qui est bien indépendant du temps.

△ On voit apparaître une propriété remarquable : un état d'énergie défini (état propres de \hat{H}) ne "bouge pas"! La probabilité de présence en tout point $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ ainsi que la position moyenne $\langle \vec{r} \rangle$ sont indépendantes du temps!

Pour qu'un état évolue dans le temps, il doit être une superposition d'états stationnaires d'énergies différentes (par exemple, une superposition d'état propre d'un puits carré de potentiel).

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (3.65)$$

Ici comme on somme les contributions de plusieurs phases, les systèmes vont évoluer dans le temps. En raison de la linéarité de l'équation de Schrödinger, on peut écrire toute solution comme une superposition des états stationnaires $\psi_n(\vec{r})$.

En résumé, la résolution de l'évolution dans le temps de la fonction d'onde de **tout système isolé** s'obtient immédiatement à partir des **solutions stationnaires** de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

3.3 Résolution de quelques cas simples (états liés)

Parlons de quelques exemples dans le cas particulier de l'équation de Schrödinger en base position. Il y a deux grand types de problèmes

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

Ces deux problèmes ont des analogies quantiques. Il s'agit des états liés et des états de diffusion.

Illustrons. Considérons un potentiel confinant 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 entre $V_{min} < E < V_1$.
- (b) $E > V_1$: trajectoire libre. On observera des états de diffusion à travers un spectre continu : continuum d'énergie.

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

CAS (A) - ÉTATS LIÉS

Il est nécessaire que $\psi(x)$ soit de carré sommable, donc normalisable.

$$\int |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad \Leftrightarrow \quad \text{particule confinée} \quad (3.66)$$

CAS (B) - ÉTATS DE DIFFUSION

Il s'agit d'état stationnaire non physique, il n'est pas possible de créer un état de carré sommable⁷. Interprétation : classiquement la particule est libre, comment en faire un objet stationnaire ? D'autre part les ondes planes ne peuvent pas être normalisées (et asymptotiquement, ces solutions sont des ondes planes puisque le potentiel tend vers une constante lorsque $r \rightarrow \infty$). Cependant, même si ces ondes planes ne sont pas des solutions physiques elles sont pratiques pour former une 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 est un puits carré de longueur L et de profondeur V_0 infinie : ce problème n'admettra **que des états liés**

$$V(x) \begin{cases} = 0 & 0 \leq x \leq L \\ = \infty & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.67)$$

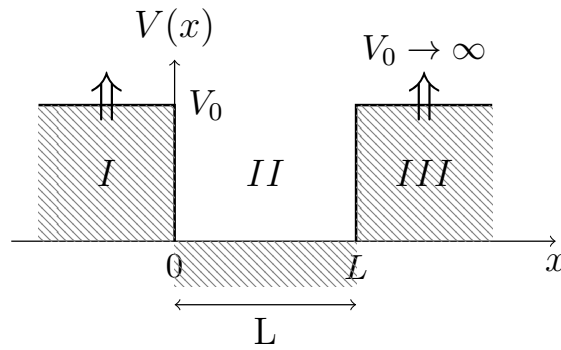


FIGURE 3.1

Si on résout l'équation de Schrödinger indépendante du temps avec $V(x) = 0$ dans la région II (la particule est totalement interdite dans les régions I et III, les conditions aux limites sont donc $\psi(0) = \psi(L) = 0$), on trouve

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = E \psi(x) \quad (3.68)$$

En posant le nombre d'onde $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, dont le numérateur n'est autre que l'impulsion

$$-\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = k^2 \psi(x) \quad (3.69)$$

La solution bien connue vaut alors

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad (3.70)$$

7. Il faut ainsi construire des paquets d'onde (superpositions) afin d'obtenir des états physiques, mais ces états évoluent dans le temps (non stationnaire).

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

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(n\pi \frac{x}{L}\right), \quad E_n = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.71)$$

où n est un *nombre quantique*. La quantification des énergies est ici un phénomène élémentaire d'ondes stationnaires (solutions de cordes vibrantes).

REMARQUE. Si le puits carré est de profondeur finie V_0 , on a une solution $\psi(x)$ non nulle dans les régions I et II classiquement interdite

$$\begin{cases} I & \psi(x) = C_1 e^{+Kx} & \rightarrow \text{exp. décroissante vers la gauche} \\ II & \psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx) \\ III & \psi(x) = C_1 e^{-K(x-L)} & \rightarrow \text{exp. décroissante vers la droite} \end{cases} \quad (3.72)$$

Les énergies propres E_n sont solutions d'une **équation transcendentes**.

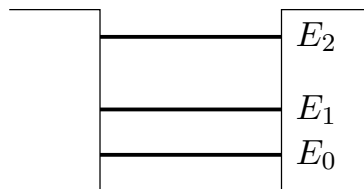


FIGURE 3.2 – On remarque un nombre **fini** d'états liés (ensuite, on a le **continuum** des états de diffusion

Les états dont l'énergie est dans le puits sont liés, au dessus ça sera un continuum. Près du bord, on retrouve des ondes évanescentes (décroissance exponentielle).

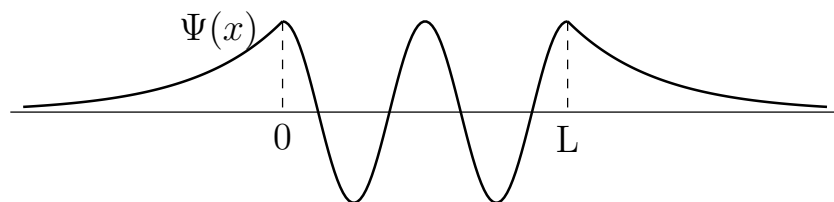


FIGURE 3.3

Théorème de Sturm-Liouville

On remarque que n correspond aux nombres de nœuds de l'état propre $\psi_n(x)$. 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.

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

Particule dans une boîte (3D)

Imaginons que notre potentiel soit une boîte dure (par exemple, une boîte d'allumettes)

$$V^{(3)}(x, y, z) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z) \quad \text{où} \quad V_i(x_i) \begin{cases} = 0 & 0 \leq x_i \leq L_i \\ = \infty & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.73)$$

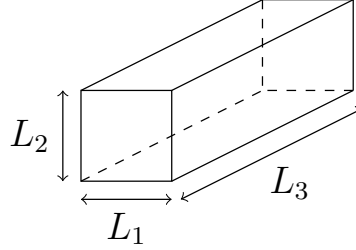


FIGURE 3.4

Écrivons l'équation aux valeurs propres correspondante

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V^3(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (3.74)$$

Grâce à la méthode de séparation des variables, nous pouvons obtenir des solutions particulières *factorisée* $\psi(x, y, z) = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$ à condition que $E = E_1 + E_2 + E_3$ et que

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V_i(x_i) \right] \psi_i(x_i) = E_i \psi_i(x_i) \quad (3.75)$$

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

$$\begin{cases} \psi_{n_1, n_2, n_3} = \sqrt{\frac{8}{L_1 L_2 L_3}} \sin\left(n_1 \pi \frac{x}{L_1}\right) \sin\left(n_2 \pi \frac{y}{L_2}\right) \sin\left(n_3 \pi \frac{z}{L_3}\right) \\ E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right) \end{cases} \quad (3.76)$$

On remarque que si $L_1 = L_2$ on peut échanger le rôle de n_1 et n_2 , cela ne change rien : une même valeur de l'énergie correspond à plusieurs fonctions propres différentes, la valeur propre est dite **dégénérée**.

Cellules de l'espace de phases

Nous allons ici tenter de dénombrer les états⁸. Ce calcul simple à partir du cas de la particule dans une boîte permet d'introduire la notion d'**espace des phases** quantique.

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

$$\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \leq \frac{2mE_0}{\pi^2 \hbar^2} \quad (3.77)$$

8. Caractériser le spectre en imposant des valeurs de n n'est pas réaliste ici.

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 $R = \frac{\sqrt{2mE_0}}{\pi\hbar}$?*

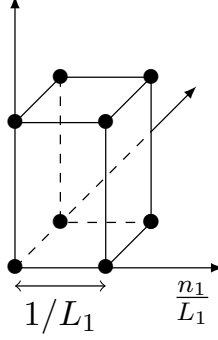


FIGURE 3.5

Le nombre de points sera donné approximativement par la densité multipliée par le volume de la sphère, en oubliant n_1, n_2 et n_3 entiers. Sachant que la densité est donnée par l'inverse du pas de maillage (L_1 pour la direction x) :

$$\begin{aligned} N(E_0) &\approx \text{densité} \times \text{volume} \\ &\approx L_1 L_2 L_3 \times \frac{4}{3} \pi \frac{(2mE_0)^{3/2}}{\pi^3 \hbar^3} \end{aligned} \quad (3.78)$$

En posant $p_0 = \sqrt{2mE_0}$, l'impulsion d'une particule de masse m dont l'énergie cinétique est E_0 :

$$N(E_0) \approx \frac{L_1 L_2 L_3 \times \frac{4\pi}{3} p_0^3}{(h/2)^3} \equiv \frac{V_{\text{position}} \times V_{\text{impulsion}}}{(h/2)^3} \quad (3.79)$$

où V_{position} est le volume dans l'espace des positions et $V_{\text{impulsion}}$ est le volume de 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 classique (s'il y avait une trajectoire).

Nous avons compté ici le nombre d'états stationnaires d'énergie $E \leq E_0$ mais nous aurions aussi bien pu former un nombre équivalent de superpositions indépendantes (paquets d'onde correspondant à une particule classique rebondissant dans la boîte).

Le nombre d'états quantiques indépendants dans un volume arbitraire de cet espace des phases va être donné par

$$N \approx \frac{\Delta x \Delta y \Delta z \cdot \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}{h^3} \quad (3.80)$$

Une "parcelle" du quadrillage de l'espace des phases est une cellule des phases : cela peut permettre de compter des fermions (il y a au maximum un fermion par cellule (principe d'exclusion de Pauli) et donc un état). C'est une limite, le principe d'incertitude ne permet pas de décrire (x, p) avec plus de précision que cette cellule.

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

Oscillateur harmonique (1D)

Grâce au principe de correspondance, on reprend le même Hamiltonien que pour un oscillateur harmonique classique

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (3.81)$$

où ω est une pulsation (fréquence angulaire). En définissant les unités réduites suivantes

$$\begin{cases} x &= a\bar{x} &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \bar{x} \\ p &= \frac{\hbar}{a}\bar{p} &= \sqrt{m\omega\hbar} \bar{p} \end{cases} \quad (3.82)$$

où le \bar{x} signifie "sans dimension", l'Hamiltonien devient

$$H = \frac{m\omega\hbar}{2m}\bar{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 \frac{\hbar}{m\omega}\bar{x}^2 = \frac{\hbar\omega}{2}(\bar{p}^2 + \bar{x}^2) \quad (3.83)$$

Après résolution⁹

$$\psi_n(\bar{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2}2^n n!}} H_n(\bar{x}) e^{-\frac{\bar{x}^2}{2}}, \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (3.84)$$

où $n \geq 0$.

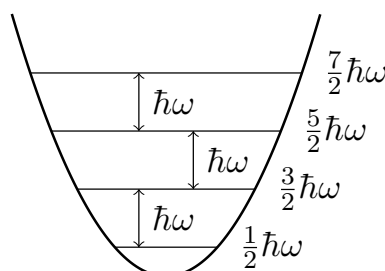


FIGURE 3.6

Énergie du point zéro

L'énergie à l'origine de notre parabole (??) n'est pas physiquement possible car cela impliquerait une connaissance parfaite de la position et de l'impulsion : le point est donc exclu. Cependant à l'aide du principe d'incertitude de Heisenberg on peut retrouver l'*énergie du point zéro*, l'énergie la plus basse que possible (ici $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$) : l'état fondamental de l'oscillateur harmonique vient saturer ce principe.

Pour se faire, calculons la valeur moyenne de H

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle + \frac{1}{2}m\omega^2 \langle x^2 \rangle = \hbar\omega \left(\langle \bar{p}^2 \rangle + \langle \bar{x}^2 \rangle \right) = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{a^2}{\hbar^2} \langle p^2 \rangle + \frac{1}{a^2} \langle x^2 \rangle \right) \quad (3.85)$$

9. Voir séance d'exercices.

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

$$\langle H \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{a^2}{\hbar^2} \langle \Delta p^2 \rangle + \frac{1}{a^2} \langle \Delta x^2 \rangle \right) \quad (3.86)$$

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

$$\langle H \rangle \geq \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{a^2}{\hbar^2} \frac{\hbar^2}{4\Delta x^2} + \frac{1}{a^2} \Delta x^2 \right) \quad (3.87)$$

En majorant grossièrement

$$\langle H \rangle \geq \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{a^2}{4\Delta x^2} + \frac{\Delta x^2}{a^2} \right) = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{1}{4\Delta \bar{x}^2} + \Delta \bar{x}^2 \right) \quad (3.88)$$

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

$$\langle H \rangle \geq \frac{\hbar\omega}{2} \quad (3.89)$$

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

$$\begin{cases} \Delta \bar{x}^2 = 1/2 \\ \Delta \bar{p}^2 = 1/2 \end{cases} \quad (3.90)$$

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

Théorème du Viriel

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

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (3.91)$$

Calculons le commutateur suivant¹⁰ :

$$\begin{aligned} [H, \hat{x}\hat{p}] &= \frac{1}{2m} [p^2, xp] + \frac{1}{2}m\omega^2 [x^2, xp] \\ &= \frac{1}{2m} (x[p^2, p] + [p^2, x]p) + \frac{1}{2}m\omega^2 (x[x^2, p] + [x^2, x]p) \\ &= \frac{1}{2m} (p[p, x]p + [p, x]p^2) + \frac{1}{2}m\omega^2 (x^2[x, p] + x[x, p]x) \\ &= -\frac{1}{2m} 2i\hbar p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 2i\hbar x^2 \\ &= -2i\hbar \hat{K} + 2i\hbar \hat{V} \end{aligned} \quad (3.92)$$

10. Même si $\hat{x}\hat{p}$ n'est pas un observable, rien ne nous empêche de le calculer (les $\hat{}$ ne sont pas notés ci-dessous)

Pour démontrer le théorème, supposons que l'on soit dans un état stationnaire ψ et essayons d'exprimer le théorème d'Ehrenfest que l'on étend pour un opérateur qui n'est pas un observable :

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle_\psi = \frac{1}{i\hbar}\langle [A, H] \rangle_\psi = 0 \quad \forall A \quad (3.93)$$

Ceci étant valable $\forall \hat{A}$ (et même ceux qui ne commutent pas avec H), 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

$$\langle [\hat{x}\hat{p}, \hat{H}] \rangle_\psi \implies \langle \hat{K} \rangle_\psi = \langle \hat{V} \rangle_\psi \quad (3.94)$$

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

$$V(x) = \lambda x^m \quad (3.95)$$

Le théorème du Viriel peut s'écrire

$$2\langle \hat{K} \rangle = m\langle \hat{V} \rangle \quad (3.96)$$

Chapitre 4

Algèbre des moments cinétiques

4.1 Moment cinétique orbital

4.1.1 Règle de correspondance, relation de commutation

Classiquement, un moment cinétique est défini par la relation

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

où \times désigne le produit vectoriel. On pourrait être tenté d'appliquer directement le principe de correspondance mais ce n'est à première vue pas possible, l'opérateur $\hat{x}\hat{p}$ n'étant pas hermitien

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

Il est cependant possible de le rendre hermitien en le symétrisant correctement¹ : $\frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x})$. L'opérateur "quantique" est donné par la forme symétrisée du produit vectoriel

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

où le signe négatif compense le changement de signe du produit vectoriel : il s'agit bien d'un observable (vectoriel). Du coup, l'expression classique devient valable. L'égalité $\hat{\vec{p}} \times \hat{\vec{r}} = -\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$ est prouvée en (??) (pas évident car ce sont des opérateurs). Calculons ce moment cinétique²

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

Imaginons que l'on ai défini l'opérateur $\hat{L}' = \hat{p} \times \hat{r}$ et calculons l'une de ses composantes :

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

1. Il n'est pas nécessairement évident de trouver la "bonne façon" de symétriser, mais heureusement en pratique cela fonctionne pour les observables que l'on doit traiter (sauf les observables sans analogue classique, comme le spin) !

2. \triangle Les opérateurs ne commutent pas forcément, il ne faut pas être "trop rapide" !

L'inversion de \hat{r} et \hat{p} donne lieu à un signe négatif comme seule différence. Nous avons donc défini un opérateur symétrique en insérant le signe $-$ devant $\hat{\vec{p}} \times \hat{\vec{n}}$ dans l'équation (??). Pour prouver qu'il s'agit bien d'un observable, vérifions que celui-ci est bien hermitien (le raisonnement est identique pour les autres composantes)

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

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

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

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

Par permutation cyclique, on obtient les **relations de commutation**

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

A droite, une notation condensée qui donnerait zéro dans un cas classique. On peut vérifier que cela donne bien le résultat attendu

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

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

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

Il s'agit du module carré du moment cinétique orbital. Calculons son commutateur avec ses différentes composantes

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

Ceci implique que

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

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

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

où l est le nombre quantique orbital, associé à la distribution des valeurs propres de L^2 et m le nombre quantique magnétique associé au spectre de L_z . En représentation position, ces états propres communs sont les harmoniques sphériques Y_l^m .

4.2 Moment cinétique total

L'idée est de s'inspirer des propriétés du moment cinétique orbital pour définir une notion plus générale de moment cinétique. Imaginons que l'on ait N particules : chacune a une position \hat{r}_i et impulsion \hat{p}_i . On peut créer un moment total

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

où i est l'indice de la particule. Dans ce cas là déjà, cet opérateur va toujours vérifier les mêmes relations de commutation

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

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

Généralisons : intéressons-nous à tout triplet de trois opérateurs qui satisfont ces relation de commutation : c'est ce que l'on appellera un **observable** (vectoriel) **moment cinétique** \vec{J} de composantes J_x, J_y et J_z : cela pourrait être un moment cinétique orbital, une somme de ces derniers, un spin, ...

△ On adopte \vec{J} plutôt que \vec{L} car on dépasse le cadre du moment orbitale de N particules.

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

De façon similaire

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

Il existe donc une **base propre commune**

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

où j (m) est associé à la quantification des valeurs propres de J^2 (J_z). Les valeurs propres et vecteurs propres communs de cet ECOC sont (démontré à la sous-section suivante)

$$\begin{cases} J^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle \\ \hat{J}_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle \end{cases} \quad (4.19)$$

où $|j, m\rangle$ est vecteur propre et où $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$ sont les valeurs propres.

Comme dit ci-dessus, le but de la sous-section suivante sera de montrer que j est discret et en nombre fini, autrement dit que j est quantifié. Pour se faire, on utilisera les opérateurs éleveurs et abaisseurs (méthode algébrique).

△ Tout ce que nous savons ici, c'est que ces états propres $|j, m\rangle$ sont orthonormés

$$\langle j', m' | j, m \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (4.20)$$

4.2.1 Quantification, opérateurs éleveurs J_+ et abaisseurs J_-

Par définition

$$\hat{J}_+ = J_x + iJ_y, \quad \hat{J}_- = J_x - iJ_y \quad (4.21)$$

Il ne s'agit pas d'observables (car non hermitiens), mais ils sont *mutuellement adjoints*

$$\begin{cases} (\hat{J}_+)^{\dagger} = \hat{J}_- \\ (\hat{J}_-)^{\dagger} = \hat{J}_+ \end{cases} \quad (4.22)$$

Par additions et différences

$$\begin{cases} \hat{J}_x = \frac{1}{2}(\hat{J}_+ + \hat{J}_-) \\ \hat{J}_y = \frac{1}{2i}(\hat{J}_+ - \hat{J}_-) \end{cases} \quad (4.23)$$

Deux relations de commutations sont directement visibles : ces opérateurs commutent avec \hat{J}^2 puisque \hat{J}_x et \hat{J}_y aussi, mais ils ne commutent pas avec \hat{J}_z , tout comme \hat{J}_x et \hat{J}_y

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

Nous pouvons appliquer les éléments de notre ECOC sur leurs états propres communs, $|jm\rangle$. On ne sait encore rien de ces deux nombres quantiques j et m , on sait juste qu'ils sont reliés aux valeurs propres des éléments de notre ECOC. Afin de déterminer le spectre de $\{\hat{J}^2, \hat{J}_z\}$, on **pose**

$$\begin{cases} \hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle & j \in \mathbb{R} \\ \hat{J}_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle & m \in \mathbb{R} \end{cases} \quad (4.24)$$

où $j \geq 0$ et m sont deux nombres **réels** qui paramétrisent chacun une valeur propre : il s'agit juste de nombres réels sans dimension.

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

$$\begin{aligned} \langle \psi | J^2 | \psi \rangle &\geq 0 & \forall \psi \\ \langle \psi | J^{\dagger} J | \psi \rangle &\geq 0 \\ \langle \phi | \phi \rangle &\geq 0 & \longrightarrow j(j+1) \geq 0 & \longrightarrow j \geq 0 \end{aligned} \quad (4.25)$$

Il faut maintenant montrer que ce nombre des discrets et pour cela, étudions l'effet de \hat{J}_+ et \hat{J}_- sur les états propres $|j, m\rangle$. Sachant que J^2 et J_{\pm} commutent, nous pouvons écrire

la première ligne ci-dessous. Cependant, pour la seconde ligne, le commutateur est non nul (et vaut $\pm\hbar\hat{J}_\pm$) :

$$\begin{aligned}\hat{J}_\pm^2 \hat{J}_\pm |jm\rangle &= \hat{J}_\pm \hat{J}^2 |jm\rangle = j(j+1)\hbar^2 \hat{J}_\pm |jm\rangle \\ \hat{J}_z \hat{J}_\pm |jm\rangle &= (\hat{J}_\pm \hat{J}_z \pm \hbar \hat{J}_\pm) |jm\rangle \\ &= m\hbar \hat{J}_\pm |jm\rangle \pm \hbar \hat{J}_\pm |jm\rangle \\ &= (m \pm 1)\hbar \hat{J}_\pm |jm\rangle\end{aligned}\quad (4.26)$$

Les relations ci-dessous nous montrent deux liens de proportionnalité

$$\begin{aligned}\hat{J}_+ |jm\rangle &\propto |j, m+1\rangle \quad \text{ou} \quad 0 \\ \hat{J}_- |jm\rangle &\propto |j, m-1\rangle \quad \text{ou} \quad 0\end{aligned}\quad (4.27)$$

Donc, en partant d'un vecteur propre $|j, m\rangle$, l'**action répétée des opérateurs élévateur et abaisseur** permet d'engendrer toute la série de vecteurs propres du même sous-espace propre de \hat{J}^2 (j donné) correspondant à des valeurs propres $m \pm \text{entier}$ de \hat{J}_z . Cependant, on ne s'attend pas à avoir un nombre illimité de vecteur car, classiquement

$$\sqrt{J^2} \geq |J_z| \quad \Leftrightarrow \quad \sqrt{j(j+1)}\hbar \geq |m|\hbar \quad (4.28)$$

De ce point de vue classique (et ici peu rigoureux), on peut voir que m ne peut pas "monter trop haut" ou "descendre trop bas". Il nous faut maintenant montrer que, avec ces opérateurs, on ne peut jamais monter ou descendre au-delà de l'état $|j, \pm j\rangle$.

Pour déterminer quand l'action de \hat{J}_\pm annule le vecteur $\hat{J}_\pm |j, m\rangle$, on calcule sa norme carrée

$$\|J_\pm |jm\rangle\|^2 = \langle jm| J_\mp J_\pm |jm\rangle \quad (4.29)$$

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

$$\begin{aligned}J_\mp J_\pm &= (J_x \mp iJ_y)(J_x \pm iJ_y) = J_x^2 \pm iJ_x J_y + iJ_y J_x + J_y^2 \\ &= J^2 - J_z^2 \pm i \underbrace{[J_x, J_y]}_{i\hbar J_z} = J^2 - J_z^2 \mp \hbar J_z\end{aligned}\quad (4.30)$$

Nous pouvons maintenant calculer (??)

$$\begin{aligned}\|J_\pm |jm\rangle\|^2 &= \overbrace{\langle jm| J^2 |jm\rangle}^{j(j+1)\hbar^2} - \overbrace{\langle jm| J_z^2 |jm\rangle}^{m^2\hbar^2} \mp \hbar \overbrace{\langle jm| J_z |jm\rangle}^{m\hbar} \\ &= \hbar^2 \{j(j+1) - m(m \pm 1)\} \geq 0\end{aligned}\quad (4.31)$$

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

$-j \leq m \leq j$
(4.32)

Pour le montrer, regardons successivement ce qui se passe pour un élévateur et abaisseur.
OPÉRATEUR ÉLÉVATEUR

$$\|J_+ |jm\rangle\| = \hbar^2(j^2 + j - m^2 - m) = \hbar^2(j - m)(j + m + 1) \geq 0 \quad (4.33)$$

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

$$\begin{cases} m \leq j \\ m \geq -1 - j \end{cases} \quad \begin{cases} m \geq j \\ m \leq -1 - j \end{cases} \rightarrow \text{Impossible (car } j \geq 0) \quad (4.34)$$

OPÉRATEUR ABAISSEUR

$$\|J_- |jm\rangle\| = \hbar^2(j^2 + j - m^2 + m) = \hbar^2(j + m)(j - m + 1) \geq 0 \quad (4.35)$$

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

$$\begin{cases} m \geq -j \\ m \leq j + 1 \end{cases} \quad \begin{cases} m \leq -j \\ m \geq j + 1 \end{cases} \rightarrow \text{Impossible (car } j \geq 0) \quad (4.36)$$

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

$$\begin{cases} m \leq j \\ m \geq -j \end{cases} \implies -j \leq m \leq j, \quad j \geq 0, m \in \mathbb{R} \quad (4.37)$$

Les valeurs de m sont délimitées par les droites $m = \pm j$ formant un cône de valeurs possibles.

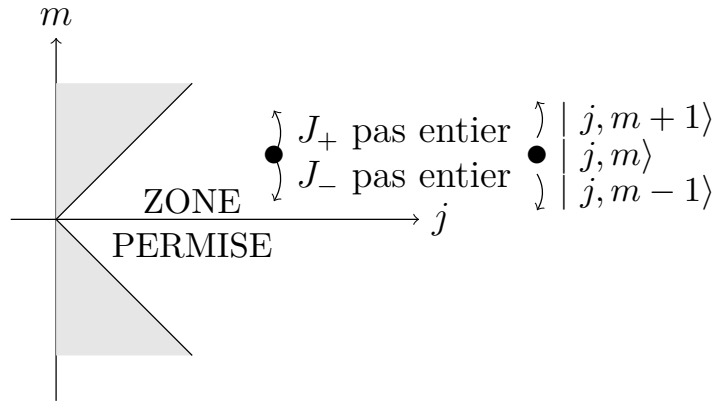


FIGURE 4.1

La valeur maximale se situe forcément sur une de ces deux droites

$$\implies \begin{cases} \text{Le ket } \hat{J}_+ |jm\rangle \text{ est nul si } m = j & ; \text{ si } m < j & \text{il est } \propto |j, m+1\rangle \\ \text{Le ket } \hat{J}_- |jm\rangle \text{ est nul si } m = -j & ; \text{ si } m > -j & \text{il est } \propto |j, m-1\rangle \end{cases} \quad (4.38)$$

Il nous reste à démontrer la *quantification des spectres* de \hat{J}^2 et \hat{J}_z , c'est-à-dire le fait que j et m sont **discrets**³ (entier/demi-entier).

Partons d'un vecteur propre arbitraire $|j, m\rangle$ et appliquons lui \hat{J}_+ jusqu'à dépasser la limite $m \leq -j$

$$\exists p \in \mathbb{N}^+ : |j, m\rangle \xrightarrow{\hat{J}_+} |j, m+1\rangle \xrightarrow{\hat{J}_+} \dots |j, m+p\rangle \xrightarrow{\hat{J}_+} |j, m+p+1\rangle \quad (4.39)$$

où $|j, m+p\rangle$ est bien vecteur propre **mais** $|j, m+p+1\rangle$ ne peut plus être état propre de \hat{J}^2, \hat{J}_z

$$m+p \leq j < m+p+1 \quad (4.40)$$

La seule manière de ne pas avoir de contradiction est que la norme de ce vecteur soit nulle

$$\|\hat{J}_+ |j, m+p\rangle\|^2 = [j(j+1) - (m+p)(m+p+1)]\hbar^2 = 0 \Rightarrow m+p = j \quad (4.41)$$

Comme $p \in \mathbb{N}^+$, la différence entre j et m est forcément un entier positif.

De façon similaire, appliquons \hat{J}_- jusqu'à dépasser la limite $m \geq j$

$$\exists q \in \mathbb{N}^+ : |j, m\rangle \xrightarrow{\hat{J}_-} |j, m-1\rangle \xrightarrow{\hat{J}_-} \dots |j, m-q\rangle \xrightarrow{\hat{J}_-} |j, m-q-1\rangle \quad (4.42)$$

où $|j, m-q\rangle$ est bien vecteur propre **mais** $|j, m-q-1\rangle$ ne peut plus être état propre de \hat{J}^2, \hat{J}_z

$$m-q-1 < -j \leq m-q \quad (4.43)$$

La seule manière de ne pas avoir de contradiction est que la norme de ce vecteur soit nulle

$$\|\hat{J}_- |j, m-q\rangle\|^2 = [j(j+1) - (m-q)(m-q-1)]\hbar^2 = 0 \Rightarrow m-q = -j \quad (4.44)$$

Comme $p \in \mathbb{N}^+$, la somme entre j et m est forcément un entier positif.

On a

$$\begin{cases} J_+ |j, j\rangle = 0 & \exists p \in \mathbb{N} : m+p = j & \rightarrow j-m = p \in \mathbb{N} \\ J_- |j, -j\rangle = 0 & \exists q \in \mathbb{N} : m-p = -j & \rightarrow j+m = q \in \mathbb{N} \end{cases} \quad (4.45)$$

En sommant ces deux relations

$$j = \frac{p+q}{2} = \left\{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots\right\}, \quad m = \frac{q-p}{2} = \{j, -j+1, \dots, j-1, j\} \quad (4.46)$$

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

△ Dans le cas d'un moment cinétique *orbital*, j ne peut prendre que des valeurs *entières*⁴.

3. Une résolution plus détaillée sera vue en séance d'exercices.

4. Les valeurs demi-entières \leftrightarrow spin (voir ??).

Normalisation des vecteurs propres $|jm\rangle$

Rappelons ce qui a été précédemment vu.

$$\left. \begin{matrix} J^2 \\ J_z \end{matrix} \right\} |j, m\rangle, \quad J_{\pm} |j, m\rangle \propto |j, m \pm 1\rangle \quad (4.47)$$

Nous avons également trouvé que

$$\|J_{\pm} |j, m\rangle\|^2 = [j(j+1) - m(m \pm 1)]\hbar^2 > 0, \quad j \in \mathbb{Z} \text{ ou } \mathbb{Z}/2, \quad -j \leq m \leq j \quad (4.48)$$

Cette dernière relation permet de normaliser les vecteurs $|jm\rangle$, mais il reste une convention à adopter pour leur phase.

On utilise alors la CONVENTION DE CONDON ET SHORTLEY qui pose une phase unité

$$J_{\pm} |j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle \quad (4.49)$$

où la constante de proportionnalité est la *constante de Condon Shortley*⁵.

En adoptant cette convention, on retrouve bien

$$\begin{cases} \hat{J}_+ |j, j\rangle &= 0 \\ \hat{J}_- |j, -j\rangle &= 0 \end{cases} \quad (4.50)$$

CAS PARTICULIER $j = 0$ (particule "sans spin").

Dans ce cas, il n'y a qu'un seul état $|00\rangle$ (espace de Hilbert trivial à un état) qui est tel que

$$\begin{cases} \hat{J}^2 |00\rangle &= 0 \\ \hat{J}_z |00\rangle &= 0 \end{cases} \quad (4.51)$$

mais aussi

$$\begin{cases} \hat{J}_+ |00\rangle &= 0 \\ \hat{J}_- |00\rangle &= 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} (\hat{J}_x + i\hat{J}_y) |00\rangle &= 0 \\ (\hat{J}_x - i\hat{J}_y) |00\rangle &= 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \hat{J}_x |00\rangle &= 0 \\ \hat{J}_y |00\rangle &= 0 \end{cases} \quad (4.52)$$

Nous avons donc un état propre commun à \hat{J}_x , \hat{J}_y et \hat{J}_z de valeur propre 0 **alors que** ces opérateurs ne commutent pas⁶ !

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

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

Intéressons-nous aux mesures des différentes projection. Les valeurs propres associées sont les suivantes : $\hat{J}_x \rightarrow m'\hbar$, $\hat{J}_y \rightarrow m''\hbar$ mais les valeurs de m' et m'' varient si l'on effectue une série de mesures dans l'état $|j, m\rangle$. Regardons les valeurs moyennes et les variances

5. Ceci est relié à la convention de phase $(-1)^{(|m|+m)/2}$ dans la définition des harmoniques $Y_l^m(\theta, \varphi)$.

6. En général, mais ils commutent dans cet espace de Hilbert de dimension 1.

1. Valeurs moyennes.

$$\langle jm | J_x | jm \rangle = \langle jm | \frac{1}{2}(J_+ + J_-) | jm \rangle = \frac{1}{2} \langle jm | J_+ | jm \rangle + \frac{1}{2} \langle jm | J_- | jm \rangle = 0 \quad (4.53)$$

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

2. Écart quadratique moyen (variance).

Il est plus simple de faire apparaître J^2 pour faire apparaître les états propres communs (la moyenne étant nulle, il suffit de calculer le carré moyen)

$$\langle jm | J_x^2 + J_y^2 | jm \rangle = \langle jm | J^2 - J_z^2 | jm \rangle = j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 = \hbar^2(j(j+1) - m^2) \quad (4.54)$$

On a alors (pour des raisons de symétrie)

$$\overbrace{\langle jm | J_x^2 | jm \rangle}^{\Delta J_x^2} = \overbrace{\langle jm | J_y^2 | jm \rangle}^{\Delta J_y^2} = \frac{\hbar^2}{2} \{j(j+1) - m^2\} \longrightarrow \Delta J_{\min}^2 = \frac{\hbar^2 |j|}{2} \quad (4.55)$$

lorsque $|m| = j$ (pour j fixé). L'incertitude sur \hat{J}_x et \hat{J}_y n'est nulle que pour le spin nul : $j = m = 0$ comme nous l'avons déjà vu.

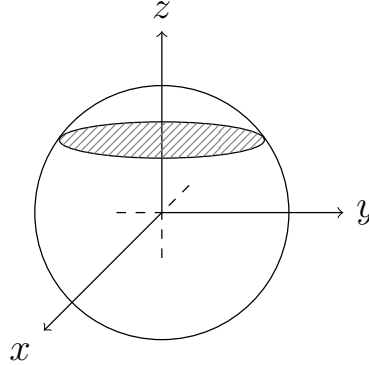


FIGURE 4.2

En effectuant le produit des variances, on obtient

$$\begin{aligned} \Delta J_x \Delta J_y &= \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - m^2) \\ &\geq \frac{\hbar^2}{2} (|m|(|m|+1) - m^2) = \frac{\hbar^2}{2} |m| \quad (\text{car } |m| \leq j) \end{aligned} \quad (4.56)$$

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

$$\Delta J_x \Delta J_y \geq \frac{1}{2} |[J_x, J_y]| \geq \frac{\hbar}{2} \underbrace{|\langle J_z \rangle|}_{m\hbar} \geq \frac{\hbar^2}{2} |m| \quad (4.57)$$

Les bornes obtenues sont en fait les états qui saturent le principe d'incertitude et ils correspondent aux états permis les plus proches des pôles nord et sud sur la sphère des moments cinétiques ($|j, m = j\rangle$ ou $|j, m = -j\rangle$).

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

Dans cette section, nous allons voir que si $\vec{J} = \vec{L}$, c'est-à-dire si le moment cinétique est un moment cinétique orbital, seules les *valeurs entières* de l et m sont permises (pas de valeurs demi-entières).

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

$$\begin{aligned}\hat{L}_z &= \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \quad (\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}) \\ &= -i\hbar(x\partial_y - y\partial_x)\end{aligned}\quad (4.58)$$

Pour démontrer que j (ici particularisé à $j = l$) doit être entier, il est plus commode de passer aux coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) :

$$\begin{cases} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{cases}\quad (4.59)$$

Réécrit dans ces coordonnées, nous obtenons

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}\quad (4.60)$$

Que devient alors un état propre de \hat{L}_z ? La fonction propre $\psi_m(\vec{r})$ de \hat{L}_z avec la valeur propre $m\hbar$ doit satisfaire l'équation

$$\begin{aligned}\hat{L}_z \psi_m(\vec{r}) &= m\hbar \psi_m(\vec{r}) \\ \Leftrightarrow -i\hbar \partial_\phi \psi_m(\vec{r}) &= m\hbar \psi_m(\vec{r})\end{aligned}\quad (4.61)$$

Pour résoudre ce problème, utilisons la méthode de Fourier (séparation des variables)

$$\psi_m(\vec{r}) = \Psi_m(r, \theta) \Phi_m(\phi)\quad (4.62)$$

En substituant cette solution séparées dans l'équation à satisfaire

$$\begin{aligned}-i\hbar \partial_\phi \Phi_m(\phi) &= m\hbar \Phi_m(\phi) \\ \Leftrightarrow \partial_\phi \Phi_m(\phi) &= im \Phi_m(\phi) \\ \Leftrightarrow \Phi_m(\phi) &= e^{im\phi}\end{aligned}\quad (4.63)$$

On trouve alors comme solution

$$\psi_m(r, \theta, \phi) = \Psi_m(r, \theta) e^{im\phi}\quad (4.64)$$

où $\Psi_m(r, \theta)$ est quelconque.

Par périodicité, $\phi \rightarrow \phi + 2\pi : \vec{r} = (x, y, z)$ reste inchangé, de même pour $\psi_m(\vec{r})$ (la fonction d'onde doit avoir une valeur en un point \vec{r}). Dès lors

$$\begin{aligned}e^{im(\phi+2\pi)} &= e^{im\phi} \\ e^{im2\pi} &= 1 \quad \implies m \in \mathbb{Z}\end{aligned}\quad (4.65)$$

Or, nous avons vu précédemment que

$$\begin{cases} l - m \in \mathbb{Z} \\ l + m \in \mathbb{Z} \end{cases} \quad (4.66)$$

Ceci démontre que

$$l \in \mathbb{Z} \quad (4.67)$$

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

REMARQUE. Les fonctions propres de \hat{L}^2 et \hat{L}_z en coordonnées sphériques sont les "*harmoniques sphériques*"

$$\begin{cases} \hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) \\ \hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \phi) \end{cases} \quad (4.68)$$

Ainsi, les $Y_l^m(\theta, \phi)$ forment une base hilbertienne des fonctions de carré sommable sur la sphère de rayon unité⁷.

4.4 Moment magnétique orbital, rapport gyromagnétique

La mise en évidence expérimentale de la quantification des moments cinétiques s'appuie sur le fait que lorsqu'une particule chargée possède un moment cinétique \vec{J} mais aussi un **moment magnétique** $\vec{\mu}$. Ainsi, l'orientation du champ magnétique peut avoir effet sur le moment magnétique : on observe un déplacement des niveaux d'énergies, permettant la mise en évidence du spin. Trois grande expériences ont montré l'existence du spin

1. Expérience de Stern-Gerlach (déviations d'un faisceau proportionnelle à $\vec{\mu}$) : celle-ci met en évidence le caractère discret du moment cinétique, son caractère quantique. Elle met également en évidence l'effet de spin $1/2$.
2. Effet Zeeman
3. Précession de Larmor : un dipôle va tourner lorsqu'il est placé dans un champ magnétique, causant des effets quantiques.

Introduisons l'observable **moment magnétique** (orbital)

$$\hat{\vec{\mu}} = \gamma_0 \hat{\vec{L}} \quad (4.69)$$

7. \triangleq Ce sont les $|l, m\rangle$ non pas en base position $|\vec{r}\rangle = |r, \theta, \phi\rangle$ mais plus rigoureusement en base $|\Omega\rangle = |\theta, \phi\rangle$.

où $\gamma_0 = \frac{q}{2m}$ est le **rapport gyromagnétique** et $\hat{\vec{L}}$ l'observable moment cinétique **orbital**.

L'énergie magnétique d'une particule de charge q , de masse m , de moment cinétique orbital \vec{L} , plongé dans un champ magnétique \vec{B} est donné par

$$\hat{H}_M = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B} \quad (4.70)$$

où \hat{H}_M est l'observable énergie magnétique et $\hat{\vec{\mu}}$ l'observable moment magnétique. Si on prend le cas particulier d'un atome, la particule chargée (électron) tourne dans un potentiel central : apparition d'une "boucle de courant" créant un "dipôle magnétique" $\vec{\mu}$ (moment (dipolaire) magnétique).

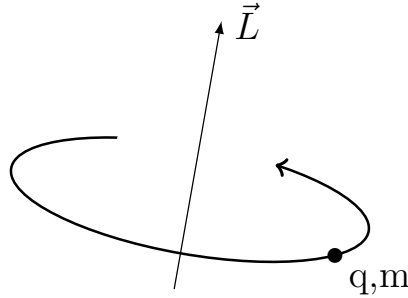


FIGURE 4.3

Pas de champ magnétique

Imaginons qu'il n'y ait pas de champ magnétique et que le potentiel soit central. Nous avons comme ECO

$$\{H, L^2, L_z\} \rightsquigarrow |n_r, l, m\rangle \rightarrow \begin{cases} E &= E(n_r, l) \\ L^2 &= l(l+1)\hbar^2 \\ L_z &= \hbar m \end{cases} \quad (4.71)$$

Ces observables ont donc un état propre commun renseigné ci-dessus. Il est important de remarquer que E n'est **pas** fonction de m (car $B = 0$). Comme $-l \leq m \leq l$ et que l'énergie n'est pas fonction de m , cette énergie est $2l+1$ fois dégénérée. Ces états propres sont donc aussi états propres de $\hat{\mu}_z = \gamma_0 \cdot \hat{L}_z$ avec comme valeur propre $\gamma_0 \cdot m\hbar$.

Pour un électron, nous avons

$$\gamma_0 = -\frac{e}{2m_e}, \quad \mu_z = -\frac{e}{2m_e} L_z = -m \frac{e\hbar}{2m_e} = -m\mu_B \quad (4.72)$$

où μ_z est la projection du moment magnétique suivant l'axe z , γ_0 est le rapport gyromagnétique de l'électron en orbite, m est entier et $\mu_B \approx 9.27 \times 10^{-24} J.T^{-1}$ est le *magnéton de Bohr*⁸. Sa valeur est toute petite car il est associé à l'interaction d'un unique électron dans un champ magnétique. Nous avons ici montré que la projection du moment magnétique ne peut pas prendre n'importe quelle valeur, mais seulement un nombre entier multiplié par une certaine constante.

8. Le magnéton de Bohr est l'unité quantique de moment magnétique d'un électron en orbite.

Avec un champ magnétique

Allumons maintenant un champ magnétique suivant l'axe z

$$\vec{B} = B\vec{1}_z \quad (4.73)$$

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

$$\hat{H}_M = -\hat{\mu}_z B = m \cdot \mu_B \cdot B \quad (4.74)$$

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

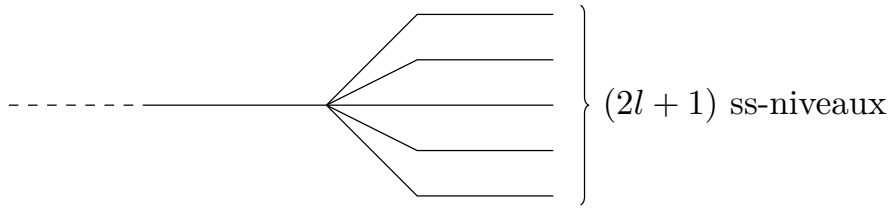


FIGURE 4.4

En effet $|n_r, l, m\rangle$ reste un état propre de \hat{L}_z (champ parallèle à z) et donc aussi de \hat{H}_M avec comme valeur propre $-\mu_z \cdot B$: la correction à l'énergie

$$\hat{H}_M = +m \cdot \mu_B \cdot B \quad (4.75)$$

où m est le nombre quantique magnétique, μ_B le magnéton de Bohr et B , le champ magnétique.

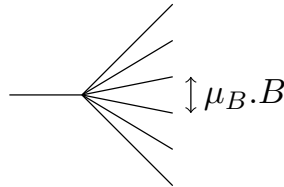


FIGURE 4.5

4.5 Moment magnétique intrinsèque, notion de spin

Généralisation : moment cinétique \vec{J}

Nous allons faire l'*hypothèse* que les arguments développés pour le moment cinétique orbital s'étendent à tout moment cinétique \vec{J} afin de généraliser ces notions.

Il est toujours possible d'établir un observable moment cinétique

$$\hat{\vec{\mu}} = \gamma \hat{\vec{J}}, \quad \hat{H}_M = -\hat{\vec{\mu}} \vec{B} \quad (4.76)$$

où γ est le rapport gyromagnétique et \vec{B} le champ magnétique.

On peut étendre ces formules à n'importe quel observable moment cinétique. Considérons un système se trouvant dans un sous-espace propre de \hat{J}^2 de valeur propre $j(j+1)\hbar^2$. On retrouvera la même levée de dégénérescence lorsqu'un champ est allumé avec l'apparition de $2j+1$ raies dans le spectre d'énergie, correspondant aux $2j+1$ valeurs de m . La différence majeure est que ici, contrairement à l , j peut être demi-entier. Si j est entier, nous observerons un nombre impair de raies. Inversement, si j est demi-entier, le nombre de raies observées sera paire.

L'étude expérimentale des spectres atomiques a montré de nombreux cas où il y a "clivage" en un nombre pair de raie. Par exemple si le spin vaut $1/2 \rightarrow j = \pm 1/2$ et on observe deux raies. C'est un comportement typique des atomes alcalins où \vec{J} est dû au moment orbital et au spin d'un seul électron. Une autre expérience connue est celle de Stern-Gerlach avec des atomes neutres d'argent : ils ont remarqué que sous l'effet d'un gradient de champ magnétique le faisceau se divise en deux, en accord avec un spin $1/2$.

Ces expériences peuvent s'expliquer si les particules (électrons) ont un moment magnétique **intrinsèque** (sans analogie classique) qui n'est pas dû au mouvement orbital et que l'on appelle **spin** \vec{S}

$$\hat{\mu}_S = \underbrace{g \cdot \gamma_0}_{\gamma} \hat{S}, \quad \hat{H}_M = -\hat{\mu}_S \cdot \vec{B} \quad (4.77)$$

où $g \approx 2$ est le *facteur gyromagnétique*⁹ et $\gamma_0 = -\frac{e}{2m_e}$ le rapport gyromagnétique de l'électron en orbite.

Le rapport gyromagnétique donne le lien entre moment cinétique et magnétique, mais dans le cas d'un spin il faut tenir compte de ce facteur gyromagnétique qui introduit une correction par rapport au cas orbital. Ce qui est intéressant (sans démonstration) c'est que ce facteur gyromagnétique peut être calculé. Si on prend la mécanique quantique relativiste (généralisation de l'équation de Schrödinger dans un cadre relativiste) on peut prouver que ce facteur¹⁰, après de rigoureux calculs, vaut exactement 2. Si on utilise une version encore plus complète (la théorie quantique des champs) où les champs sont également quantifiés, il est possible de recalculer encore plus précisément ce facteur. Ce qui est intéressant comme anecdote est que le calcul de g a été fait à plus de dix décimales, toutes vérifiées expérimentalement.

$$g = 2.00231930438$$

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

Formalisme du spin $1/2$

Le **spin** est un opérateur vectoriel \vec{S} dont les trois composantes sont des observables agissant dans un espace \mathcal{E}_H de dimension finie $2s+1$. Comme pour tout moment cinétique,

9. Nous avons $g = 1$ pour un moment d'origine orbitale.

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

nous avons toujours

$$\vec{S}, \quad \vec{S} \times \vec{S} = i\hbar \vec{S}, \quad [\vec{S}, S^2] = 0 \quad (4.78)$$

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

$$\{S^2, S_z\} \rightsquigarrow \begin{cases} S^2 |s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m_s\rangle \\ S_z |s, m_s\rangle = m_s \hbar |s, m_s\rangle \end{cases} \quad -s \leq m_s \leq s \quad (4.79)$$

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

$$\text{BASE : } \begin{cases} |+\rangle \equiv \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \Leftrightarrow j = 1/2; m = 1/2, & \text{spin up } \uparrow \\ |-\rangle \equiv \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \Leftrightarrow j = 1/2; m = -1/2, & \text{spin down } \downarrow \end{cases} \quad (4.80)$$

Appliquons les observables de notre ECOC à ces vecteurs de base

$$\begin{aligned} S^2 |\pm\rangle &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 |\pm\rangle = \frac{3\hbar^2}{4} |\pm\rangle \\ S_z |\pm\rangle &= \pm \frac{\hbar}{2} |\pm\rangle \end{aligned} \quad (4.81)$$

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

$$\hat{J}_{\pm} |jm\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \hbar |j, m \pm 1\rangle \quad (4.82)$$

On obtient alors

$$\begin{cases} S_+ |+\rangle = 0 \\ S_- |+\rangle = \hbar |-\rangle \end{cases} \quad \begin{cases} S_+ |-\rangle = \hbar |+\rangle \\ S_- |-\rangle = 0 \end{cases} \quad (4.83)$$

Nous avons obtenu les relations suivantes

$$\begin{cases} S_x = \frac{1}{2} (S_+ + S_-) \\ S_y = \frac{1}{2i} (S_+ - S_-) \end{cases} \quad (4.84)$$

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

$$\begin{cases} S_x |+\rangle = \frac{\hbar}{2} |-\rangle \\ S_x |-\rangle = \frac{\hbar}{2} |+\rangle \end{cases} \quad \begin{cases} S_y |+\rangle = +\frac{i\hbar}{2} |-\rangle \\ S_y |-\rangle = -\frac{i\hbar}{2} |+\rangle \end{cases} \quad (4.85)$$

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

$$|+\rangle \equiv |\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |-\rangle \equiv |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.86)$$

Il est commode d'utiliser la représentation matricielle définie ci-dessus pour les vecteurs d'état et les observables

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}_{\sigma_z}, \quad S_x = \frac{\hbar}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}_{\sigma_x}, \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}}_{\sigma_y}, \quad S^2 = \frac{3\hbar^2}{4} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\mathcal{I}} \quad (4.87)$$

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

$$\hat{S}_{x,y,z} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_{x,y,z}, \quad \sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1 \quad (4.88)$$

Et donc

$$S^2 = \frac{\hbar^2}{4}(1 + 1 + 1) = \frac{3\hbar^2}{4}1 \quad (4.89)$$

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

4.6 Règles de couplage de moments cinétiques

Ces règles ont une importance capitale lorsque l'on analyse finement les spectres (un niveau est en fait constitué de très fins sous-niveaux) afin d'arriver à la structure fine et hyperfine : ceci résulte des interactions magnétiques de l'électron dans l'atome et le couplage avec son spin.

1. *Couplage spin-orbite* : entre le moment magnétique lié au mouvement orbital de l'électron et le moment magnétique propre lié au spin de l'électron.

$$\begin{aligned} \vec{L} \cdot \vec{S} &\Rightarrow \text{Levée de dégénérescence} \\ &\Rightarrow \text{structure fine} \end{aligned} \quad (4.90)$$

2. *Couplage* entre le moment magnétique associé au spin de l'électron et celui du proton dans l'état fondamental de l'atome d'hydrogène

$$\vec{S}_e \cdot \vec{S}_p \Rightarrow \text{structure hyperfine} \quad (4.91)$$

Cette structure hyperfine mène à la raie à 21 cm (\equiv onde radio) de l'hydrogène atomique neutre : le fondamental est constitué de deux énergies très peu différentes correspondant à une raie de 21 cm. C'est cette raie qui a permis la détection de grands nuages interstellaires d'hydrogène atomique en astrophysique (radio-astronomie).

Afin de décrire ces couplages, il est nécessaire de définir un outil technique, à savoir l'addition de moments cinétiques en mécanique quantique. Soit

$$\left. \begin{array}{l} \vec{J}_1 \in \mathcal{E}_1 \\ \vec{J}_2 \in \mathcal{E}_2 \end{array} \right\} \quad \begin{aligned} \hat{\vec{J}} &= \hat{\vec{J}}_1 \times \hat{\vec{J}}_2 \\ &= \hat{\vec{J}}_1 \otimes 1_2 + 1_1 \otimes \hat{\vec{J}}_2 \end{aligned} \quad \hat{\vec{J}} \in \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2 \quad (4.92)$$

où $\hat{\vec{J}}$ est l'opérateur vectoriel "moment cinétique total". Les relations de commutations d'un moment cinétiques sont vérifiées par cet opérateur

$$\begin{cases} \vec{J} \times \vec{J} &= i\hbar \vec{J} \\ [J^2, \vec{J}] &= 0 \end{cases} \quad (4.93)$$

Montrons le

1. Sachant que les commutateurs entre deux opérateurs appartenant à deux espaces distincts sont nuls (autrement dit, $\hat{\vec{J}}_1$ commute avec $\hat{\vec{J}}_2$), nous pouvons directement écrire

$$\begin{aligned} [J_x, J_y] &= [J_{1x} + J_{2x}, J_{1y} + J_{2y}] \\ &= \underbrace{[J_{1x}, J_{1y}]}_{i\hbar J_{1z}} + \underbrace{[J_{2x}, J_{2y}]}_{i\hbar J_{2z}} = i\hbar J_z \end{aligned} \quad (4.94)$$

2. Commençons par développer le carré

$$[J_1^2 + 2\vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2 + J_2^2, J_{1z} + J_{2z}] \quad (4.95)$$

J_1^2 et J_2^2 commutent respectivement avec J_{1z} et J_{2z} et commutent entre eux (deux opérateurs appartenant à deux espaces distincts...). Nous avons alors le commutateur

$$[2\vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2, J_{1z} + J_{2z}] = 2[J_{1x}J_{2x} + J_{1y}J_{2y} + J_{1z}J_{2z}, J_{1z} + J_{2z}] \quad (4.96)$$

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

$$2[J_{1x}J_{2x}, J_{1z} + J_{2z}] + 2[J_{1y}J_{2y}, J_{1z} + J_{2z}] \quad (4.97)$$

Par les règles sur le commutateur, nous avons

$$2J_{1x}(-i\hbar)J_{2y} + 2(-i\hbar)J_{1y}J_{2x} + 2J_{1y}(i\hbar)J_{2x} + 2(i\hbar)J_{1x}J_{2y} = 0 \quad (4.98)$$

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

$$\{J^2, J_z, J_1^2, J_2^2\} \rightsquigarrow |j, m, j_1, j_2\rangle \quad (4.99)$$

Il s'agit de la *base couplée*.

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

$$\{J_1^2, J_{1z}, J_2^2, J_{2z}\} \rightsquigarrow |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \quad (4.100)$$

Il s'agit de la *base découplée*, c'est-à-dire le produit tensoriel de la base $|j_1, m_1\rangle$ et de la base $|j_2, m_2\rangle$.

Coefficients de Clebsch-Gordan

Ces coefficients permettent d'écrire la base couplée en fonction de la base découplée¹¹

$$|j, m, j_1, j_2\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{j, m} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \quad (4.101)$$

11. La justification de ces coefficients sera vue en séance d'exercices.

avec

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2, \quad J_z = J_{1z} + J_{2z} \quad \rightarrow m = m_1 + m_2 \quad (4.102)$$

Ce coefficient peut éventuellement être nul.

En procédant de façon itérative, on peut ainsi construire ligne par ligne tous les éléments de la base couplée : on applique \hat{J}_- aux états de la ligne précédente et on trouve un dernier état orthogonal pour la base couplée.

EXEMPLE $\begin{cases} j_1 = 2 \\ j_2 = 1 \end{cases}$

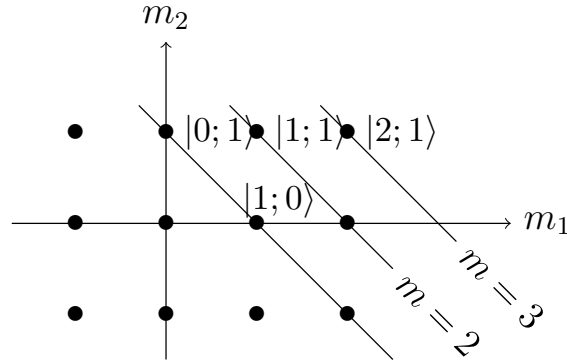


FIGURE 4.6

$$|j = 3, m = 3\rangle \equiv |m_1 = 2, m_2 = 1\rangle \xrightarrow{\hat{J}_-} |3, 2\rangle \equiv a |1, 1\rangle + b |2, 0\rangle \quad (4.103)$$

Mais aussi le vecteur orthogonal $|2, 2\rangle$. Ré-appliquons notre opérateur

$$|3, 2\rangle \xrightarrow{\hat{J}_-} |3, 1\rangle = a |2, -1\rangle + b |1, 0\rangle + c |0, 1\rangle, \quad |2, 2\rangle \xrightarrow{\hat{J}_-} |2, 1\rangle = a' |2, -1\rangle + b' |1, 0\rangle + c' |0, 1\rangle \quad (4.104)$$

Et aussi le vecteur orthogonal $|1, 1\rangle$, etc...

Après un certain moment, la liste cesse de s'allonger car on a la contrainte que $-j \leq m$ impliquant une valeur minimale de m .

On peut ainsi vérifier que le nombre total d'état est conservé.

$$\begin{cases} j = 2; & m = -2, -1, 0, 1, 2 \\ j = 1; & m = -1, 0, 1 \\ j = 0; & m = 0 \end{cases} \quad (4.105)$$

Relations triangulaires

La liste des états ne cesse de s'allonger jusqu'au moment où $m = |j_1 - j_2|$. On peut alors montrer que les **valeurs possibles de j** satisfont

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad (4.106)$$

avec $j + j_1 + j_2$ entier $\leftrightarrow \begin{cases} j & \text{entier} & \text{si } j_1 + j_2 & \text{entier} \\ & \text{demi-entier} & & \text{demi-entier} \end{cases}$

Chapitre 5

Méthodes d'approximation (Schrödinger indépendant du temps)

Nous avons rencontré quelques cas où l'équation de Schrödinger stationnaire (indépendante du temps) peut être résolue exactement. Il existe un relativement petit nombre d'autres problèmes pour lesquels on peut trouver la *solution analytique* (parfois très compliqué). La plupart du temps, pour les problèmes physiques intéressants (par exemple, un atome avec plus d'un électron) on doit recourir à des **méthodes d'approximation** (très utile pour des systèmes à N corps (atomes, molécules, noyaux atomiques, ...)).

Deux méthodes seront vues dans ce chapitre : la méthode des perturbations et la méthode des variations.

Pour les perturbations, on considère un hamiltonien proche du problème non perturbé qui est soluble. On part d'un problème proche où l'on a un hamiltonien diagonalisable et, à partir de ce système, on va "allumer" la perturbation et se rapprocher de la situation réelle. Ceci sera possible en utilisant divers développements en série afin de se rapprocher du cas qui nous intéresse.

Pour la méthode des variations, on va définir une fonctionnelle énergie sur laquelle on va appliquer la méthode des variations de sorte à minimiser l'énergie par rapport à une famille de "fonctions d'essai". On va ainsi définir une classe de fonctions d'onde, les fonctions d'essai, et on va essayer de trouver quelle est celle qui s'approche le plus de la fonction d'onde exacte.

On peut s'intéresser soit au problème stationnaire ou à l'évolution dans le temps. Pour la méthode des perturbations on verra comment l'utiliser pour l'équation stationnaire (ou indépendante du temps ; soit comment utiliser cette méthode pour approximer les états propres) ou alors dépendante du temps (comment peut-on approximer la dynamique d'un système toujours avec la méthode des perturbations). On en déduira la règle d'or de Fermi.

5.1 Méthode des perturbations

5.1.1 Principe de base

On veut résoudre le problème aux valeurs propres

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (5.1)$$

où \hat{H} est l'hamiltonien *perturbé* indépendant du temps. Il existe un autre hamiltonien qui est lui *non-perturbé*

$$\hat{H}_0 : \text{hamiltonien non perturbé} \quad (5.2)$$

Ce qui est intéressant, c'est que \hat{H}_0 est diagonalisable, ce qui n'est pas nécessairement le cas de \hat{H} . Cet hamiltonien non perturbé donne l'équation aux valeurs propres suivante

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (5.3)$$

où n est un nombre quantique. Les solutions de cette équation sont donc les solutions (désignées par $^{(0)}$) du problème non-perturbé. Il est possible de réécrire l'équation que l'on souhaite résoudre en fonction de l'Hamiltonien non perturbé

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad \text{où } \hat{W} = \lambda \hat{H}_1, \quad \lambda \in \mathbb{R} \quad (5.4)$$

où \hat{W} est un opérateur hermitien représentant la perturbation entre \hat{H}_0 (la référence) et \hat{H} et λ est un paramètre réel sans dimension.

NOTE : \hat{W} et \hat{H}_1 sont hermitiens puisque c'est le cas de \hat{H} et \hat{H}_0 .

Toute l'idée est de dire que la perturbation $\hat{W} = \lambda \hat{H}_1$ est petite par rapport à \hat{H}_0 pour n'apporter qu'une faible perturbation au spectre de \hat{H}_0 . Si $\lambda \ll 1$ on peut faire un développement en série de puissances du paramètre λ en supposant que les niveaux d'énergie et les états propres varient analytiquement en λ (dans un domaine de convergence autour de $\lambda = 0$). On recherche donc les solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (5.5)$$

Ré-insistons sur le fait que $E_n |\psi_n\rangle$ dépend du paramètre λ : on peut voir ce terme comme une fonction analytique de λ dans un certain domaine de convergence. L'hamiltonien \hat{H}_1 est introduit pour caractériser l'écart entre \hat{H} et \hat{H}_0 . Il ne s'agit que d'une ré-écriture de \hat{W} que l'on cherche également à paramétrer. Les limites suivantes sont vérifiées

$$\begin{cases} \lim_{\lambda \rightarrow 0} E_n &= E_n^{(0)} \\ \lim_{\lambda \rightarrow 0} |\psi_n\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle \end{cases} \quad (5.6)$$

Écrivons maintenant ces fonctions comme un développement en série de puissances de λ

$$\begin{cases} |\psi_n\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \\ E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \end{cases} \quad (5.7)$$

Il faut déterminer les coefficients de cette série de façon à ce que la solution soit valable pour toute valeur de λ (jusqu'à un rayon de convergence). Pour trouver ces coefficients, substituons ce développement en série dans l'équation de Schrödinger stationnaire que nous cherchons à résoudre

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) \left(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right) \\ = \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \left(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right), \quad \forall \lambda \end{aligned} \quad (5.8)$$

Le terme d'ordre 0 est connu mais les différentes corrections $(|\psi_n^{(1)}\rangle, E_n^{(1)}, |\psi_n^{(2)}\rangle, E_n^{(2)}, \dots)$ sont inconnues. Comme ces deux expressions doivent être valables pour tout λ , on va pouvoir procéder à une identification terme à terme

$$\begin{aligned} \lambda^0 : \hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle &= E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \\ \lambda^1 : \hat{H}_0 |\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}_1 |\psi_n^{(0)}\rangle &= E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle \\ \lambda^2 : \hat{H}_0 |\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{H}_1 |\psi_n^{(1)}\rangle &= E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle \\ &\dots \end{aligned} \quad (5.9)$$

La première ligne (λ^0) est trivialement vraie. Plus on monte en ordre, plus on aura une précision dans les séries de puissances. Il ne faut cependant pas oublier la condition de normalisation

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1, \quad \forall \lambda \quad (5.10)$$

On peut exprimer cette condition de normalisation en terme de puissances de λ .

$$\left(\langle \psi_n^{(0)} | + \lambda \langle \psi_n^{(1)} | + \lambda^2 \langle \psi_n^{(2)} | + \dots \right) \left(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right) = 1 \quad (5.11)$$

Nous pouvons à nouveau procéder par identification ¹

$$\begin{aligned} \lambda^0 : \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle &= 1 \\ \lambda^1 : \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle &= 0 = 2 \operatorname{Re} \left(\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \right) \\ \lambda^2 : \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle &= 0 = 2 \operatorname{Re} \left(\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle \right) + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &\dots \end{aligned} \quad (5.12)$$

La première ligne valant l'unité tout comme (??), les autres lignes doivent forcément être nulles. On peut remarquer que certains termes apparaissent sous la forme de conjugués, permettant de faire apparaître la partie réelle de ces termes ².

Pour trouver ces coefficients, il faut résoudre ce système (infini) de proche en proche (la connaissance de la seconde ligne est nécessaire à la résolution de la 3^e, ...). Plus on le résout "loin", plus la précision sera bonne. Comme la description du système perturbé se fait dans le même espace de Hilbert que le système non perturbé, on peut exprimer les $|\psi_n^{(i)}\rangle$ dans la base propre de \hat{H}_0 (non perturbé) :

$$|\psi_n^{(i)}\rangle = \sum_k C_k |\psi_k^{(0)}\rangle, \quad \forall n, i \quad (5.13)$$

1. La première ligne, l'ordre 0, est vrai par hypothèse.

2. En fait, ces conditions ne suffisent pas totalement et il faut encore fixer la phase des $|\psi_n^{(i)}\rangle$: $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(i)} \rangle \in \mathbb{R}, \forall i$. Ceci garanti que les $\psi_n^{(i)}$ ont tous la même phase.

où les $|\psi_k^{(0)}\rangle$ forment la base non-perturbée et les C_k sont les coefficients à déterminer. Il est alors possible de calculer les $|\psi_n^{(i)}\rangle$ et les $E^{(i)}$ en utilisant la série d'équations ci-dessus et en s'arrêtant à un ordre donné.

NOTE : la situation est différente si l'on perturbe un niveau non-dégénéré ou dégénéré!!

5.1.2 Perturbation d'un niveau non-dégénéré (1^{er} et 2^e ordre)

Nous allons ici chercher à obtenir une expression de nos énergies et états perturbés. Nous verrons plus tard que la dégénérescence joue un rôle important, mais commençons par nous attarder sur le cas non-dégénéré.

1. Perturbation au premier ordre (énergie)

Soit un niveau *non dégénéré* de \hat{H}_0 , d'énergie $E_n^{(0)}$ et d'état propre $|\psi_n^{(0)}\rangle$

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (5.14)$$

Nous allons partir de la première équation non triviale de (??) (soit celle de λ^1) et la multiplier à gauche par $\langle \psi_n^{(0)} |$

$$\underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle}_{E_n^{(0)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_{=0}} + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_{=0} + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_{=1} \quad (5.15)$$

On déduit directement que

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (5.16)$$

Ce résultat peut être écrit de façon plus générale

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \mathcal{O}(\lambda^2) \\ &= E_n^{(0)} + \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \\ &= E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | \underbrace{\lambda \hat{H}_1}_{\hat{W}} | \psi_n^{(0)} \rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \end{aligned} \quad (5.17)$$

On appelle

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (5.18)$$

le *déplacement de l'énergie* (au premier ordre)(en effet, rappelons que $\hat{W} = \hat{H} - \hat{H}_0$). Il s'agit de l'élément de matrice diagonal (valeur moyenne) de la perturbation \hat{W} dans l'état propre non-perturbé $|\psi_n^{(0)}\rangle$. Il s'agit de la *formule des perturbations* la plus commune.

Nous allons maintenant regarder la perturbation au premier ordre de l'état propre. Nous avons fait pour l'énergie, il faut faire de même pour l'état propre correspondant.

2. Perturbation au premier ordre (état propre)

La procédure est la même que pour l'énergie au premier ordre mais nous allons cette fois refermer la première équation non triviale de (??) avec $\langle \psi_k^{(0)} |$ où $k \neq n$. Le raisonnement est identique

$$\underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle}_{E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle} + \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_{=0 \text{ car } \perp (k \neq n)} \quad (5.19)$$

Après réarrangement, nous obtenons

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle = (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (5.20)$$

On peut développer $|\psi_n^{(1)}\rangle$ dans la base des états propre de l'état non perturbé

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_k |\psi_k^{(0)}\rangle \underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_{C_k} \quad (5.21)$$

où l'on reconnaît la relation de fermeture et où l'on reconnaît les coefficients C_k que l'on cherchait. Pour $k \neq n$, nous obtenons

$$C_k = \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (5.22)$$

En substituant et en utilisant $C_n = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$, on a

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle \quad (5.23)$$

L'expression

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (5.24)$$

devient alors

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \overbrace{\lambda \hat{H}_1}^{\hat{W}} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (5.25)$$

On obtient une relation "semblable" à celle trouvée pour l'énergie avec l'élément de matrice diagonal de la perturbation (soit la valeur moyenne). Ici, ce qui change, c'est que l'on a besoin de tous les éléments de matrice de l'Hamiltonien de perturbation $\hat{W} = \lambda \hat{H}_1$ entre les divers états propres non perturbés $|\psi_k^{(0)}\rangle_{k \neq n}$ et l'état propre non perturbé de référence $|\psi_n^{(0)}\rangle$. Si l'énergie était dégénérée, nous aurions un zéro au dénominateur : cette

expression n'est donc valable **que** pour des énergies **non**-dégénérées.

Dans l'expression (??), nous voyons apparaître la **condition de "petitesse" de \hat{W}** : pour que cela fonctionne correctement, il faut que le terme correctionnel de $|\psi_n\rangle$ soit relativement "petit" par rapport à $|\psi_n^{(0)}\rangle$ (et donc λ petit). L'état non-perturbé est pondéré par un coefficient 1 que l'on peut voir comme un vecteur colonne dont seul le premier élément est non nul et vaut l'unité. Lorsque l'on allume la perturbation, ce vecteur colonne se voit modifié

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (5.26)$$

où les ... représentent des "nouveaux" coefficients de pondération (dans le cas où la perturbation est allumée). La condition de validité de la méthode dit que tous ces "nouveaux" coefficients doivent être petit en norme.

$$\left| \langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle \right| \ll |E_n^{(0)} - E_k^{(0)}|, \quad \forall k \neq n \quad (5.27)$$

Il faut donc que les éléments de matrice de l'hamiltonien de perturbation \hat{W} soient petits par rapport aux différences d'énergie.

⚠ Cette condition ne peut pas être respectée si un des états k à la même énergie que l'état n de référence (cas **dégénéré**).

3. Perturbation au second ordre (énergie)

Le point de départ est toujours le même : nous repartons de notre système (??) obtenu par identification (pour le cas non-dégénéré) mais en considérant cette fois le terme quadratique. En multipliant à gauche par $\langle \psi_n^{(0)} |$:

$$\underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(2)} \rangle}_{E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle} + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_0 + E_n^{(2)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_1 \quad (5.28)$$

où le terme nul provient de la convention de phase adoptée. Dès lors

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (5.29)$$

Pour déterminer l'énergie à l'ordre deux, il est nécessaire de connaître l'état à l'ordre zéro et à l'ordre un : il faut travailler de proche en proche. En substituant l'expression de $|\psi_n^{(1)}\rangle$ précédemment obtenue :

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{k \neq n} \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (5.30)$$

L'expression

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (5.31)$$

devient alors

$$E_n = E_n^{(0)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \overbrace{\lambda \hat{H}_1}^{\hat{W}} | \psi_n^{(0)} \rangle}_{\Delta E_n^{(1)}} + \sum_{k \neq n} \underbrace{\frac{\left| \langle \psi_k^{(0)} | \overbrace{\lambda \hat{H}_1}^{\hat{W}} | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}}_{\Delta E_n^{(2)}} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (5.32)$$

Cette expression ne fait plus qu'apparaître les énergie et états propres de du problème non perturbé. Remarquons que la correction au deuxième ordre (terme en λ^2) pour l'état fondamental est toujours **négative** : le numérateur est toujours positif mais vu que $E_n^{(0)}$ est l'état fondamental, les $E_k^{(0)}$ seront toujours plus grand de sorte que le dénominateur soit toujours négatif.

$$\Delta E_n^{(2)} \leq 0 \quad (5.33)$$

NOTE : dans certains cas, il est possible d'écrire la correction d'ordre deux non pas comme une série mais sous forme compacte (par exemple, l'effet Stark pour un atome d'hydrogène).

EXEMPLE 1 : OSCILLATEUR HARMONIQUE DE RAIDEUR MODIFIÉE

Considérons un oscillateur harmonique d'une autre raideur. Il s'agit d'un cas académique (ce problème peut être résolu en posant $(1 + \lambda)\omega^2 = \Omega^2$) mais il est intéressant pour illustrer les différences obtenues entre la résolution analytique exacte et la méthode des perturbations.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad \text{où} \quad \begin{cases} \hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \\ \hat{H}_1 = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \end{cases} \quad (5.34)$$

L'hamiltonien qui nous intéresse est ainsi donné par

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m(1 + \lambda)\omega^2 x^2 \quad (5.35)$$

Nous connaissons les niveaux d'énergie (non dégénéré) de \hat{H}_0

$$E_n^{(0)} = \left(\frac{1}{2} + n\right) \hbar\omega \quad (5.36)$$

Calculons le déplacement de l'énergie au premier ordre

$$\Delta E_n^{(0)} = \langle \psi_n^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle = \lambda \langle V \rangle_{\psi_n^{(0)}} = \frac{\lambda}{2} E_n^{(0)} \quad (5.37)$$

où nous avons appliqué le théorème du Viriel ($\langle K \rangle = \langle V \rangle = \frac{E_n}{2}$). Nous obtenons comme énergie

$$E_n = \left(\frac{1}{2} + n\right) \hbar\omega + \frac{\lambda}{2} \left(\frac{1}{2} + n\right) \hbar\omega + \mathcal{O}(\lambda^2) = \left(\frac{1}{2} + n\right) \hbar\omega \left\{ 1 + \frac{\lambda}{2} + \mathcal{O}(\lambda^2) \right\} \quad (5.38)$$

La solution exacte est ³ (\hat{H} étant un oscillateur harmoniques, ses niveaux d'énergies sont bien connus)

$$E_n = \left(\frac{1}{2} + n\right) \hbar\Omega = \left(\frac{1}{2} + n\right) \hbar\sqrt{1 + \lambda} \quad (5.39)$$

Le résultat obtenu par la méthode des perturbations est bien le développement en série de puissance de λ ($\sqrt{1 + \lambda} \approx 1 + \frac{\lambda}{2}$ pour $\lambda \rightarrow 0$).

EXEMPLE 2 : POTENTIEL ANHARMONIQUE (POTENTIEL HARMONIQUE PERTURBÉ PAR UN POTENTIEL QUARTIQUE)

Considérons un exemple moins trivial que le précédent en rajoutant un potentiel anharmonique, ici un terme en x^4 .

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1 \quad \text{où} \quad \begin{cases} \hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \\ \hat{H}_1 = \frac{m^2\omega^3}{\hbar^2} x^4 \end{cases} \quad (5.40)$$

Le déplacement de l'énergie au premier ordre est donné par

$$\Delta E_n^{(0)} = \langle \psi_n^{(0)} | \lambda\hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle = \frac{\lambda m^2 \omega^3}{\hbar^2} \langle \psi_n^{(0)} | x^4 | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (5.41)$$

Cet élément de matrice peut être calculé, par exemple, de façon algébrique à l'aide des opérateurs de montée et de descente. Pour calculer ce déplacement, on peut utiliser les opérateurs de montée et de descente pour écrire x en fonction de ceux-ci

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (5.42)$$

Il faut dès lors calculer (en adoptant une notation efficace)

$$\langle n | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4 | n \rangle \quad (5.43)$$

où $|n\rangle$ désigne l'état propre de l'oscillateur harmonique non perturbé. Les seuls termes contribuant sont ceux qui provoquent deux montées et deux descentes (par exemple $\hat{a}\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger$). Mais arrêtons-nous là pour cet exemple et laissons-le en guise d'exercice.

5.1.3 Perturbation d'un niveau dégénéré (1^{er} ordre)

Considérons maintenant le cas où les énergies sont dégénérées : le niveau $E_n^{(0)}$ correspond à plusieurs états dégénérés $|\psi_{n,i}^{(0)}\rangle$ solutions de

$$\hat{H}_0 |\psi_{n,i}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_{n,i}^{(0)}\rangle, \quad i = 1, \dots, g_n \quad (5.44)$$

où i est un indice et g_n le degré de dégénérescence du niveau n .

3. Pourvu que $\lambda > -1$.

1. Perturbation au premier ordre (énergie)

On pourrait avoir une levée de la dégénérescence en allumant la perturbation⁴. Inversement, si nous avons quatre niveaux distincts, il peut être possible d'obtenir une quadruple dégénérescence en éteignant progressivement la perturbation, $\lambda \rightarrow 0$.

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} |\psi_{n,i}\rangle \equiv |\phi_{n,i}^{(0)}\rangle = \sum_{k=1}^{g_n} C_k |\psi_{n,k}^{(0)}\rangle \quad (5.45)$$

où $|\phi_{n,i}^{(0)}\rangle$ sont les états propres perturbés à l'ordre 0 (à déterminer) et C_k le coefficient que l'on veut déterminer pour chaque i . Nous voyons que les états propres perturbés $|\psi_{n,i}\rangle$ correspondant à ces niveaux non dégénérés $E_{n,i}$ tendent vers une certaine combinaison linéaire des $|\psi_{n,i}^{(0)}\rangle$ lorsque $\lambda \rightarrow 0$. En effet, il serait faux de croire que les $|\psi_{n,i}\rangle$ vont forcément tendre vers chacun des $|\psi_{n,i}^{(0)}\rangle$; il n'y a pas de raison de tendre justement vers les états de base choisis arbitrairement.

EXEMPLE : $g_n = 4$.

Pour $\lambda \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} |\psi_{n,3}\rangle &\rightarrow |\phi_{n,3}^{(0)}\rangle \neq |\psi_{n,3}^{(0)}\rangle \\ |\psi_{n,2}\rangle &\rightarrow |\phi_{n,2}^{(0)}\rangle \neq |\psi_{n,2}^{(0)}\rangle \\ |\psi_{n,1}\rangle &\rightarrow |\phi_{n,1}^{(0)}\rangle \neq |\psi_{n,1}^{(0)}\rangle \\ |\psi_{n,0}\rangle &\rightarrow |\phi_{n,0}^{(0)}\rangle \neq |\psi_{n,0}^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (5.46)$$

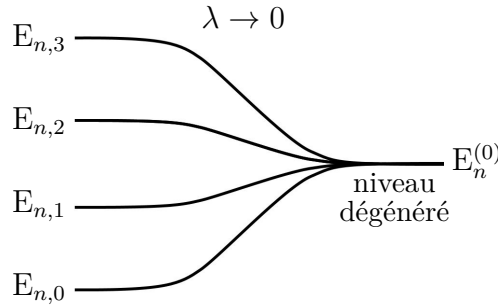


FIGURE 5.1

Même si il n'y a pas une correspondance, ces états vont tous tendre vers des états qui appartiennent à un même sous-espace propre, celui associé à $E_n^{(0)}$.

$$\begin{cases} |\psi_{n,i}\rangle = |\phi_{n,i}^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_{n,i}^{(1)}\rangle + \dots \\ E_{n,i} = E_n^{(0)} + \lambda E_{n,i}^{(1)} + \dots \end{cases} \quad (5.47)$$

Ce qui change c'est que ici, à cause de la dégénérescence, il faut calculer l'ordre zéro de la correction $|\phi_{n,i}^{(0)}\rangle$ (ce qui était avant trivial) en plus des autres termes.

4. En général, les valeurs propres de l'hamiltonien perturbé \hat{H} deviendront non dégénérées : phénomène de **clivage**.

En substituant dans l'équation de Schrödinger

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) \left(|\phi_{n,i}^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_{n,i}^{(1)}\rangle + \dots \right) = \left(E_n^{(0)} + \lambda E_{n,i}^{(1)} + \dots \right) \left(|\phi_{n,i}^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_{n,i}^{(1)}\rangle \right) \quad (5.48)$$

Par identification, on obtient pour l'ordre λ

$$\hat{H}_0 |\psi_{n,i}^{(1)}\rangle + \hat{H}_1 |\phi_{n,i}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_{n,i}^{(1)}\rangle + E_{n,i} |\phi_{n,i}^{(0)}\rangle \quad (5.49)$$

où $E_n^{(0)}$ est l'énergie dégénérée (indépendant de i).

En multipliant à gauche par $\langle \psi_{n,j}^{(0)} |$ avec $j = 1, \dots, g_n$ la base des états non perturbés, nous obtenons après simplification

$$\langle \psi_{n,j}^{(0)} | H_1 | \phi_{n,i}^{(0)} \rangle = E_{n,i}^{(1)} \langle \psi_{n,j}^{(0)} | \phi_{n,i}^{(0)} \rangle \quad (5.50)$$

Il faut maintenant exprimer les états propres perturbés $|\phi_{n,i}^{(0)}\rangle$ dans la **base arbitraire** des états propres non perturbés $|\psi_{n,k}^{(0)}\rangle$. Nous avons déjà écrit

$$|\phi_{n,i}^{(0)}\rangle = \sum_{k=1}^{g_n} C_k |\psi_{n,k}^{(0)}\rangle \quad (5.51)$$

Le but est d'ici de déterminer les coefficients C_k jusqu'ici inconnus afin d'obtenir les états propres de l'ordre 0, qui permettront le calcul de l'ordre 1, ...

Fixons n et i et substituons (??) dans (??)

$$\sum_{k=1}^{g_n} \langle \psi_{n,j}^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_{n,k}^{(0)} \rangle \cdot C_k = E_{n,i}^{(1)} \sum_{k=1}^{g_n} \underbrace{\langle \psi_{n,j}^{(0)} | \psi_{n,k}^{(0)} \rangle}_{\delta_{jk}} \cdot C_k \quad (5.52)$$

On retrouve bien les éléments de matrice de la perturbation. On peut ré-écrire cela de façon plus compacte

$$\sum_{k=1}^{g_n} \left[\underbrace{\langle \psi_{n,j}^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_{n,k}^{(0)} \rangle}_{\mathcal{M}_{jk}} - E_{n,i}^{(1)} \underbrace{\delta_{jk}}_1 \right] C_k = 0 \quad (5.53)$$

On reconnait un **problème aux valeurs propres** de la matrice \mathcal{M}_{jk} pour trouver la perturbation d'énergie à l'ordre 1, du sous-niveau i du niveau n , c'est-à-dire $E_{n,i}^{(1)}$. Ce problème n'a de solution (autre que triviale) seulement si son déterminant est nul

$$\det \left[\langle \psi_{n,j}^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_{n,k}^{(0)} \rangle - E_{n,i}^{(1)} \delta_{jk} \right] = 0 \quad (5.54)$$

Il faut donc diagonaliser cette matrice hermitienne pour trouver les corrections à l'énergie d'ordre 1 ainsi que les $C_k \equiv \langle \psi_{n,k}^{(0)} | \phi_{n,i}^{(0)} \rangle$ pour obtenir les états propre perturbés à l'**ordre 0**.

Intéressons-nous à la différence avec le cas précédent. A l'ordre 1, il suffisait de prendre l'unique élément de matrice $\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle$. Ici, à cause de la dégénérescence, il faut

exprimer ça sous la forme d'une matrice de perturbation dans l'espace propre du cas non-dégénéré. C'est cette matrice, d'ordre $g_n \times g_n$ qu'il faudra diagonaliser : les n valeurs propres donneront les n déplacements en énergie dus aux perturbations⁵.

$$\sum_k (\mathcal{M}_{jk} - E\delta_{jk})C_k = 0 \quad (5.55)$$

5.2 Méthode des variations

5.2.1 Fonctionnelle énergie, cas du niveau fondamental

a) Principe de base

Considérons un certain $|\phi\rangle \in \mathcal{E}_H$ quelconque, dépendant d'un ou plusieurs paramètres α , que l'on nomme *ket d'essai*. Cette méthode se base sur l'application d'une fonctionnelle⁶ particulière : à chaque $|\phi\rangle$ on va faire correspondre un nombre réel (fonction de $|\phi\rangle$). Cette "fonctionnelle particulière" n'est autre que la fonctionnelle énergie W :

Fonctionnelle énergie : $W(|\phi\rangle) \equiv \frac{\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle}$

(5.56)

On peut voir celle-ci comme une "*énergie moyenne de ϕ* ". En particulier, regardons l'application de la fonctionnelle sur un état propre

$W(|\psi_n\rangle) = E_n$

(5.57)

b) Cas du niveau fondamental

THÉORÈME : quel que soit le *ket* sur lequel on applique notre fonctionnelle, on obtient toujours une borne supérieure à l'énergie du niveau fondamental

$$\begin{aligned} W(|\phi\rangle) &\geq E_0 & \forall |\phi\rangle \\ W(|\phi\rangle) &= E_0 & \Leftrightarrow |\phi\rangle \propto |\psi_0\rangle \end{aligned} \quad (5.58)$$

où E_0 est l'énergie du fondamental et $|\psi_0\rangle$ est l'état fondamental exact.

Démonstration.

Exprimons $|\phi\rangle$ dans la base propre de \hat{H}

$$|\phi\rangle = \sum_n C_n |\psi_n\rangle \quad (5.59)$$

5. Le cas non dégénéré n'est que le cas particulier de la matrice 1×1

6. Soit une application $\mathcal{E}_H \rightarrow \mathbb{R}$.

On montre alors aisément le résultat annoncé

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \sum_{n,n'} C_n^* C_n \underbrace{\langle \psi_{n'} | \hat{H} | \psi_n \rangle}_{E_n \delta_{n,n'}} = \sum_n |C_n|^2 E_n \\ \langle \phi | \phi \rangle = \sum_{n,n'} C_n^* C_n \underbrace{\langle \psi_n | \psi_{n'} \rangle}_{\delta_{n,n'}} = \sum_n |C_n|^2 \\ \rightarrow \sum_n |C_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |C_n|^2 \Leftrightarrow \sum_n \underbrace{|C_n|^2}_{\geq 0, \forall n} \underbrace{(E_n - E_0)}_{\geq 0, \forall n} \geq 0 \end{array} \right. \quad (5.60)$$

L'égalité n'est possible que si tous les $C_n = 0$ sauf C_0 , c'est-à-dire $|\phi\rangle = C_0 |\psi_0\rangle$. \square

On peut ainsi avoir une assez bonne approximation du fondamental mais en l'approchant par le haut : il s'agit bien d'une borne supérieure.

Pour trouver le niveau fondamental, il faut minimiser $W(|\phi_\alpha\rangle) = W(\alpha)$: le problème sera de minimiser par rapport à α .

EXEMPLE : L'OSCILLATEUR HARMONIQUE

Supposons que l'on ne connaisse pas la fonction d'onde du fondamental (gaussienne). L'Hamiltonien de l'oscillateur harmonique est donné par

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (5.61)$$

Il faut choisir une fonction d'onde de x qui dépend de α en guise de fonction d'essai. Considérons

$$\phi(x) = \sqrt{\frac{2\alpha^3}{\pi}} \frac{1}{x^2 + \alpha^2} \quad (5.62)$$

Nous devons calculer⁷

$$\begin{aligned} \langle \phi_\alpha | \hat{H} | \phi_\alpha \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_\alpha(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) \phi_\alpha(x) dx \\ &= \frac{\hbar^2}{4m\alpha^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 \alpha^2 \end{aligned} \quad (5.63)$$

Nous devons minimiser cette fonction en α

$$E_{approx} = \min_{\alpha} W(\alpha) \quad (5.64)$$

En posant $x = \alpha^2$, on trouve

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{\hbar^2}{4mx} + \frac{1}{2}m\omega^2 x \\ \rightarrow 0 &= \frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{\hbar^2}{4mx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 \end{aligned} \quad (5.65)$$

Nous trouvons

$$x^2 = \frac{\hbar^2}{2m^2\omega^2} \Leftrightarrow \alpha^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{2}m\omega} \quad (5.66)$$

7. La fonction d'essai est entièrement réelle, il n'est pas nécessaire d'en prendre le conjugué.

En substituant ceci, on trouve l'énergie approximée

$$\begin{aligned}
E_{approx} &= \min_{\alpha} W(\alpha) \\
&= \frac{\hbar^2}{4m} \frac{m\omega\sqrt{2}}{\hbar} + \frac{1}{2} m\omega \frac{\hbar}{\sqrt{2}m\omega} \\
&= \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2}}
\end{aligned} \tag{5.67}$$

On vérifie bien que

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} < E_{approx} = \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2}} \tag{5.68}$$

REMARQUE 1 : il est possible de retrouver le principe d'incertitude de Heisenberg en se basant sur la relation

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \geq E_0, \quad \forall | \phi \rangle \text{ normalisé} \tag{5.69}$$

Soit l'oscillateur harmonique

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \tag{5.70}$$

On a donc

$$\frac{1}{2m} \langle \phi | p^2 | \phi \rangle + \frac{1}{2} m\omega^2 \langle \phi | x^2 | \phi \rangle \geq \frac{\hbar\omega}{2} \tag{5.71}$$

Multiplions cette expression par $2m$:

$$(m\omega)^2 \langle \phi | x^2 | \phi \rangle - \hbar(m\omega) + \langle \phi | p^2 | \phi \rangle \geq 0 \quad \forall (m\omega) \tag{5.72}$$

Il s'agit d'une équation du second degré en $(m\omega)$ dont les coefficients dépendent de $|\phi\rangle$. Pour que l'inégalité soit vraie, il faut que le discriminant de cette expression soit négatif ou nul

$$\Delta = \hbar^2 - 4 \langle \phi | x^2 | \phi \rangle \langle \phi | p^2 | \phi \rangle \leq 0 \quad \Leftrightarrow \quad \langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \tag{5.73}$$

Où encore

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \tag{5.74}$$

Ce résultat est logique si l'on se souvient que le principe d'incertitude d'Heisenberg découle du fait que l'on ne peut descendre plus bas que le fondamental sans quoi on connaîtrait la position et l'impulsion avec trop de précision. Ce n'est donc pas une surprise de déduire une telle expression du principe des variations.

REMARQUE 2 : LIEN AVEC LA THÉORIE DES PERTURBATIONS

Le premier ordre du calcul des perturbations est une **borne supérieure** de l'énergie du fondamental exact.

Pour les perturbations aux premier ordre

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \hat{H}_0 + \underbrace{\lambda \hat{H}_1}_{\hat{W}}, & E_0^{1er} &= E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} \\
& & &= \langle \psi_0^{(0)} | H_0 | \psi_0^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_0^{(0)} | H_1 | \psi_0^{(0)} \rangle \\
& & &= \langle \psi_0^{(0)} | H_0 + \lambda H_1 | \psi_0^{(0)} \rangle \\
& & &= \langle \psi_0^{(0)} | H | \psi_0^{(0)} \rangle \\
& & &\equiv W(|\psi_0^{(0)}\rangle) \geq E_0
\end{aligned} \tag{5.75}$$

En effet, il suffit de considérer que l'état non perturbé $|\psi_0^{(0)}\rangle$ joue le rôle de la fonction d'essai. On montre donc bien que le premier ordre des perturbations surestime toujours l'énergie fondamentale (ce qui est cohérent avec le fait que, pour le fondamental, la correction au second ordre est négative).

5.2.2 Théorème de Ritz

La fonctionnelle $W(|\phi\rangle)$ est **stationnaire** au voisinage des valeurs propres discrètes de \hat{H} , c'est-à-dire si $|\phi\rangle$ est un état propre de \hat{H} .

Dès lors, pour toute variation infinitésimale $|\delta\phi\rangle$, la variation de la fonctionnelle sera nulle ssi le *ket* d'essai est un des états propres de \hat{H} :

$$\delta W = 0, \quad \forall |\delta\phi\rangle \quad \Leftrightarrow \quad |\phi\rangle \text{ est au voisinage d'un } |\psi_n\rangle \tag{5.76}$$

Démonstration.

Partons d'un *ket* d'essai. Faisons lui subir une variation infinitésimale, de même pour W

$$\begin{aligned}
|\phi\rangle &\longrightarrow |\phi\rangle + |\delta\phi\rangle \\
W &\longrightarrow W + \delta W
\end{aligned} \tag{5.77}$$

Effectuons les calculs au premier ordre du calcul des variations. On peut réécrire la fonctionnelle en faisant passer le dénominateur de l'autre côté

$$\langle \phi | \phi \rangle W = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \tag{5.78}$$

Appliquons la variation infinitésimale

$$\langle \delta\phi | \hat{H} - W | \phi \rangle + \langle \phi | \hat{H} - W | \delta\phi \rangle = \langle \phi | \phi \rangle \delta W \tag{5.79}$$

1. Si la fonction d'essai est un état propre

$$\begin{aligned}
\frac{|\phi\rangle}{W} &= \frac{|\psi_n\rangle}{E_n} \Rightarrow \langle \delta\phi | \underbrace{\hat{H} - E_n}_{=0} | \psi_n \rangle + \underbrace{\langle \psi_n | \hat{H} - E_n}_{=0} | \delta\phi \rangle = \underbrace{\langle \psi_n | \psi_n \rangle}_{=1} \delta W
\end{aligned} \tag{5.80}$$

Dès lors

$$\delta W = 0, \quad \forall |\delta\phi\rangle \tag{5.81}$$

2. Si la fonctionnelle est stationnaire

$$\begin{aligned} \delta W = 0, \quad \forall |\delta\phi\rangle &\Rightarrow \langle\delta\phi|\hat{H} - W|\phi\rangle + \langle\phi|\hat{H} - W|\delta\phi\rangle = 0 && \forall |\delta\phi\rangle \\ &\Rightarrow -i\langle\delta\phi|\hat{H} - W|\phi\rangle + i\langle\phi|\hat{H} - W|\delta\phi\rangle = 0 && \forall i|\delta\phi\rangle \end{aligned} \quad (5.82)$$

En effet, puisque cette expression doit être vérifiée $\forall |\delta\phi\rangle$, on peut choisir $|\delta\phi'\rangle = i|\delta\phi\rangle$. En effectuant la différence (les i se simplifient, ils ne sont utiles que pour insérer un signe négatif)

$$\langle\delta\phi|\hat{H} - W|\phi\rangle = 0, \quad \forall \delta\phi \quad (5.83)$$

Puisque ceci est vrai pour toutes variations $|\delta\phi\rangle$

$$(\hat{H} - W)|\phi\rangle = 0 \quad (5.84)$$

Ceci n'est rien d'autre que l'équation de Schrödinger pour $|\phi\rangle$. On en déduit les implications suivantes

$$\hat{H}|\phi\rangle = W|\phi\rangle \quad \Rightarrow \quad |\phi\rangle = |\psi_n\rangle \quad ; \quad W = E_n \quad (5.85)$$

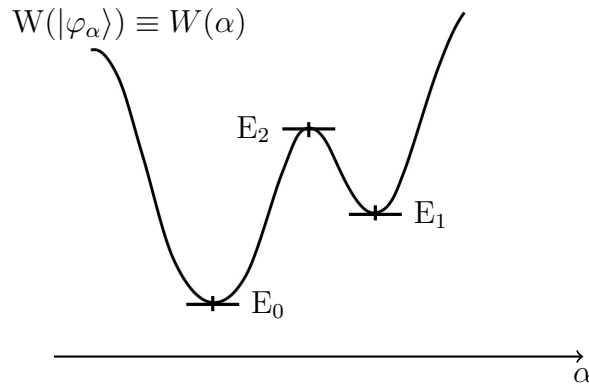
En 1., nous avons montré qu'un état propre implique un état stationnaire alors que en 2. nous avons montré que si la fonctionnelle est stationnaire, c'est qu'il s'agit d'un état propre. \square

INTÉRÊT DE CE RÉSULTAT : la méthode des variations nous fournit assez bonne estimation de l'énergie, le terme d'erreur étant quadratique.

$$W(|\psi_n\rangle + \epsilon|\xi\rangle) = E_n + \mathcal{O}(\epsilon^2), \quad \epsilon \ll 1 \quad (5.86)$$

où $\epsilon|\xi\rangle$ est un terme d'erreur. La **précision en énergie** est généralement bien meilleure que celle sur le *ket* d'essai.

Pour les états excités, en pratique, on cherche les extrema/points stationnaires de la fonctionnelle W en fonction du (des) paramètre(s) α , qui donneront des approximations des énergies/états propres exacts⁸.



8. Ceci est évidemment nettement plus difficile que de trouver le minimum, qui correspond à l'état fondamental.

FIGURE 5.2

Il existe une autre possibilité d'utiliser la méthode variationnelle pour **les états excités**. Supposons que l'on ait déjà obtenu l'état fondamental $|\psi_0\rangle$; E_0 . Pour une fonction d'essai $|\phi\rangle$ **orthogonale**⁹ à $|\psi_0\rangle$

$$|\phi\rangle = \sum_n C_n |\psi_n\rangle \quad \text{avec } C_0 = 0 \quad (5.87)$$

On obtient alors

$$W(|\phi\rangle) \geq E_1 \quad (5.88)$$

On obtient ainsi le premier état excité en minimisant la fonctionnelle.

Démonstration.

$$\begin{aligned} \langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle &\geq E_1 \langle\phi|\phi\rangle \\ \sum |C_n|^2 E_n &\geq E_1 \sum |C_n|^2 \end{aligned} \quad (5.89)$$

Comme

$$|\phi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} C_n |\psi_n\rangle, \quad C_0 = 0 \quad (5.90)$$

On montre que

$$\sum_{n=1}^{\infty} \underbrace{|C_n|^2}_{\geq 0} \underbrace{(E_n - E_1)}_{\geq 0} \geq 0 \quad (5.91)$$

□

Comment faire en sorte que $|\phi\rangle \perp |\psi_0\rangle$? En pratique, nous aurons à disposition d'autres observables telles que $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$. Il suffira de choisir une famille de fonctions d'essai qui soient fonctions propres d'une autre valeur propre de \hat{A} . Par exemple, si $l = 0$ donne le fondamental, on choisira une fonction d'essai avec $l = 1$ pour garantir l'orthogonalité.

9. Garanti en vertu, par exemple, d'une symétrie.

Chapitre 6

Méthodes d'approximation (Schrödinger dépendant du temps)

6.1 Méthode des perturbations dépendant du temps

6.1.1 Principe de base, résolution itérative, fréquence/pulsation de Bohr

Principe de base

Cette fois-ci, l'équation que nous voulons résoudre dépend du temps

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (6.1)$$

Afin de se rafraîchir la mémoire, ouvrons une petite parenthèse dans le cas où \hat{H} ne dépend pas du temps. L'intégration de Schrödinger donne

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\psi(t=0)\rangle \quad (6.2)$$

Il suffit dans ce cas de résoudre l'équation de Schrödinger **stationnaire**

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (6.3)$$

En exprimant $|\psi(t=0)\rangle$ dans la base propre $\{|\psi_n\rangle\}$

$$\begin{aligned} |\psi_n(0)\rangle = \sum_n a_n(0) |\psi_n\rangle \quad \rightarrow \quad |\psi(t)\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \left(\sum_n a_n(0) |\psi_n\rangle \right) \\ &= \sum_n a_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\psi_n\rangle \end{aligned} \quad (6.4)$$

I On voit apparaître une phase tournante devant chaque état propre, l'évolution du système est ici fixée par la résolution d'un problème aux valeurs propres (la dynamique du système est entièrement déterminée par les états propre de l'équation stationnaire). Fermons cette parenthèse et considérons un hamiltonien qui dépend du temps de la forme suivante

$$H(t) = H_0 + W(t) \quad (6.5)$$

La différence est que la perturbation $\hat{W}(t)$ dépend du temps alors que l'hamiltonien non perturbé est **indépendant** du temps. Le terme de perturbation est "petit" par rapport à la référence \hat{H}_0 et lui dépend du temps.

On suppose que l'on connaît la solution du problème non perturbé avec l'Hamiltonien \hat{H}_0 **indépendant du temps**. On peut donc écrire¹ en supposant que la perturbation est nulle avant l'instant $t = 0$

$$\hat{H}_0 |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle. \quad \text{On suppose } \hat{W}(t) = 0 \text{ pour } t < 0 \quad (6.6)$$

On suppose également que le système est initialement (jusqu'à l'instant $t = 0$) dans un des états propres, l'état initial $|\psi_i\rangle$ ².

$$|\psi(t=0)\rangle = |\psi_i\rangle \quad (6.7)$$

En résumé, nous avons un état stationnaire jusqu'à l'instant $t = 0$ où on allume une perturbation petite³ par rapport à \hat{H}_0 (par exemple un champ magnétique faible).

Système d'équations différentielles équivalent à l'équation de Schrödinger

Le point de départ c'est d'essayer de résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Pour se faire, nous écrirons un système d'équations différentielles à partir d'une équation différentielle. Pour cela, partons de

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{W}(t)) |\psi(t)\rangle \quad (6.8)$$

Cette équation régit l'évolution temporelle du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$. On peut exprimer $|\psi(t)\rangle$ à tout instant dans la base des états propres $|\psi_n\rangle$ à l'instant $t = 0$ (c'est-à-dire les états propres de \hat{H}_0) : $|\psi(t)\rangle = \sum_k C_k(t) |\psi_k\rangle$ où les $|\psi_k\rangle$ sont indépendants du temps et les C_k sont les coefficients de Fourier **dépendant** ici du temps. On obtient alors

$$i\hbar \sum_k \frac{d}{dt} C_k |\psi_k\rangle = \sum_k C_k \underbrace{\hat{H}_0}_{E_k |\psi_k\rangle} |\psi_k\rangle + \sum_k C_k \hat{W}(t) |\psi_k\rangle \quad (6.9)$$

Si on projette à gauche sur $\langle \psi_n |$, $\forall n$, seul le terme n va rester dans la somme⁴. On en tire le système d'équations différentielles (couplées) suivant :

$$\forall n : i\hbar \frac{d}{dt} C_n = C_n E_n + \sum_k C_k \underbrace{\langle \psi_n | \hat{W}(t) | \psi_k \rangle}_{W_{n,k}(t)} \quad (6.10)$$

1. On fait l'hypothèse que les niveaux sont non-dégénérés pour simplifier la présentation.

2. On peut imaginer que, juste avant $t = 0$, on a effectué une mesure qui a sélectionné l'état propre $|\psi_i\rangle$.

3. On supposera dans la suite que $\hat{W}(t) = \lambda \hat{V}(t)$, $\lambda \ll 1$

4. États orthonormés formant une base.

où $W_{n,k}(t)$ est la matrice des éléments de matrice de $W(t)$ dans la base non perturbée : cette matrice dépend du temps.

S'il n'y avait pas de perturbation, les C_k seraient juste les coefficients de base avec une phase tournante. On peut simplifier ce système en s'inspirant cette solution⁵. Posons alors

$$C_n(t) = b_n(t).e^{-\frac{i}{\hbar}.E_n t} = b_n(t).e^{\frac{1}{i\hbar}.E_n t} \quad (6.11)$$

Le fait qu'il y ait une perturbation fait que l'on va s'écarter de la solution analytique connue où les $b_n(t)$ sont constantes. En dérivant par rapport au temps

$$i\hbar \left(\frac{d}{dt} b_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} + \frac{E_n}{i\hbar} b_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \right) = b_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} E_n + \sum_k b_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} W_{n,k}(t) \quad (6.12)$$

soit encore, un système d'équations différentielles couplées pour $b_n(t)$

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} W_{n,k}(t) b_k, \quad \forall n \quad (6.13)$$

où $\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}$ est la *pulsation de Bohr* de l'Hamiltonien \hat{H}_0 associée à la transition $k \rightarrow n$.

La force de couplage de la transition $k \rightarrow n$ est donné par

$$W_{n,k}(t) = \langle \psi_n | \hat{W}(t) | \psi_k \rangle \quad (6.14)$$

Celle-ci sera d'autant plus grande que la transition est forte.

Le système décrit par (??) est exact, mais il se prête bien à une résolution itérative par **perturbation** lorsque $W(t)$ "petit"⁶. Nous allons écrire la perturbation

$$\hat{W}(t) = \lambda \hat{V}(t) \quad (6.15)$$

avec $\lambda \ll 1$, un paramètre adimensionnel réel. Comme la résolution de l'équation exacte n'est pas toujours possible, nous allons la ré-écrire en puissance de λ . Posons

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + \dots \quad (6.16)$$

En substituant dans (??) ($\forall n, \forall \lambda$)

$$i\hbar \frac{d}{dt} (b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + \dots) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} \lambda V_{n,k}(t) [b_k^{(0)}(t) + \lambda b_k^{(1)}(t) + \lambda^2 b_k^{(2)}(t) + \dots] \quad (6.17)$$

5. Solution dépendante du temps que l'on obtiendrait pour l'Hamiltonien non-perturbé \hat{H}_0 .

6. Ceci sera défini rigoureusement plus tard.

Appelons s la puissance de λ ($s = 0$ désigne alors le terme indépendant de λ) et, ceci étant vrai pour tout λ , identifions les termes

$$\begin{aligned}
s = 0; \quad & i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(0)}(t) = 0 \quad \rightarrow b_n^{(0)} = \text{cste} \\
s = 1; \quad & i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(1)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} V_{nk}(t) b_k^{(0)}(t) \\
& \dots \\
s \quad ; \quad & i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(s)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} V_{nk}(t) b_k^{(s-1)}(t) \quad \forall s \geq 1
\end{aligned} \tag{6.18}$$

où $V_{nk}(t) \equiv \langle \psi_n | V(t) | \psi_k \rangle$.

Nous avons ici établi un système différentiel. On remarque que chaque système s fait intervenir les solutions du systèmes précédent ($s - 1$), ce qui permet une **résolution itérative**. Pour la résolution, il est nécessaire de préciser les conditions initiales, désignées par la lettre i ci-dessous. Supposons qu'à l'état initial, nous sommes dans un état propre de l'état non-perturbé

$$CI : |\psi(t=0)\rangle = |\psi_i\rangle \tag{6.19}$$

En se basant sur

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k C_k(t) |\psi_k\rangle = \sum_k b_k(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} |\psi_k\rangle \tag{6.20}$$

Il en vient que

$$b_n(t=0) = \delta_{n,i} \tag{6.21}$$

Le développement en série de λ de $b_n(t)$ en $t = 0$ étant donné par

$$b_n(0) = b_n^{(0)}(0) + \lambda b_n^{(1)}(0) + \lambda^2 b_n^{(2)}(0) + \dots \tag{6.22}$$

Il est possible d'écrire notre condition initiale en terme de perturbation. Connaissant la valeur à l'ordre zéro, par identification (l'expression devant être vraie $\forall \lambda$), tous les autres termes doivent forcément être nuls

$$\begin{cases} b_n^{(0)} = \delta_{n,i} \\ b_n^{(s)} = 0 \end{cases} \quad \forall s \geq 1 \tag{6.23}$$

Compte-tenu de ce résultat, ré-écrivons notre système différentiel provenant de (??) et ??,

$$\begin{aligned}
s = 0; \quad & \rightarrow b_n^{(0)}(t) = \delta_{n,i} \\
s = 1; \quad & \rightarrow b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \sum_k e^{i\omega_{nk}t'} V_{nk}(t') \delta_{k,i} dt' = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t') dt' \\
s = 2; \quad & i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(2)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} V_{nk}(t) \cdot \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t''} V_{ni}(t'') dt'' \\
& \rightarrow b_n^{(2)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt' \sum_k e^{i\omega_{nk}t'} V_{nk}(t') \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_{ki}t''} V_{ki}(t'') dt'' \\
& \dots
\end{aligned} \tag{6.24}$$

On peut continuer à résoudre ce système de proche en proche.

6.1.2 Probabilité de transition, perturbation constante

Probabilité de transition

Supposons que $W(t)$ est assez "petit" ($\lambda \ll 1$) pour que l'on puisse se contenter des perturbations au premier ordre. On s'intéresse aux coefficients donnant les amplitudes de probabilité d'occuper chacun des états n :

$$\begin{aligned} b_n(t) &= b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \mathcal{O}(\lambda^2) \\ &= \delta_{n,i} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} W_{ni}(t') dt' \end{aligned} \quad (6.25)$$

où $W_{ni} \equiv \lambda V_{ni}$. On s'intéresse à la probabilité de transition suivante : quelle est la probabilité d'être initialement dans l'état initial i et, après allumage de la perturbation, de se trouver dans un état f à l'instant t

$$\mathbb{P}_{if}(t) = |\langle \psi_f | \psi(t) \rangle|^2 = |C_f(t)|^2 = |b_f(t)|^2 \quad (6.26)$$

On peut directement lire cette probabilité en remplaçant n par f dans (??) et en prenant le module carré de cette expression :

$$\mathbb{P}_{if}(t) = \left| \delta_{i,f} + \underbrace{\frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt'}_{\text{terme en } \lambda} + \underbrace{\mathcal{O}(\lambda^2)}_{\text{néglige}} \right|^2 \quad (6.27)$$

Deux cas peuvent se manifester

1. Si $f \neq i$, il s'agit d'une "vraie" transition ⁷

$$\mathbb{P}_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') \right|^2 + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (6.28)$$

On peut interpréter ceci de la façon suivante : une perturbation a lieu dans une fenêtre temporelle $0 - t$ et est nulle en dehors. Ceci n'est autre que le module carré de la transformée de Fourier de l'élément de matrice $W_{fi}(t)$ (nulle avant 0 et après t) calculée en ω_{fi} , la fréquence de Bohr de la transition $i \rightarrow f$ considérée.

2. Si $f = i$, on "reste" sur place

$$\begin{aligned} \mathbb{P}_{ii}(t) &= \left| \overbrace{1}^{\text{Re}} + \overbrace{\frac{1}{i\hbar} \dots}^{\text{Im}} + \mathcal{O}(\lambda^2) \right|^2 \\ &= 1 + \underbrace{\frac{1}{\hbar} \left| \int \dots \right|^2}_{\text{terme en } \lambda^2} + \mathcal{O}(\lambda^2) \\ &= 1 + \mathcal{O}(\lambda^2) \end{aligned} \quad (6.29)$$

7. Le terme en $\mathcal{O}(\lambda^3)$ vient du produit $(\lambda + \mathcal{O}(\lambda^2))(\lambda + \mathcal{O}(\lambda^2))$.

Ce résultat n'est pas très intéressant. Cette expression est donc moins précise que celle de \mathbb{P}_{if} . Si on veut malgré tout calculer la probabilité de rester sur l'état initial, il est plus précis d'écrire simplement

$$\mathbb{P}_{ii}(t) = 1 - \sum_{f \neq i} \mathbb{P}_{if}(t) \quad \longleftarrow \quad \text{erreur en } \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (6.30)$$

On ne peut pas aller plus loin tant que l'on ne pose pas une forme spécifique de la perturbation $W_{fi}(t)$. Nous allons considérer un cas horriblement particulier, celui d'une perturbation constante.

Perturbation constante

On suppose une perturbation "échelon", constante de 0 à t et nul pour $t' > t$

$$W_{fi}(t') = W_{fi}, 0 \leq t' \leq t \quad (6.31)$$

La probabilité de transition $i \rightarrow f$ devient

$$\begin{aligned} \mathbb{P}_{if}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| W_{fi} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t} dt \right|^2 \\ &= \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} \left| \frac{e^{i\omega_{fi}t} - 1}{i\omega_{fi}} \right|^2 = \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} \underbrace{\left(\frac{\sin \frac{1}{2}\omega_{fi}t}{\frac{1}{2}\omega_{fi}} \right)^2}_{\equiv F(\omega_{fi}, t)} \end{aligned} \quad (6.32)$$

où $F(\omega_{fi}, t)$ est une fonction périodique du temps (pour ω_{fi} fixé).

$$F(\omega, t) = \left(\frac{\sin \frac{1}{2}\omega t}{\frac{1}{2}\omega} \right)^2 \quad (6.33)$$

Ceci n'est rien d'autre que la transformée de Fourier d'une fenêtre constante entre 0 et t évaluée à la fréquence de Bohr.

1. $F(\omega, t)$ fonction de t (pour ω fixé \equiv pour une transition donnée⁸).

Comment évolue dans le temps la probabilité de transition ? On peut écrire, en utilisant la formule de l'arc-double

$$F(\omega, k) = \frac{1}{2} \frac{(1 - \cos \omega t)}{\frac{\omega^2}{4}} = \frac{2}{\omega^2} (1 - \cos \omega t) \quad (6.34)$$

La probabilité de transition devient alors

$$\mathbb{P}_{if}(t) = \frac{2|W_{fi}|^2}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} (1 - \cos \omega_{fi}t) \quad (6.35)$$

Pour que le calcul perturbatif soit correct, il faut que

$$\frac{4|W_{fi}|^2}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} \ll 1 \quad \Leftrightarrow \quad |W_{fi}| \ll |E_f - E_i| \quad (6.36)$$

8. On suppose $E_f \neq E_i$.

Ceci précise la condition de "petitesse" de $W(t)$: le coupage entre l'état final et l'état initial doit être beaucoup plus petit que la différence d'énergie entre ces états. Cette différence ne doit cependant pas être trop petite afin d'avoir le temps d'observer les oscillations.

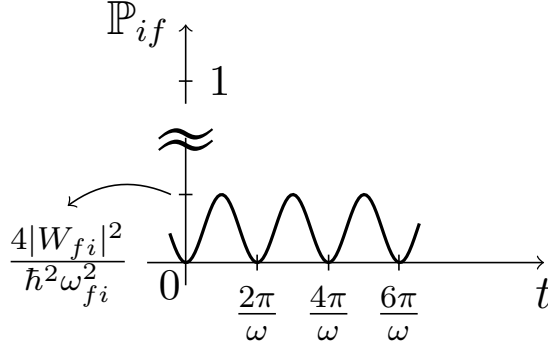


FIGURE 6.1

En effet, cette oscillation périodique (\mathbb{P}_{if} est périodique⁹ ne peut se voir expérimentalement que si le temps après lequel on observe est assez long devant le **temps de Bohr** (temps caractéristique de la transition) :

$$\text{Temps de Bohr : } t \gtrsim t_B \equiv \frac{2\pi\hbar}{|E_f - E_i|} = \frac{h}{|E_f - E_i|} \quad (6.37)$$

2. $F(\omega, t)$ fonction de ω (à un instant donné).

On cherche à voir, à un instant t donné, comment se répartit la probabilité de transition vers les divers niveaux finaux f possibles. Remarquons que nous travaillons avec une fonction paire en ω , qui atteint son maximum en $\omega = 0$

$$F(\omega, t) = t^2 \text{sinc}^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) \quad (6.38)$$

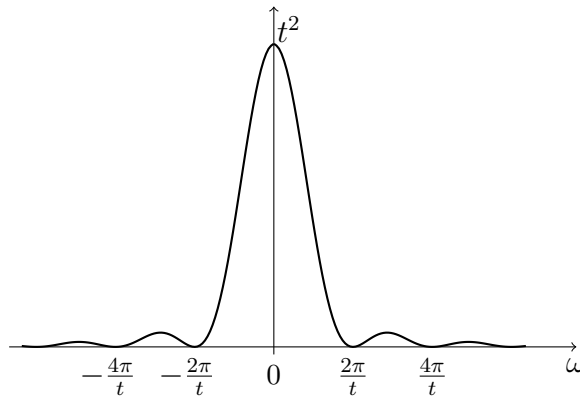


FIGURE 6.2

Cette fonction gouverne la probabilité de transition. Il s'agit d'un sinus cardinal dont le lobe central est plus important que les autres : l'essentiel de la probabilité

9. De période $\frac{2\pi}{\omega}$, ce qui correspond également au temps de Bohr.

de transition va se situer dans des états finaux qui ont des énergies proches de l'état initial. Il s'agit d'une fenêtre de largeur $\frac{4\pi}{k}$, soit la largeur entre les deux premiers zéros (l'un positif, l'autre négatif)

$$|\omega_{fi}| = \frac{|E_f - E_i|}{\hbar} \leq \frac{2\pi}{t} \quad \Leftrightarrow \quad |E_f - E_i| \leq \frac{2\pi\hbar}{t} = \frac{h}{t} \quad (6.39)$$

Lorsque $t \rightarrow \infty$, ce domaine où la fonction prend des valeurs grandes se rétrécit de plus en plus, et F devient proportionnel à $\delta(\omega)$.

$$\text{Pour } t \rightarrow \infty : F(\omega, t) \approx 2\pi t \delta(\omega) \quad (6.40)$$

CONCLUSION : on voit que les transitions qui conservent approximativement l'énergie sont favorisées par rapport aux autres après un temps assez long.

△ Cette notion de *conservation approximative* dépend du temps où est effectué la mesure. Étant donné que l'Hamiltonien $\hat{H}(t)$ dépend du temps, on ne devrait plus avoir conservation de l'énergie exacte.

6.1.3 Règle d'or de Fermi, notion de densité d'états

La "règle d'or" de Fermi concerne un cas très important où la transition ne se fait pas vers un état discret (ou plusieurs) mais vers un ensemble continu d'états finaux : **continuum**. Cette situation se rencontre dans la dissociation de systèmes (fission, radioactivité α , ...), lors de l'émission de nouvelles particules (émission d'un photon lors d'une transition électromagnétique, ou d'un électron et d'un antineutrino lors d'une transition β^-), ...

Le fait qu'il y ait plusieurs particules dans l'état final implique que l'énergie de cet état final peut prendre un continuum de valeurs (correspondant, par exemple, aux différentes façons dont les particules peuvent être émises).

Les formules précédemment étudiées peuvent être reprise à condition de remplacer les sommes discrètes par des intégrales. Imaginons que nous avons initialement un niveau d'énergie i et que cet unique niveau évolue vers un continuum. Soit un domaine D_α de ce continuum. La probabilité de transition de l'état discret $|i\rangle$ vers l'ensemble continu des états finaux $|\alpha\rangle$ est

$$\mathbb{P}(i \rightarrow D_\alpha, t) = \int_{D_\alpha} |\langle \alpha | \psi(t) \rangle|^2 d\alpha \quad (6.41)$$

Intéressons-nous au produit scalaire apparaissant ci-dessus

$$|\langle \alpha | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |W_{\alpha i}|^2 F(\omega, t) \quad (6.42)$$

où $W_{\alpha, i} = \langle \alpha | \hat{W} | i \rangle$, $F(\omega, t) = \left(\frac{\sin \frac{1}{2}\omega t}{\frac{1}{2}\omega} \right)^2$ et $\omega = \frac{E - E_i}{\hbar}$ avec E_i l'énergie initiale et E l'énergie de l'état $|\alpha\rangle$. Pour exprimer notre probabilité, il faut regarder tous les états finaux qui ont une énergie E . On utilise pour cela¹⁰

$$d\alpha = \rho(E).dE \quad \Leftrightarrow \quad \rho(E) = \frac{d\alpha}{dE} \quad (6.43)$$

10. On suppose que α est une fonction connue de E (monotone, croissante et dérivable).

où $\rho(E)$ est la **densité d'états** (finaux), soit le nombre de niveaux (valeurs de α) par intervalle d'énergie dE au voisinage de E . En substituant cette expression dans (??)

$$\mathbb{P}(i \rightarrow D_f, t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_{D_f} |\langle \alpha(E) | \hat{W} | i \rangle|^2 F\left(\frac{E - E_i}{\hbar}, t\right) \underbrace{\frac{d\alpha}{dE}}_{\rho(E)} dE \quad (6.44)$$

où D_f est le domaine sur E correspondant à D_α sur α et où l'on a multiplié le membre de droite par dE/dE dans le but de faire apparaître ρ . Pour un temps suffisamment grand¹¹

$$F(\omega, t) \approx 2\pi t \delta(\omega) \quad (6.45)$$

Après substitution

$$\mathbb{P}(i \rightarrow D_f, t) \approx \frac{1}{\hbar^2} \int |\langle \alpha(E) | \hat{W} | i \rangle|^2 2\pi t \delta\left(\frac{E - E_i}{\hbar}\right) \rho(E) dE \quad (6.46)$$

Sachant que $\delta(f(x)) = \sum_k \frac{\delta(x - x_k)}{f'(x_k)}$ où $\{x_k\}$ sont les zéros de $f(x)$, $\delta\left(\frac{E - E_i}{\hbar}\right)$ devient $\frac{\delta(E - E_i)}{1/\hbar}$:

$$\mathbb{P}(i \rightarrow D_f, t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_{D_f} |\langle \alpha(E) | \hat{W} | i \rangle|^2 2\pi \hbar t \delta(E - E_i) \rho(E) dE \quad (6.47)$$

On s'intéresse au cas où E_i appartient à l'intervalle d'énergie D_f car sinon $\mathbb{P} = 0$. Donc, lorsque $E_i \in D_f$,

$$\mathbb{P}(i \rightarrow D_f, t) = \frac{2\pi t}{\hbar} |\langle \alpha(E_i) | \hat{W} | i \rangle|^2 \rho(E_i) \quad (6.48)$$

où $|\alpha(E_i)\rangle$ correspond à l'état du système final ayant la même énergie que l'état initial et $\rho(E_i)$ la densité d'états finaux à cette même énergie initiale E_i .

On observe que la probabilité de transition croît **linéairement** avec le temps : intéressons-nous à sa dérivée

$$w_{if} = \frac{d}{dt} \mathbb{P}(i \rightarrow D_f, t) \approx \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \alpha(E_i) | \hat{W} | i \rangle|^2 \rho(E_i) \quad (6.49)$$

Il s'agit de la "**règle d'or**" de Fermi (Fermi "golden rule"). Par définition, ceci n'est rien d'autre que la probabilité de transition par unité de temps. Avec elle, nous pouvons écrire

$$\mathbb{P}(i \rightarrow D_f, t) = w_{if} t \quad (6.50)$$

où w_{if} est donné par la règle d'or de Fermi.

11. Ceci permet de ne devoir tenir compte que des états finaux qui ont la même énergie que l'état initial : on sélectionne l'état final ayant l'énergie initiale E_i

Nous avons vu que le calcul des perturbation n'est valable que si

$$\mathbb{P} \ll 1 \quad \Leftrightarrow \quad t \ll \frac{1}{w_{if}} \quad (6.51)$$

La formule établie pour \mathbb{P} n'est donc valable que dans un domaine de temps très courts ce qui est surprenant vu la façon dont on l'a calculé (limite $t \rightarrow \infty$) : la formule de w_{if} a en fait un domaine de validité beaucoup plus important.

On remarque que dans cette règle d'or de Fermi, l'énergie est conservée exactement : ceci est dû à l'approximation $F(\omega, t) \approx 2\pi t \delta(\omega)$. En réalité, la conservation n'est pas exacte mais elle est d'autant plus précise que t est grand.

6.2 Approximation soudaine

L'approximation soudaine s'applique dans le cas où \hat{H} dépend du temps, mais varie très rapidement par rapport au temps caractéristique du système. Il s'agit par exemple du cas de la désintégration β d'un atome : la dynamique du noyau peut être vue comme une modification instantanée de l'hamiltonien des électrons au moment où la désintégration se produit.

Mathématiquement, cela se modélise simplement (on suppose que les deux hamiltoniens (qui ne dépendent pas du temps) sont "connus", c'est-à-dire que leurs valeurs et vecteurs propres sont connus)

$$\hat{H} = \begin{cases} \hat{H}_0 & t < 0, \\ \hat{H}_1 & t \geq 0, \end{cases} \quad \begin{cases} \hat{H}_0 |\psi_k\rangle = E_k^{(0)} |\psi_k\rangle \\ \hat{H}_1 |\phi_n\rangle = E_n^{(1)} |\phi_n\rangle \end{cases} \quad (6.52)$$

Cet Hamiltonien présente une discontinuité en $t = 0$, de même pour la dérivée du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$. Par contre, le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$, lui, est **continu** dans le temps : "le vecteur d'état ne change pas instantanément au moment où l'on passe de \hat{H}_0 à \hat{H}_1 ".

La seule évolution temporelle se produisant à l'instant $t = 0$, les deux sous-hamiltoniens ne dépendent pas du temps : on peut écrire les états comme une combinaison avec des phases tournantes

$$|\psi(t)\rangle = \begin{cases} \sum_k a_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t} |\psi_k\rangle & t < 0 \\ \sum_n b_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(1)} t} |\phi_n\rangle & t \geq 0 \end{cases} \quad (6.53)$$

où il reste à déterminer les amplitudes a_k et b_n . Par continuité en $t = 0$

$$\sum_k a_k |\psi_k\rangle = \sum_n b_n |\phi_n\rangle \quad (6.54)$$

Pour trouver b_n , il suffit de multiplier cette expression par le *bra* $\langle\phi_n|$

$$b_n = \sum_k a_k \langle\phi_n|\psi_k\rangle \quad \forall n \quad (6.55)$$

La connaissance de la condition initiale permet de déterminer les coefficients a_k . Supposons que pour un temps inférieur à t_0 , on soit dans un état $|\psi(t_0)\rangle$ connu

$$\text{C.I. : } t_0 < 0 \quad ; \quad \text{état } |\psi(t_0)\rangle \quad (6.56)$$

En appliquant notre condition initiale et en multipliant l'expression par $\langle\psi_k|$

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_k a_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t_0} |\psi_k\rangle \quad \Rightarrow \quad a_k = e^{\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t_0} \langle\psi_k|\psi(t_0)\rangle \quad (6.57)$$

En substituant l'expression de a_k , on détermine celle de b_n

$$b_n = \sum_k e^{\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t_0} \langle\psi_k|\psi(t_0)\rangle \langle\phi_n|\psi_k\rangle \quad (6.58)$$

Nous connaissons donc l'état du système à tout instant. Considérons le cas particulier où l'on se trouve dans un état propre à l'instant initial t_0

$$|\psi(t_0)\rangle = |\psi_i\rangle \quad (6.59)$$

où i désigne l'état initial. En se rappelant que l'on peut toujours choisir une phase arbitraire, on trouve pour a_k

$$a_k = \delta_{ki} \quad (6.60)$$

Les b_n deviennent alors

$$b_n = \sum_k \delta_{ki} \langle\phi_n|\psi_k\rangle = \langle\phi_n|\phi_i\rangle \quad (6.61)$$

En remplaçant n par f (état final), on peut obtenir la probabilité de mesurer l'état final f , si l'on mesure \hat{H}_1 ¹²

$$\mathbb{P}_{i \rightarrow f} = |b_f|^2 = |\langle\phi_f|\psi_i\rangle|^2 \quad (6.62)$$

Ce qui n'est rien d'autre qu'un simple produit scalaire.

6.3 Approximation adiabatique

Cette seconde approximation est très utilisée en mécanique quantique pour une situation inverse à la précédente. Ici \hat{H} dépend toujours du temps mais on imagine qu'il évolue très lentement par rapport au temps caractéristique du système (temps lié à l'inverse des énergies de transitions entre niveaux). Le point de départ est toujours le même : l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (6.63)$$

où t n'est qu'un paramètre réel. On suppose que l'on connaît les états propres (**instantanés**) et les valeurs propres (**instantanés**) de $\hat{H}(t)$ à tout instant t

$$t \text{ fixé} : \hat{H}(t) |\psi_k(t)\rangle = E_k(t) |\psi_k(t)\rangle \quad (6.64)$$

12. La probabilité est donnée par le module carré de l'amplitude de probabilité, soit b_f pour $t \geq 0$.

où $|\psi_k(t)\rangle$ et $E_k(t)$ sont respectivement les *vecteurs propres instantanés* et les *énergies propres instantanées*. Une fois t fixé, on peut diagonaliser $\hat{H}(t)$ et trouver une base formée des états propres instantanés $|\psi_k(t)\rangle$. Dans cette base¹³, il est possible de décomposer l'état inconnu $|\psi(t)\rangle$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k C_k(t) |\psi_k(t)\rangle \quad (6.65)$$

où les $C_k(t)$ sont inconnus. Si à un moment \hat{H} s'arrête d'évoluer et devient constant dans le temps, les coefficients $C_k(t)$ seraient donnés par

$$C_k(t) = b_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \quad (6.66)$$

Ici, nous sommes dans un cas où \hat{H} n'évolue que très peu. On va s'inspirer de cette expression en imposant la forme de $C_k(t)$

$$C_k(t) = b_k(t) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_k dt'} \quad (6.67)$$

Après substitution¹⁴

$$|\psi(t)\rangle \equiv \sum_k b_k(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E_k(t')} |\psi_k(t)\rangle \quad (6.68)$$

où les $b_k(t)$ sont inconnus. Pour obtenir une équation différentielle sur les b_k , substituons cette expression dans l'équation de Schrödinger (??)

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_k \left[\frac{db_k}{dt} |\psi_k(t)\rangle + b_k \frac{1}{i\hbar} E_k(t) |\psi_k(t)\rangle + b_k \frac{d}{dt} |\psi_k(t)\rangle \right] e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E_k(t')} \\ = \sum_k b_k e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E_k(t')} \underbrace{\hat{H}(t) |\psi_k(t)\rangle}_{E_k(t) |\psi_k(t)\rangle} \end{aligned} \quad (6.69)$$

Après simplification

$$i\hbar \sum_k \left[\frac{db_k}{dt} |\psi_k(t)\rangle + b_k \frac{d}{dt} |\psi_k(t)\rangle \right] e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E_k(t')} = 0 \quad (6.70)$$

En projetant sur $\langle \psi_n(t) |$ (qui forme une base orthonormée variant au cours du temps)

$$\forall n, \forall t : \quad \frac{db_n}{dt} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E_n(t')} = - \sum_k b_k \langle \psi_n(t) | \frac{d}{dt} |\psi_k(t)\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E_k(t')} \quad (6.71)$$

En posant $\omega_{nk}(t) = \frac{E_n(t) - E_k(t)}{\hbar}$, on obtient le système différentiel **exact** suivant

$$\frac{db_n}{dt} = - \sum_k b_k \underbrace{\langle \psi_n(t) | \frac{d}{dt} |\psi_k(t)\rangle}_{?} e^{i \int_0^t \omega_{nk}(t') dt'} \quad (6.72)$$

13. Cette base dépend du temps (elle tourne dans le temps) : c'est une base tournante.

14. \triangle Le *ket* $|\psi_k(t)\rangle$ dépend du temps, à l'inverse du calcul des perturbations.

Pour le résoudre, il nous faut connaître cet élément de matrice. Pour se faire, repartons de l'équation de Schrödinger à temps fixé (??) et dérivons la par rapport au temps (tous les termes dépendent du temps)

$$\frac{dH}{dt} |\psi_k\rangle + H \frac{d}{dt} |\psi_k\rangle = \frac{dE_k}{dt} |\psi_k\rangle + E_k \frac{d}{dt} |\psi_k\rangle \quad (6.73)$$

Projetons cette expression sur le *bra* $\langle\psi_n|$

$$\forall n : \quad \langle\psi_n| \frac{dH}{dt} |\psi_k\rangle + \underbrace{\langle\psi_n| H}_{E_n \langle\psi_n|} \frac{d}{dt} |\psi_k\rangle = \frac{dE_k}{dt} \langle\psi_n|\psi_k\rangle + E_k \langle\psi_n| \frac{d}{dt} |\psi_k\rangle \quad (6.74)$$

Dans le cas ou $n \neq k$, on trouve

$$\langle\psi_n| \frac{dH}{dt} |\psi_k\rangle = (E_k - E_n) \underbrace{\langle\psi_n| \frac{d}{dt} |\psi_k\rangle}_{\text{à trouver}} \quad (6.75)$$

où l'on retrouve le terme que l'on cherche (souligné)(pour $n \neq k$). Dans le cas $n = k$, on trouve le théorème de *Hellmann-Feynman*

$$\langle\psi_k| \frac{dH}{dt} |\psi_k\rangle = \frac{dE_k}{dt} \quad (6.76)$$

La dérivée des énergies s'obtient en regardant l'élément de matrice diagonal (valeur moyenne) de la dérivée de l'hamiltonien. Même si nous n'allons pas nous en servir ici, il est intéressant de le mentionner. Il est possible de montrer (et de comprendre intuitivement même si non-démonstré ici) que le terme diagonal ($n = k$) peut être choisi arbitrairement¹⁵. On pose alors

$$\langle\psi_k| \frac{d}{dt} |\psi_k\rangle = 0 \quad (6.77)$$

Il ne s'agit que d'un choix particulier de base, le terme inconnu est maintenant trouvé. En le substituant, nous obtenons le système différentiel **exact** suivant :

$$\frac{db_n}{dt} = \sum_{k \neq n} b_k \frac{\langle\psi_n| \frac{dH}{dt} |\psi_k\rangle}{E_n(t) - E_k(t)} e^{i \int_0^t \omega_{nk}(t') dt'} \quad (6.78)$$

Nous n'avons jusqu'ici fait aucune approximation, seulement une ré-écriture de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Le couplage entre les $b_n(t)$ vient du terme souligné ci-dessus. L'approximation commence ici (*approximation adiabatique*) : nous allons approximer ce terme qui couple les b_n en considérant qu'il est "petit"¹⁶ impliquant que le couplage entre les b_n peut être négligé.

15. Ceci est lié à un choix de phase de ψ_k .

16. L'Hamiltonien varie lentement et donc sa dérivée est "petite".

THÉORÈME ADIABATIQUE : lorsque la condition d'adiabaticité est remplie, on peut négliger le terme de droite de l'équation différentielle (??)

$$\frac{db_n}{dt} \approx 0 \quad \Leftrightarrow \quad b_n \approx \text{cste} = b_n(0) \text{ (C.I.)}, \quad \forall n \quad (6.79)$$

Si à un moment $t = 0$, le système est dans un état propre de $\hat{H}(t = 0)$, comme \hat{H} évolue lentement, le système va être bloqué dans cet état propre instantané.

△ La condition d'adiabaticité va devenir difficile à remplir si le gap est petit.

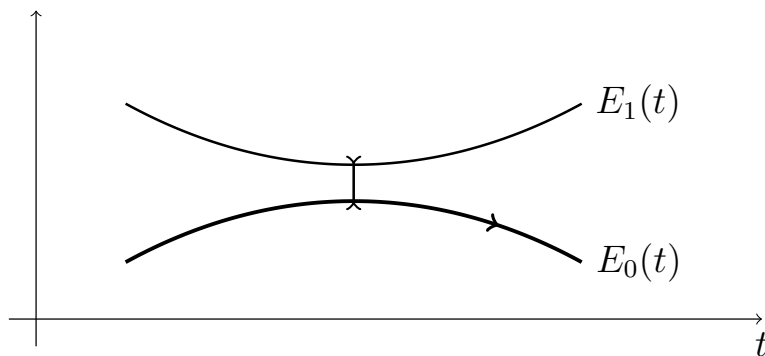


FIGURE 6.3

Condition adiabatique

Il reste à déterminer ce que "petit" signifie. Étant un objet complexe, on s'intéresse à son module

$$\forall n \neq k : \quad \frac{1}{T} \approx \left| \frac{\langle \psi_n | \frac{dH}{dt} | \psi_k \rangle}{E_n - E_k} \right| \ll \frac{1}{T_{\text{caract}}} = \frac{|E_n - E_k|}{h} \quad (6.80)$$

A gauche nous avons l'inverse d'un temps caractéristique d'évolution de l'hamiltonien et à droite l'inverse du temps (de Bohr) caractéristique de la transition de l'état n vers l'état k . On veut que ce temps caractéristique soit très long par rapport au temps caractéristique de la transition. Finalement on peut se ramener à la *condition adiabatique*

$\left \langle \psi_n \frac{dH}{dt} \psi_k \rangle \right \ll \frac{ E_n - E_k ^2}{h} \quad (6.81)$

Cette condition compare le couplage entre deux états au gap entre ces deux états.

Fin