

Ecole Normale Supérieure de Paris-Saclay
Année scolaire 2020-2021

Notes de cours de Mécanique Quantique

Olivier POUJADE^{1, 2}

¹CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

²Université Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matériaux en
Conditions Extrêmes, F-91297 Arpajon, France

¹email : olivier.poujade@cea.fr ; tél : 01 69 26 53 43

27 octobre 2020

Table des matières

1	Cours #1 : Bref historique de la mécanique quantique et première quantification	6
1.1	Quelques éléments historiques	6
1.1.1	Planck et le rayonnement du corps noir	6
1.1.2	Einstein et Compton et la mise en évidence du photon	10
1.1.3	Bohr et les niveaux atomiques	11
1.1.4	De Broglie, Davisson et Germer et la dualité onde-corpuscule	13
1.1.5	Équation de Schrödinger et interprétation probabiliste de Born	15
1.2	Interprétation orthodoxe de la mécanique quantique et première quantification	20
1.2.1	Définition d'un système : l'espace de Hilbert	20
1.2.2	État pur d'un système et principe de superposition	21
1.2.3	Mesure probabiliste et réduction du paquet d'onde	22
1.2.4	Équation de Schrödinger : évolution déterministe de l'état quantique	23
1.2.5	Moyennes et Principe d'incertitude de Heisenberg .	23
2	Cours #2 : états purs et intrication, matrice densité et état de mélange, décohérence	26
2.1	La notion de vecteur dans un espace de Hilbert a ses limites	26
2.2	On peut définir un état plus général à l'aide du concept de matrice densité	28
2.2.1	Motivation : état quantique plus général qu'un état pur	28
2.2.2	Propriétés de la matrice densité d'un état pur . . .	30
2.3	Matrice densité réduite	31
2.3.1	Motivation : définition de l'état d'un sous-système quantique	31

2.3.2	Exemple simple : l'état d'un des spins $1/2$ dans un système de deux spin intriqués	32
2.4	Évolution temporelle de la matrice densité	34
2.4.1	L'équation d'évolution	34
2.4.2	Décohérence : exemple du chat de Schrödinger	35
3	Cours #3 : symétries continues et discrètes	38
3.1	Symétrie en mécanique quantique	38
3.1.1	Une symétrie est une transformation unitaire	38
3.1.2	Les générateur d'une symétrie continue	40
3.1.3	Effet d'une symétrie sur la moyenne d'une observable	41
3.2	Symétrie par translation dans l'espace : quantité de mouvement	41
3.3	Symétrie par translation dans le temps : énergie	43
3.4	Symétrie par rotation	45
3.4.1	Moment cinétique	45
3.4.2	Spin	48
3.5	Symétries discrètes	52
3.5.1	Parité-Renversement temporel	52
3.6	Symétrie d'indiscernabilité	53
3.6.1	Bosons et fermions	53
3.6.2	Système à deux niveaux peuplé par deux fermions de même projection de spin	53
3.6.3	Système à trois niveaux peuplé par deux fermions de même projection de spin	54
4	Cours #4 : oscillateur harmonique, perturbations, deuxième quantification (exemple du champ électromagnétique)	55
4.1	Oscillateur harmonique en mécanique quantique et énergie du vide	55
4.1.1	Oscillateur harmonique et son spectre	55
4.1.2	Origine de l'énergie du vide avec les mains	59
4.2	Quantification du champ électromagnétique	60
4.2.1	Le champ électromagnétique classique dans le vide	60
4.2.2	Seconde quantification et espace de Fock : application au champ électromagnétique	64
4.2.3	Exemple de l'émission spontanée et stimulée et spectre du corps noir retrouvé	66

5	Cours #5 : Bizarreries de la mécanique quantique et quelques unes de leurs applications	70
5.1	États intriqués et états de mélange	70
5.2	Intrication après interaction	70
5.3	Le paradoxe EPR	70
5.4	Les inégalités de Bell	72
5.4.1	Interprétation de Bell par une théorie à variables ca- chées	73
5.4.2	Interprétation de Bell par la mécanique quantique .	75
5.5	Expérience d'Alain Aspect (A2-1978)	76
5.6	Mesure sur un système intriqué	78

Avant propos

Ces notes de cours de mécanique quantique sont destinées aux étudiants en préparation à l'agrégation à L'École Normale Supérieure de Paris-Saclay. Elles sont en chantier pour encore quelques temps mais je souhaitais les mettre à disposition rapidement pour avoir un retour critique.

Les pré-requis sont assez nombreux. Puisque ce cours s'adresse à des agrégatifs, je pars de l'hypothèse que le lecteur a déjà un niveau L3 de mécanique quantique. Le but de ces notes est d'aborder en cinq chapitres, qui correspondent à cinq cours de 2h dispensés à l'ENS de Paris-Saclay (2020-2021), l'approfondissement de quelques parties qui résistent souvent à une première assimilation.

Après un rappel de quelques éléments historiques qui ont mené à l'élaboration de cette théorie singulière (le rayonnement de corps noir, l'effet photoélectrique, l'effet Compton et les raies atomiques) et après un rappel des postulats standards sur les états dit *purs* (cours #1), nous verrons une catégorie d'états purs particuliers, les états *intriqués*, à la base de nombreuses applications modernes et de paradoxes (chat de Schrödinger, etc) et nous verrons comment faire apparaître une notion d'états bien plus générale, les états de *mélange* (cours #2) indispensables pour comprendre la décohérence d'un état quantique.

Nous ferons ensuite (cours #3) une incursion dans le domaine des symétries physiques qui permettent de faire apparaître plus naturellement la forme des équations de la mécanique quantique et la notion de spin. Nous verrons notamment comment le spin 1/2 apparaît naturellement dans le cadre quantique relativiste (équation de Dirac) mais qu'il n'est pas indispensable de se placer dans le domaine relativiste pour développer la notion de spin.

Nous revisiterons l'oscillateur harmonique en mécanique quantique (cours #4) pour traiter divers problèmes au voisinage d'un état d'équilibre et pour montrer le principe de la quantification du champ électromagnétique (seconde quantification) et divers applications (l'émission spontanée, qui ne peut être traitée dans l'approche semi-classique; l'effet Casimir; l'énergie du vide; etc).

Enfin (cours #5), nous détaillerons quelques éléments de la physique quantique moderne appliquée qui utilisent des états purs intriqués. Nous partirons, pour cela, des expériences d'Alain Aspect et de ses collabora-

teurs qui ont montré la violation des inégalités de Bell confirmant la *non-séparabilité* de la mécanique quantique. Cette démonstration expérimentale a été à l'origine d'une vague d'applications de ces états intriqués, comme la cryptographie quantique, les ordinateurs quantiques, la téléportation et bien d'autres encore, et marque l'entrée dans ce que l'on appelle communément la *deuxième révolution quantique*.

Si vous avez la moindre remarque sur ces notes de cours, n'hésitez pas à m'en faire part par email à mon adresse personnelle : poujade@gmail.com

Olivier POUJADE, mai 2020.

Chapitre 1

Cours #1 : Bref historique de la mécanique quantique et première quantification

1.1 Quelques éléments historiques

1.1.1 Planck et le rayonnement du corps noir

Le problème de Kirchhoff

En 1859, Gustav Kirchhoff prouve un théorème surprenant sur la nature du rayonnement du corps noir. Un tel corps absorbe toute la lumière qu'il reçoit et il est en même temps un émetteur parfait. Il prouve que l'énergie émise à la fréquence ν , dans une bande $d\nu$, ne dépend que de la température (et de ν)

$$dE = J(\nu, T) d\nu. \quad (1.1)$$

Ce résultat n'est pas trivial. Kirchhoff est joueur et il décide de défier la communauté scientifique de l'époque en proposant le problème de la détermination de l'expression de $J(\nu, T)$.

C'est en 1879 qu'arrive le premier élément de réponse proposé par Josef Stefan. A l'aide d'expériences qu'il a réalisées, il affirme que l'énergie totale émise,

$$E_{\text{tot}} = \int dE = \int_0^\infty J(\nu, T) d\nu \propto T^4, \quad (1.2)$$

est proportionnelle à la puissance quatrième de la température. Ce résultat est confirmé par son élève, Ludwig Boltzmann, en 1884 sur la base d'arguments théoriques cette fois-ci. Cette loi, maintenant connue sous le nom de Stefan-Boltzmann, ne répond bien évidemment pas à la question de Kirchhoff.

En 1896, Wilhelm Wien propose une solution au problème de Kirchhoff en très bon accord avec l'expérience pour des petites valeurs de la longueur d'onde (grandes fréquences)

$$J(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} h \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \quad (1.3)$$

En revanche, à grande longueur d'onde, comme l'ont montré Rubben et Kurlbaum, cette solution ne tient plus vis-à-vis de l'expérience.

En 1900, Lord Rayleigh (alias John William Strutt), corrigé quelques années plus tard par James Jeans (1905), montre qu'en utilisant les lois classiques de la physique,

$$J(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T, \quad (1.4)$$

qui colle bien aux résultats expérimentaux pour de petites fréquences mais diverge pour les grandes fréquences (ce que l'on a appelé à l'époque la *catastrophe ultra-violette*).

A peu près au même moment, Kirchhoff qui est professeur à Heidelberg, déménage à Berlin. Pour le remplacer, la chaire est proposée d'abord à Boltzmann puis à Hertz qui déclinent tous les deux. C'est Planck qui accepte. Le corps noir est finalement intimement lié à la ville de Heidelberg puisque Planck, maintenant installé, découvre en quelques heures, après une visite de Rubbens en octobre 1900 qui lui explique ses avancées, la formule exacte de $J(\nu, T)$. Dans un premier temps, juste après la visite de Rubbens, il s'attèle à extrapoler la formule de la fonction qui se superpose le mieux aux résultats expérimentaux. On sait déjà que supposer que la lumière n'est qu'une onde, et utiliser les équations de Maxwell et la théorie de Boltzmann, ne permettent pas de trouver cette formule. Des hypothèses sont donc fausses.

Les équations de Maxwell suggèrent que l'énergie des différents modes d'une onde électromagnétiques est continue. Cette hypothèse mène à la formule de Rayleigh qui est fausse dans le domaine ultra-violet (domaines des courtes longueurs d'onde). C'est cette hypothèse que Planck remet en cause. L'idée audacieuse et révolutionnaire de Planck consiste à dire que

l'énergie des différents modes d'une onde électromagnétique n'est pas une quantité continue (si on a un détecteur suffisamment précis) mais qu'elle ne peut prendre que des valeurs discrètes fonction de la fréquence de la lumière. Celle-ci se propage par paquets d'énergie de valeur bien déterminée,

$$E = h \nu = \hbar \omega, \quad (1.5)$$

proportionnel à la fréquence de la lumière.

C'est en faisant cette hypothèse, qu'il passe à la moulinette de la physique statistique de Boltzmann, que Planck arrive à prouver la formule qu'il a conjecturé. Selon les dires de Planck lui-même, *l'expérience montrera si cette hypothèse est réalisée dans la nature ou pas*. Planck remporte le prix Nobel de physique en 1918 pour ce travail.

Solution de Lord Rayleigh et solution de Planck

On savait à la fin du XIXème siècle que l'on pouvait appréhender le rayonnement comme une somme de modes normaux (Fourier dans *Théorie analytique de la chaleur* en 1822). Ainsi, les champs électriques \mathbf{E} et magnétiques \mathbf{B} , qui modélisent le rayonnement, contenus dans une boîte cubique de taille L , peuvent être écrits sous la forme d'une somme infinie du type $\sum a(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$ où

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}, \quad (1.6)$$

avec $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{N}^3$.

De cette description, on peut facilement dénombrer les modes normaux qui ont une fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$ que l'on va appeler $N(\nu) d\nu$. Puisque $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ et donc $\nu = |\mathbf{n}| c/L$, ce dénombrement revient, dans l'espace des \mathbf{n} , à compter le nombre de modes qui sont contenus dans une coquille de rayon $n = |\mathbf{n}| = L\nu/c$ et d'épaisseur $dn = Ld\nu/c$.

Dans l'espace des \mathbf{n} il est clair que les modes sont uniformément répartis avec une densité de 1, c'est à dire 1 mode pour chaque cube de longueur unité. Ainsi,

$$N(\nu) d\nu = 2 \times 1 \times 4\pi n^2 dn, \quad (1.7)$$

où le facteur 2 prend en compte les deux degrés de polarisation possible pour le rayonnement EM, le facteur 1 correspond à la densité d'état dans

l'espace des \mathbf{n} et le troisième facteur correspond au volume de la coquille. Puisque $n = \nu L/c$ on en déduit donc que

$$N(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} L^3 \nu^2 d\nu. \quad (1.8)$$

Jusque là, Rayleigh et Planck sont d'accord !

C'est à partir d'ici que les solutions proposées divergent. Commençons par Lord Rayleigh. Il suppose, classiquement, que l'énergie $\varepsilon_{\mathbf{n}}$ qui peut remplir chaque micro-état $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ est continue et peut donc prendre n'importe quelle valeur. Or, depuis Boltzmann, on sait que la probabilité pour qu'un micro-état d'un système quelconque thermostaté (à température T), contenant un grand nombre de particules, soit à une énergie $\varepsilon_{\mathbf{n}}$ donnée est proportionnelle à

$$e^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{n}}}{kT}}. \quad (1.9)$$

Lord Rayleigh en déduit donc que l'énergie moyenne dans chaque micro-état est

$$\langle \varepsilon_{\mathbf{n}} \rangle = \frac{\int \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon}{\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon} = kT, \quad (1.10)$$

car ε est une variable continue. On voit que le résultat est le même pour tous les micro-états (équipartition de l'énergie). Ainsi, il en déduit que

$$J(\nu, T) = \langle \varepsilon_{\mathbf{n}} \rangle \times \frac{N(\nu)}{L^3} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T \quad (1.11)$$

où l'on reconnaît bien la formule de Rayleigh-Jeans ... qui ne colle pas à l'expérience pour les hautes fréquences (mais marche bien pour les basses fréquences ou les grandes longueurs d'onde) !

C'est là que Planck fait le premier saut dans le monde quantique en supposant – ce qui est une idée vraiment folle à l'époque – que l'énergie des photons de fréquence ν n'est pas continue mais qu'elle ne peut se manifester que par morceau d'énergie minimum $h\nu$.

Il faut bien remarquer ici que l'hypothèse faite n'est pas que ν prend des valeurs discrètes (ce qui est lié à un effet géométrique, taille de boîte finie) mais que l'énergie d'un mode de fréquence donné ν ne peut pas prendre toutes les valeurs de 0 à l'infini (comme l'avait supposé Lord Rayleigh puisqu'il n'avait pas de raison de croire qu'il en était autrement). L'hypothèse forte est de supposer que l'énergie d'un mode de fréquence ν est quantifiée

et qu'elle ne peut être qu'un multiple de $h\nu$. Dans un des micro-états compatibles avec une fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$, l'énergie contenue peut être nulle, elle peut être égale à $h\nu$, à $2h\nu$, à $3h\nu$ ou à $m h\nu$ (où $m \in \mathbb{N}$) mais rien d'intermédiaire.

En faisant cette hypothèse, Planck réalise que l'énergie moyenne dans un micro-état, contrairement à Lord Rayleigh, est donnée par

$$\langle \varepsilon_n \rangle = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} m h\nu e^{-\frac{m h\nu}{kT}}}{\sum_{m=0}^{\infty} e^{-\frac{m h\nu}{kT}}} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (1.12)$$

et il en déduit donc que

$$J(\nu, T) = \langle \varepsilon_n \rangle \times \frac{N(\nu)}{L^3} = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (1.13)$$

qui, cette fois, est en parfait accord avec l'expérience et les limites basses fréquences de Rayleigh et hautes fréquences de Wien.

1.1.2 Einstein et Compton et la mise en évidence du photon

En 1905, Albert Einstein s'intéresse à l'effet photoélectrique qui correspond au mécanisme d'éjection d'électrons par un métal irradié par de la lumière UV. Encore une fois, la théorie de l'électromagnétisme de Maxwell était incapable d'expliquer ce phénomène.

En effet, expérimentalement, le déclenchement de cet effet ne dépend pas de l'intensité lumineuse. Pour que l'effet photoélectrique puisse se produire, il faut éclairer un métal avec une source lumineuse de fréquence suffisamment grande. En deçà de cette fréquence critique, pas d'effet. Au delà, on constate expérimentalement que l'énergie des électrons ainsi créés varie linéairement avec la fréquence et leur nombre dépend lui de l'intensité de la lumière.

Einstein propose une théorie quantifiée de la lumière. Il émet l'hypothèse que la lumière doit être constituée de grains dont l'énergie doit être proportionnelle à la fréquence ν du rayonnement incident. C'est alors qu'il fait le rapprochement avec l'hypothèse de Planck quelques années plus tôt. La boucle était bouclée, ou *presque*! Einstein remporte le prix Nobel 1921 pour ce travail sur l'effet photoélectrique (et non sur la relativité restreinte ou générale). Les quantas de lumière de Einstein sont appelés *photons* par le physicien et chimiste Gilbert Newton Lewis vingt ans plus tard en 1926.

Même après l'explication de l'effet photoélectrique par Einstein, des sceptiques doutent encore de l'existence de ces *photons*. L'expérience qui les convainc définitivement est celle d'Arthur Compton en 1922. En envoyant un rayonnement X suffisamment énergétique sur un matériau, une quantité non négligeable de ces photons interagissent avec des électrons et ne sont pas totalement absorbés (par effet photoélectrique). Ils subissent une diffusion inélastique (changement d'énergie).

La relativité restreinte ($E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$) impose à une particule de masse nulle que

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}, \quad (1.14)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement. La conservation de la quantité de mouvement du système photon-électron force la relation

$$\frac{h}{\lambda} = -\frac{h}{\lambda'} + p_e, \quad (1.15)$$

ce qui montre que l'électron Compton a pris une quantité de mouvement $p_e = h(1/\lambda + 1/\lambda')$. La conservation de l'énergie oblige

$$m_e c^2 + hc/\lambda = \sqrt{m_e^2 c^4 + h^2 c^2 (1/\lambda + 1/\lambda')^2} + hc/\lambda', \quad (1.16)$$

qui implique que la longueur d'onde des photons rétrodiffusées dans l'expérience de Compton doit être

$$\lambda' = \lambda + \frac{2h}{m_e c}, \quad (1.17)$$

où la grandeur $2h/m_e c$ est appelée longueur d'onde Compton qui vaut 2.4×10^{-10} m (un photon qui aurait cette longueur d'onde aurait une énergie de ~ 5 keV).

Cette longueur d'onde (1.17) des photons rétrodiffusés est exactement celle observée dans l'expérience de Compton et c'est cette observation qui met fin à toutes les polémiques et assoit de façon définitive le statut singulier de la lumière.

1.1.3 Bohr et les niveaux atomiques

En 1913, Neils Bohr publie un article fondamental sur l'atome d'hydrogène [Boh13].

Il y décrit en introduction le modèle atomique de Rutherford (un noyau et des électrons qui gravitent autour : le modèle planétaire) qui permet de comprendre les expériences de déflexion des particules α (qui sont des atomes d'hélium 4 ionisés et donc chargés – c'est ce qui est important dans l'expérience) [Rut11]. La déflexion des α ne peut pas se comprendre avec des atomes faits de matière neutre. Il faut donc des particules chargées dans la mélasse atomique : le noyau, chargé positivement, et les électrons chargé négativement pour que le tout soit globalement neutre.

Bohr fait remarquer ensuite que l'article de Rutherford omet, à dessein (*purposedly* dans [Boh13]), de parler d'un point très gênant : la stabilité de son modèle atomique. En effet, on sait depuis quelques années à l'époque, qu'une particule chargée accélérée émet du rayonnement et perd donc de l'énergie. Comment, donc, expliquer que les électrons qui gravitent autour d'un noyau chargé positivement (qui subissent une accélération puisqu'ils tournent) ne s'effondrent pas rapidement sur le noyaux ?

Bohr fait alors référence aux travaux de Planck et d'Einstein que nous venons d'évoquer. Ces travaux abordent le rayonnement de façon radicalement nouvelle, non plus comme un objet continu – c'est à dire comme une onde décrite par les équations de Maxwell (qui prévoit l'instabilité atomique qui n'est clairement pas observée expérimentalement) – mais comme un ensemble d'objets discrets, des photons, qui transportent une quantité bien calibrée d'énergie ($h\nu$), ni plus, ni moins. Cela peut sans doute résoudre le problème de la stabilité ! C'est du moins ce qu'espère Bohr dans son article de 1913.

Il émet deux hypothèses (qu'il ne peut alors pas justifier) sur lesquels il va baser son raisonnement :

- (i) l'équilibre d'un système atomique dans l'état stationnaire peut être traité à l'aide de la mécanique classique alors que le passage d'un état d'équilibre stationnaire à l'autre (transition) ne peut pas l'être.
- (ii) La transition est responsable de l'émission d'une *radiation homogène* (*homogeneous radiation* dans l'article original) pour laquelle la relation entre la fréquence et l'énergie émise est donnée par la relation de Planck (en langage moderne, la transition électronique entre deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie $E = E_2 - E_1$ et de fréquence $\nu = E/h$).

La première hypothèse permet de garder ce qui est bon dans les calculs classiques, c'est à dire les valeurs des niveaux d'énergie électroniques (qui ne fonctionne bien, en fait, que pour l'atome d'hydrogène, ce que l'on ne savait

pas à l'époque). La deuxième hypothèse permet de se défaire du problème de l'instabilité. Elle n'explique pas pourquoi une transition entre deux niveaux est discontinue (c'est une hypothèse) mais on comprend qu'elle doit se faire par l'émission de photons dont les énergies sont quantifiées (d'après Planck-Einstein) ce qui exclut l'utilisation des équations de Maxwell au niveau atomique.

1.1.4 De Broglie, Davisson et Germer et la dualité onde-corpuscule

En 1925, le génie de de Broglie se manifeste dans l'audace d'un saut conceptuel : les photons (particules de masse nulle) ont un comportement ondulatoire et particulaire. Pourquoi les particules de matière (de masse non nulle) n'auraient pas le même comportement ?

Admettons que la formule de Planck-Einstein soit correcte pour les photons, et que leur énergie dans un référentiel inertiel donné soit $E = h\nu = \hbar\omega$. Dans un changement de référentiel inertiel, il est connu que la fréquence du rayonnement change (effet Doppler) ce qui signifie que l'énergie des photons change.

La récente relativité restreinte (1905) affirme que le changement d'énergie, E , d'une particule (massive ou non) au passage à un autre référentiel inertiel, se fait en même temps qu'une modification de son impulsion, \mathbf{p} , car la quantité quadridimensionnelle qui se transforme naturellement (selon les lois de Lorentz) lors de ce changement, est le quadrivecteur énergie-impulsion : $(E, \mathbf{p}c)$ où E est la composante temporelle et \mathbf{p} la composante spatiale. Selon la relativité restreinte, la quantité qui est invariante par changement de référentiel est le module (au sens de Lorentz) de ce quadrivecteur, c'est à dire $E^2 - p^2 c^2$. Cette quantité étant constante dans tous les référentiels inertiels, elle est en particulier égale au carré de l'énergie dans le référentiel au repos où $\mathbf{p} = 0$, dans lequel $E = mc^2$. Donc

$$E^2 - p^2 c^2 = m^2 c^4. \quad (1.18)$$

Dans le cas d'un photon, $m = 0$, et ainsi $E = |\mathbf{p}| c$ donc

$$|\mathbf{p}| = \frac{E}{c}, \quad (1.19)$$

$$= h \frac{\nu}{c} = h/\lambda, \quad (1.20)$$

$$= \hbar \frac{\omega}{c} = \hbar k. \quad (1.21)$$

On voit donc que le changement d'énergie entraîne un changement de fréquence, de pulsation, d'impulsion, de longueur d'onde et de vecteur d'onde.

Si l'on suppose *l'existence d'un phénomène périodique d'une nature encore à préciser* (expression tirée du sommaire de la thèse de Louis de Broglie 1925 [dB25]) associé au déplacement de particules (massives ou non), il faut se résoudre, pour des raisons d'invariance relativiste (comme cela est démontré dans la thèse de de Broglie), à associer une fréquence et une longueur d'onde, qui sont les composantes d'un quadrivecteur d'onde, $(\omega, \mathbf{k} c)$, reliés au quadrivecteur énergie-impulsion des particules $(E, \mathbf{p} c)$ par les relations de Planck-Einstein et de de Broglie :

$$E = \hbar \omega, \quad \text{relation de Planck — Einstein,} \quad (1.22)$$

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad \text{relation de de Broglie.} \quad (1.23)$$

C'est à partir de ces relations que Schrödinger détermine son équation éponyme qui régit l'évolution de cette *onde pilote* (cf. §1.1.5).

Pour la petite histoire, le directeur de thèse de Louis de Broglie, Jean Perrin, lui aurait demandé durant sa soutenance comment montrer expérimentalement l'existence de cette onde pilote. Louis de Broglie suggère aussitôt de diffracter des électrons. C'est ce que font Davisson et Germer deux ans plus tard en 1927 en diffractant un faisceau d'électrons sur un cristal de Nickel. En fait, Davisson a déjà réalisé cette même expérience en 1921 (il aurait donc pu trouver ce résultat expérimental 3 ans avant que de Broglie n'en fasse l'hypothèse théorique) mais il n'a rien trouvé de concluant car la diffraction se faisait sur un bloc de Nickel constitué d'une multitude de petits cristaux. En avril 1925, grâce à un accident qui "endommage" le bloc de Nickel et qui lui fait subir différentes phases de chauffe, celui-ci se recristallise pour former de plus gros mono-cristaux sur lesquels peuvent enfin se diffracter les électrons. Le résultat est sans appel ! Des pics de diffraction bien nets apparaissent confirmant le caractère on-

dulatoire¹ de la matière et enracinant pour de nombreuses années un des premiers casse-tête de la mécanique quantique : la *dualité onde-corpuscule*.

1.1.5 Équation de Schrödinger et interprétation probabiliste de Born

Équation de Schrödinger

Pour trouver l'équation de *l'onde pilote*, après de nombreux essais infructueux, car il en cherchait une équation relativiste, Schrödinger [Sch26] cherche l'opérateur différentiel qui va donner la bonne relation de dispersion entre ω et \mathbf{k} dans le cas d'un mouvement classique.

Pour faire simple, on traite le cas d'une particule isolée en mécanique quantique. Puisque $E = \hbar\omega$ et $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, il découle de la conservation de l'énergie en mécanique classique (pour une particule isolée, l'énergie se réduit à l'énergie cinétique), la relation de dispersion suivante

$$E - p^2/2m = \hbar\omega - \hbar^2 k^2/2m = 0, \quad (1.24)$$

dans l'espace de Fourier. L'opérateur différentiel, dans l'espace réel (par opposition à l'espace de Fourier), qui aboutit à cette relation de dispersion est l'opérateur :

$$\hat{\mathcal{L}} = i\hbar\partial_t + \frac{\hbar^2}{2m}\Delta = 0. \quad (1.25)$$

Mais à quoi appliquer cet opérateur ? Forcément une fonction de \mathbf{x} et de t pour laquelle ne devienne pas une tautologie du type $0 = 0$. Cette fonction peut être une fonction scalaire, mais elle peut tout aussi bien être une fonction vectorielle. Le plus simple est de commencer par voir si une fonction scalaire pourrait faire l'affaire.

Appelons Ψ cette fonction (fonction dans \mathbb{C} puisqu'il y a des i qui trainent). Que représente Ψ ? Cette fonction, vérifie

$$i\hbar\partial_t\Psi(\mathbf{x},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\mathbf{x},t), \quad (1.26)$$

qui est l'équation de Schrödinger pour un mouvement libre. Dans le cas d'un mouvement influencé par un potentiel extérieur $V(\mathbf{x},t)$, l'équation de

1. Cela a depuis été confirmé sur des particules plus lourdes, neutrons, sur des atomes et même sur des macro-molécules.

Schrödinger prend la forme

$$i\hbar \partial_t \Psi(\mathbf{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\mathbf{x}, t) + V(\mathbf{x}, t) \Psi(\mathbf{x}, t). \quad (1.27)$$

La fonction d'onde Ψ évolue dans un espace vectoriel abstrait

Concentrons nous d'abord sur l'équation (1.26). Pour trouver la solution générale d'une telle équation aux dérivées partielles linéaire, on résout d'abord ce que l'on appelle le problème stationnaire aux valeurs propres (dont on connaît l'importance dans les postulats de base de la mécanique quantique comme on le rappellera dans la partie suivante §1.2)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = E_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \quad (1.28)$$

Ce problème, purement mathématique, consiste à déterminer toutes les fonctions $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ (labellisées par \mathbf{k} pour les distinguer les unes des autres), indépendantes du temps, pour lesquels il existe une constante $E_{\mathbf{k}} \in \mathbb{R}$ (que l'on appelle *valeur propre*, ou *eigenstate* en anglais, elle aussi labellisées par \mathbf{k}) qui vérifient (1.28). Connaissant l'ensemble de ces solutions $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ (appelées alors *vecteurs propres*, ou *eigenvector* en anglais), il existe un théorème mathématique (théorème spectral) qui stipule alors qu'une solution générale de (1.26) est une combinaison linéaire (encore un terme d'importance que l'on reverra au §1.2) de ces solutions stationnaires

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i \frac{E_{\mathbf{k}}}{\hbar} t} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (1.29)$$

où les $c_{\mathbf{k}} \in \mathbb{C}$. On voit donc, juste pour des raisons mathématiques (à cause du théorème spectral), que la fonction Ψ peut être vu comme un vecteur dans un espace abstrait dont les vecteurs de base sont ces $\Psi_{\mathbf{k}}$. Un tel espace vectoriel constitue un espace de Hilbert (notion importante des postulats de la mécanique quantique §1.2).

Dans le cas présent, les solutions du problème aux valeurs propres (1.28) de l'équation de Schrödinger d'une particule libre (1.26) dans un domaine illimité sont

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}, \quad (1.30)$$

avec $E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar k^2}{2m}$ où $k = |\mathbf{k}|$ (bien remarquer que ces fonctions ne sont pas normalisées puisque $\int \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} = +\infty$, cf. §??). L'état le plus

général d'une particule libre est donc

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i(\omega_{\mathbf{k}} t + \mathbf{k} \cdot \mathbf{x})}, \quad (1.31)$$

avec $\omega_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}/\hbar$ soit

$$E_{\mathbf{k}} = \hbar \omega_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar k^2}{2m}. \quad (1.32)$$

Les équations (1.30) et (1.32) représentent la solution du problème aux valeurs propres (1.28). Les valeurs propres sont ici continues car le vecteur \mathbf{k} , qui représente la quantité de mouvement de la particule libre considérée, peut être absolument quelconque. En revanche, si on résout le même problème dans une boîte de dimension finie $L \times L \times L$ (au lieu d'un domaine infini) on peut montrer que pour un \mathbf{k} donné, $E_{\mathbf{k}}$ garde toujours la même valeur (1.32), mais les \mathbf{k} ne peuvent plus prendre que des valeurs discrètes [à montrer en exercice]

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}, \quad (1.33)$$

où $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3$. Les vecteurs propres $\Psi_{\mathbf{n}}$ ont aussi une forme différente [à montrer en exercice].

Pendant quelques temps après la découverte de l'équation de Schrödinger, on ne se soucie pas trop de la signification de Ψ . Les seuls résultats des problèmes aux valeurs propres (dans des situation plus complexes que celle que l'on vient juste de décrire, par exemple, avec un potentiel V en $1/r$ pour décrire un atome) suffisent à combler les physiciens de l'époque puisque les résultats théoriques sont en accord parfait avec les résultats expérimentaux (raies atomiques en particulier). Mais rapidement, des voix importantes s'élèvent, et notamment celle d'un certain Max Born, qui se demandent s'il y a une forme de réalité derrière cette étrange fonction Ψ .

Interprétation probabiliste

Si l'on considère à nouveau l'équation de Schrödinger (1.26) d'une particule libre (pour faire simple) et que l'on multiplie cette équation par Ψ^* ,

$$i\hbar \Psi^* \partial_t \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Psi^* \Delta \Psi, \quad (1.34)$$

et on multiplie l'équation complexe conjuguée par Ψ ,

$$-i\hbar \Psi \partial_t \Psi^* = -\frac{\hbar^2}{2m} \Psi \Delta \Psi^*. \quad (1.35)$$

On fait la différence et on obtient

$$i\hbar \partial_t (\Psi \Psi^*) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Psi^* \Delta \Psi - \Psi \Delta \Psi^*), \quad (1.36)$$

qui se transforme facilement [à montrer en exercice] en

$$\partial_t (\Psi \Psi^*) = i \frac{\hbar}{2m} \partial_i (\Psi^* \partial_i \Psi - \Psi \partial_i \Psi^*). \quad (1.37)$$

On peut poser

$$\rho = \Psi \Psi^*, \quad (1.38)$$

$$\mathbf{J} = -i \frac{\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*), \quad (1.39)$$

et la précédente équation prend la forme d'une équation de conservation

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0. \quad (1.40)$$

Mais conservation de quoi ? Cette équation (1.40) peut laisser penser qu'une particule, en tant qu'objet ponctuel, n'existe pas en mécanique quantique mais qu'elle se présente sous la forme d'une sorte de fluide [Omn00] dont la densité $\rho = \Psi \Psi^*$ est conservée. Cette densité vérifie en effet que

$$P = \int \rho(\mathbf{x}, t) d^3\mathbf{x} = \int \Psi^*(\mathbf{x}, t) \Psi(\mathbf{x}, t) d^3\mathbf{x} \quad (1.41)$$

est une quantité indépendante du temps.

Max Born n'est pas satisfait de cette interprétation "fluide" car expérimentalement on mesure bien l'impact de particules ponctuelles (dont l'extension, du moins, est bien inférieure à celle de Ψ). Born propose donc une autre interprétation qui lui vient d'une réflexion sur les processus de collision en mécanique quantique [Bor27].

Il y considère une particule de masse m libre qui interagit avec un centre diffuseur représenté par un potentiel $V(r)$ à symétrie sphérique (un noyau atomique par exemple). Avant interaction, $t < 0$, il suppose que la

particule de masse m à une quantité de mouvement $\mathbf{p}_0 = \hbar \mathbf{k}_0$ bien définie. Elle évolue donc suivant

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = e^{i \frac{E_{\mathbf{k}_0}}{\hbar} t} \Psi_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{x}), \quad (1.42)$$

comme on peut le voir dans (1.31). La quantité $P = \int \rho(\mathbf{x}, t) = \int \Psi^*(\mathbf{x}, t) \Psi(\mathbf{x}, t) = \Psi_{\mathbf{k}_0}^*(\mathbf{x}) \Psi_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{x})$ est bien indépendante du temps. A $t = 0$ on branche l'interaction (on rajoute artificiellement $V(\mathbf{x}) \neq 0$) et Max Born se demande ce que devient Ψ après un temps suffisamment long. Dans son article [Bor27], il détaille les longs calculs pour déterminer l'évolution de la fonction d'onde au cours du temps mais le point important est de remarquer, qu'après interaction, la solution $\Psi'(\mathbf{x}, t)$ reste une combinaison linéaire des $\Psi_{\mathbf{k}}$ et à la forme

$$\Psi'(\mathbf{x}, t) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i \frac{E_{\mathbf{k}}}{\hbar} t} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \quad (1.43)$$

On peut alors calculer $P' = \int \Psi'^*(\mathbf{x}, t) \Psi'(\mathbf{x}, t)$ qui est aussi indépendante du temps. On voit que $P' = \sum_{\mathbf{k}} |c_{\mathbf{k}}|^2 P = P$ ce qui signifie que

$$\sum_{\mathbf{k}} |c_{\mathbf{k}}|^2 = 1. \quad (1.44)$$

C'est cette relation qui donne l'idée à Max Born d'interpréter les $|c_{\mathbf{k}}|^2$ comme des probabilités pour la particule qui avait initialement la quantité de mouvement \mathbf{k}_0 d'être diffusée dans une direction particulière \mathbf{k} .

Pour le comprendre, faisons deux constats : (i) expérimentalement on observe bien une particule diffuser dans une direction définie (à l'erreur de mesure près) mais (ii) la mécanique quantique semble suggérer que la particule est diffusée dans toutes les directions en même temps car Ψ' est une combinaison linéaire des $\Psi_{\mathbf{k}}$, cf. eq.(1.43), c'est à dire une superposition de tous les différents états finaux de particules libres possibles (i.e. compatibles avec la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement avant et après diffusion).

D'où l'idée de dire que tant que l'on ne fait pas de mesure, cette superposition d'état Ψ' caractérise l'état de la particule, mais que si une mesure est faite (on voit un impact de la particule sur un écran par exemple) alors l'état de la particule après diffusion, Ψ' , prend la valeur $\Psi_{\mathbf{k}}$ (où \mathbf{k} correspondant à la direction de diffusion observée) avec une probabilité $|c_{\mathbf{k}}|^2$. Cela est extrêmement bien résumé par Max Born dans son article : *only a probability that a certain path will be followed will be determined by the*

function Ψ . One can perhaps summarize this, somewhat paradoxically, as : *The motion of the particle follows the laws of probability, but the probability itself propagates in accord with causal laws* (traduction de l'allemand à l'anglais par D. H. Delphenich).

1.2 Interprétation orthodoxe de la mécanique quantique et première quantification

Cette interprétation de la mécanique quantique est la plus répandue mais il est instructif de savoir qu'il en existe bien d'autres. C'est la raison pour laquelle je vous renvoie à ce lien, *The Interpretation of Quantum Mechanics: Many Worlds or Many Words?* (arxiv : quant-ph/9709032), qui montre, en substance, que, même parmi les spécialistes, il y a beaucoup de questions liées aux fondements qui n'admettent pas de réponses bien claires.

A la cinquième conférence de Solvay en 1927, trois visions de la mécanique quantique s'affrontent : il y a la mécanique ondulatoire de Schrödinger, la mécanique des matrices de Heisenberg et Born et la théorie des ondes-pilotes de de Broglie. Cette conférence est donc l'occasion d'unifier les différents points de vue.

1.2.1 Définition d'un système : l'espace de Hilbert

C'est un espace vectoriel complexe \mathcal{H} dans lequel on définit les états $|\Psi\rangle$ du système. Il est muni d'un produit scalaire tel que $\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle \in \mathbb{C}$ et on a

$$\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle = (\langle\Psi_2|\Psi_1\rangle)^*, \quad (1.45)$$

où $*$ désigne le complexe conjugué.

Le choix de l'espace de Hilbert est dicté par l'expérience.

Dans le cas de l'expérience de Stern et Gerlach (SG) par exemple, une description de l'état des atomes dans le seul espace des moments $|\mathbf{p}\rangle$, espace de Hilbert que l'on note \mathcal{H}_p , est suffisante pour décrire le résultat de l'expérience dans le cas où l'écran d'observation est proche de l'entrefer générant le champ magnétique. En effet, on observe une seule tâche qui correspond à la déviation de l'ion, ou à l'absence de déviation d'un atome neutre, dans un champ magnétique.

Si on éloigne l'écran, on est capable de visualiser des déviations beaucoup plus ténues et on observe alors deux tâches que ne peut expliquer la simple prise en compte de la quantité de mouvement. Il faut alors postuler l'existence d'une nouvelle propriété sensible au champ magnétique et qui comporte deux états propres (correspondants aux deux tâches distinctes observées). Dans le cas de l'expérience de SG, cette nouvelle propriété est la $spin^2$ associée à un autre espace de Hilbert \mathcal{H}_s .

C'est comme cela que l'on peut se rendre compte que l'espace de Hilbert est finalement plus vaste que ce que l'on avait imaginé dans un premier temps. Dans le cas de l'expérience de SG, l'espace de Hilbert est donc $\mathcal{H}_p \otimes \mathcal{H}_s$. C'est donc bien l'expérience qui dicte le choix de l'espace de Hilbert (cf. TD sur la "structure hyperfine" et la prise en compte de l'état du noyau pour décrire ces états hyperfins). Il se peut très bien que l'on découvre de nouvelles propriétés très fines dans le futur qui augmenteront la taille des espaces de hilbert dans lesquels on traite les problèmes actuellement.

1.2.2 État pur d'un système et principe de superposition

Un état pur est l'état particulier d'un système qui n'interagit pas avec l'extérieur. C'est un état idéal qui n'existe expérimentalement que de façon approximative et au prix de précautions drastiques³. Un vrai état pur pourrait être l'état de l'univers tout entier.

Cela étant dit, l'apprentissage de la mécanique quantique des états purs est plus simple que celui d'états plus réalistes que l'on décrira plus loin dans le cours : les *états de mélange*.

Un état pur est défini par un vecteur $|\Psi\rangle$ dans un espace de Hilbert \mathcal{H} . Mais puisque l'espace de Hilbert est un espace vectoriel, alors, quelque soient deux états de cet espace ($|\Psi_1\rangle$ et $|\Psi_2\rangle$ qui sont des états possible du système étudié), une combinaison linéaire quelconque des deux est un état possible du système. Ainsi

$$\begin{aligned} \forall |\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle \in \mathcal{H}, \forall a, b \in \mathbb{C}, \\ |\Psi\rangle = a |\Psi_1\rangle + b |\Psi_2\rangle \in \mathcal{H}. \end{aligned} \tag{1.46}$$

2. On verra plus loin dans le cours que cette propriété intrinsèque de la matière émerge de façon naturel dans le cadre relativiste alors qu'elle semble sorti du chapeau lorsque l'on reste dans le cadre quantique classique (non relativiste).

3. Voir la décohérence pour plus de détail

C'est une des différence fondamentale avec la physique classique (non quantique).

En effet, prenons l'exemple d'une voiture sur la route dont l'état classique est caractérisé par la vitesse. Cette voiture peut rouler à 50 km/h, elle peut aussi rouler à 120 km/h, qui sont deux états tout à fait acceptables d'un point de vue classique. Le principe de superposition, s'il était valable en mécanique classique, voudrait dire que l'on peut aussi trouver une voiture dans une superposition de ces deux états!!! Je serais bien incapable de vous dire ce que cela signifie.

On voit donc que ce *principe de superposition* peut entraîner quelques surprises d'interprétation si l'on tente de l'appliquer à des systèmes macroscopiques (cf. l'exemple de la voiture mais surtout l'exemple bien connu du chat de Schrödinger⁴ sur lequel on reviendra plus tard dans ce cours).

1.2.3 Mesure probabiliste et réduction du paquet d'onde

A une grandeur classique G on associe un opérateur $\hat{G} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ (que l'on appelle aussi *observable*) en mécanique quantique. Les seuls résultats de mesure possibles sur G sont les valeurs propres de l'opérateur \hat{G} que l'on va désigner par $\{g_\alpha \in \mathbb{R}\}$ associées aux vecteurs propres $|g_\alpha\rangle$ où α permet d'inventorier ces valeurs propres. Cet ensemble peut être discret ou continu et on parlera alors de spectre discret ou continu.

L'opérateur \hat{G} est auto-adjoint⁵ pour garantir que ses valeurs propres sont réelles. La probabilité de mesurer g_α , lorsque l'état du système quantique est caractérisé par l'état $|\Psi\rangle$, est donnée par

$$\mathcal{P}(g_\alpha) = |\langle \Psi | g_\alpha \rangle|^2 . \quad (1.47)$$

Juste après la mesure, l'état du système est $|\Psi\rangle = |g_\alpha\rangle$ (réduction du paquet d'onde). Dans le cas où on mesure une valeur propre dégénérée g_α , l'état après la mesure est la projection de $|\Psi\rangle$ sur le sous espace propre de g_α (de dimension > 1 puisque la valeur propre est dégénérée).

4. Le chat de Schrödinger qui peut être dans une superposition de l'état mort et vivant.

5. Auto-adjoint est équivalent à hermitien en dimension finie. Ca n'est pas le cas en dimension infinie.

1.2.4 Équation de Schrödinger : évolution déterministe de l'état quantique

Si l'état du système est défini initialement par $|\Psi(t=0)\rangle$, alors les états ultérieurs $|\Psi(t)\rangle$ ont une évolution déterministe qui est régit par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\Psi(t)\rangle, \quad (1.48)$$

où \hat{H} est le hamiltonien du système.

Ainsi, l'évolution de $|\Psi(t)\rangle$ est parfaitement déterministe. En revanche, l'issu d'une mesure de cet état reste fondamentalement probabiliste.

En effet, il est impossible de prévoir le résultat d'une réalisation de la mesure de l'observable \hat{G} pour un système dans un état $|\Psi\rangle$ donné. La probabilité de trouver la valeur g_α est donnée par (1.47). En revanche, plus on réalise de mesures de \hat{G} sur un système préparé dans le même état $|\Psi\rangle$ et plus on va se rapprocher du spectre théorique (1.47) prévu par la mécanique quantique.

1.2.5 Moyennes et Principe d'incertitude de Heisenberg

Soit \hat{A} une observable. La valeur moyenne de \hat{A} pour un état quantique $|\Psi\rangle$ est donné par

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_{\alpha} \mathcal{P}(a_{\alpha}) a_{\alpha}, \\ &= \sum_{\alpha} | \langle \Psi | a_{\alpha} \rangle |^2 a_{\alpha}, \\ &= \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (1.49)$$

Cela signifie concrètement que si l'on réalise un grand nombre $N \gg 1$ d'expériences où l'on prépare le système dans le même état quantique $|\Psi\rangle$ et que l'on mesure \hat{A} à chaque fois, on va obtenir, pour chacune des N réalisations, des valeurs a_{α} différentes, avec probabilité $| \langle \Psi | a_{\alpha} \rangle |^2$. Lorsque l'on effectue la moyenne de toutes les valeurs obtenues, on se rapproche de plus en plus de la valeur théorique $\langle \hat{A} \rangle$ à mesure que l'on augmente le nombre N d'expériences.

Il est possible de calculer l'écart quadratique moyen de toutes ces mesures sur \hat{A} , c'est à dire, la dispersion moyenne de tous les résultats de mesure individuels autour de cette valeur moyenne $\langle \hat{A} \rangle$. On notera cette écart quadratique moyen ΔA . Il est tel que

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 &= \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle, \\ &= \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2. \end{aligned} \quad (1.50)$$

ΔA est donc la dispersion fondamentale qu'il existe sur les mesures de l'observable \hat{A} dans un état prescrit $|\Psi\rangle$. Cette quantité n'a rien à voir avec une quelconque incertitude de mesure comme on va le voir.

Considérons deux observables \hat{A} et \hat{B} quelconques. Sans perte de généralité, on peut tout à fait supposer que la moyenne de A et de B dans un état quantique $|\Psi\rangle$ donné est nulle ($\langle A \rangle = 0$ et $\langle B \rangle = 0$). Puisque

$$(\Delta A)^2 = \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{A}^2 \rangle, \quad (1.51)$$

$$(\Delta B)^2 = \langle (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{B}^2 \rangle, \quad (1.52)$$

on en déduit que

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 = \langle \Psi | \hat{A}^2 | \Psi \rangle \langle \Psi | \hat{B}^2 | \Psi \rangle = ||\hat{A} | \Psi \rangle||^2 ||\hat{B} | \Psi \rangle||^2 \geq |\langle \Psi | \hat{A} \hat{B} | \Psi \rangle|^2,$$

où la dernière relation correspond à l'usage de l'inégalité de Schwarz. Puisque le produit de deux opérateurs hermitiens n'est pas forcément hermitien, on peut décomposer $\hat{A} \hat{B}$ en sa partie hermitienne et sa partie antihermitienne. Ainsi

$$\begin{aligned} \hat{A} \hat{B} &= \frac{1}{2}(\hat{A} \hat{B} + \hat{B} \hat{A}) + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}], \\ \hat{A} \hat{B} &= \hat{D} + i \frac{\hat{C}}{2}, \end{aligned}$$

où $\hat{D} = \frac{1}{2}(\hat{A} \hat{B} + \hat{B} \hat{A})$ et \hat{C} (le commutateur de \hat{A} et \hat{B}) sont des opérateurs hermitiens. De là, on en déduit que

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \geq |\langle \Psi | \hat{A} \hat{B} | \Psi \rangle|^2 = \langle \hat{D} \rangle^2 + \frac{1}{4} \langle \hat{C} \rangle^2 \geq \frac{1}{4} \langle \hat{C} \rangle^2,$$

qui aboutit à l'énoncé très général du principe d'incertitude de Heisenberg pour deux observables quelconques

$$(\Delta A) (\Delta B) \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|. \quad (1.53)$$

L'interprétation est la suivante : sur un grand nombre de réalisations de l'expérience où le système est préparé dans le même état $|\Psi\rangle$, on fait des mesures sur \hat{A} et sur \hat{B} . Supposons que \hat{A} et \hat{B} ne commutent pas de sorte que le produit $(\Delta A)(\Delta B)$ ne puisse pas être nul (cf. équation 1.53). Expérimentalement, lors d'une réalisation particulière de l'expérience, une mesure sur A ou sur B peut être réalisé avec autant de précision qu'on le souhaite en théorie (la limitation est juste technologique). La précision peut être très inférieure à ΔA ou ΔB . A la fin de ce grand nombre d'expériences, on peut reporter dans un histogramme, la distribution des résultats de mesure de A et de B . On peut donc en calculer les écarts type ΔA et ΔB . Ce que nous dit le principe d'incertitude c'est que le produit des largeurs de la distribution de A et de la distribution de B à une valeur minimale non-nulle donnée par (1.53). La moyenne de A (resp. B) par exemple peut être connue avec une précision bien meilleur que ΔA (resp. ΔB) mais l'étalement des mesures autour de cette moyenne connue très précisément est lui fondamentalement inaltérable. C'est une limite physique fondamentale indépendante de toute amélioration du protocole expérimental.

Pour illustrer cela, supposons que l'on veuille faire l'image d'un atome dans une molécule ou sur un réseau cristallin à l'aide d'un faisceau d'électrons (principe du microscope électronique à balayage). On souhaite que l'étalement du faisceau soit $\Delta X \ll L$ (où L est la dimension inter-atomique dans la molécule ou dans le réseau) afin de distinguer les atomes individuels. Grâce au principe d'incertitude (appliqué au faisceau électronique)

$$(\Delta X)(\Delta P) \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (1.54)$$

il faut donc que $\Delta P \gg \frac{\hbar}{2L}$. Or puisque $\langle \hat{P} \rangle^2 > (\Delta P)^2$ (inégalité de Schwartz), cela signifie qu'il faut que $\langle \hat{P} \rangle \gg \frac{\hbar}{2L}$. Ainsi, pour faire une image avec une précision $\ll L$, il faut un faisceau d'électrons dont les quantités de mouvement sont $\gg \frac{\hbar}{2L}$ ce qui veut dire, des énergie $\gg \frac{\hbar^2}{8mL^2}$, d'autant plus grandes que L est petit.

Chapitre 2

Cours #2 : états purs et intrication, matrice densité et état de mélange, décohérence

2.1 La notion de vecteur dans un espace de Hilbert a ses limites

Supposons qu'un atome se situe dans une boîte fermée et isolée dans laquelle on a fait le vide. On suppose que cet atome se trouve à l'instant initial préparé dans un état pur d'énergie $|E_p\rangle$ parmi tous les états possible $|E_n\rangle_{n\in\mathbb{N}}$. On sait que le vide n'existe pas vraiment et que, à une température donnée T de l'enceinte, il y a au moins le rayonnement du corps noir de l'enceinte qui peuple l'intérieur de la cavité. Ce rayonnement électromagnétique interagit instantanément avec l'atome et tant qu'une mesure de l'état de l'atome n'est pas réalisée, l'état de l'atome est une superposition de tous les états possibles

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n\in\mathbb{N}} c_n(t) |E_n\rangle, \quad (2.1)$$

dans une vision semi-classique où les atomes que l'on décrit sont traités de façon quantique alors que le champ électromagnétique est traité classiquement. Le couplage à tous les états d'énergie est dû à l'interaction dipolaire. Cet état n'en reste pas moins un état pur.

Maintenant, imaginons que l'on a deux particules dans la boîte au lieu d'une. On les suppose suffisamment éloignées initialement pour qu'elles n'interagissent pas. Instantanément, pour les raisons invoquées plus haut, le champ électromagnétique ambiant en fait une superposition d'état

$$|\Psi_1(t)\rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}} c_{1n}(t) |E_{1n}\rangle, \quad (2.2)$$

$$|\Psi_2(t)\rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}} c_{2n}(t) |E_{2n}\rangle. \quad (2.3)$$

Ainsi, tant qu'il n'y a pas d'interaction entre l'atome 1 et l'atome 2, l'état du système des deux particules est, encore une fois, défini par un état pur et *séparable*

$$|\Psi(t)\rangle = |\Psi_1(t)\rangle \otimes |\Psi_2(t)\rangle = \sum_{i,j} c_{1i}(t) c_{2j}(t) |E_{1i}\rangle \otimes |E_{2j}\rangle. \quad (2.4)$$

Si maintenant, l'atome 1 et 2 arrivent suffisamment proches pour que le champ électrostatique de l'un agisse sur l'autre des couplages vont apparaître et l'évolution de la fonction d'onde totale sera de la forme

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{i,j} c_{ij}(t) |E_{1i}\rangle \otimes |E_{2j}\rangle, \quad (2.5)$$

où c_{ij} n'a aucune raison d'être égal à $c_{1i}(t) c_{2j}(t)$. Ainsi $|\Psi(t)\rangle$ n'est plus de la forme $|\Psi_1(t)\rangle \otimes |\Psi_2(t)\rangle$. Ce nouvel état est alors appelé état *intriqué*. C'est un état pur mais non-séparable. Il y a intrication entre les états des deux atomes qui ne vivent plus, d'un point de vue quantique, comme deux particules indépendante mais sont à jamais (jusqu'à une éventuelle mesure) liées l'une à l'autre.

Le terme d'intrication (*Verschränkung* en allemand) a été introduit par E. Schrödinger en 1935 [Sch35]. Un système composite (constitué d'au moins deux parties), dont les sous systèmes sont éloignés les uns des autres, est dit *intriqué* si le système total est bien défini mais les sous systèmes ne le sont pas.

On peut généraliser cela à N atomes, chacun initialement dans un état propre d'énergie, que l'on enferme dans une boîte vide et thermostatée. Si ces N atomes ont un libre parcours de collision très grand par rapport à la taille de la boîte (limite cinétique), l'état quantique du système entier restera un produit tensoriel des états des N atomes

$$|\Psi(t)\rangle = |\Psi_1(t)\rangle \otimes |\Psi_2(t)\rangle \otimes \cdots \otimes |\Psi_N(t)\rangle. \quad (2.6)$$

En revanche, si le libre parcours moyen de collision est faible devant la taille de la boîte (limite fluide), au bout de quelques temps de collision, les N atomes seront intriqués dans un état de la forme

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} c_{i_1 i_2 \dots i_N}(t) |E_{1i_1}\rangle \otimes |E_{2i_2}\rangle \otimes \dots \otimes |E_{Ni_N}\rangle, \quad (2.7)$$

où il faut garder en mémoire que N est de l'ordre de 10^{23} pour une quantité macroscopique d'atomes (ou de molécules) de gaz.

On est parti de l'hypothèse selon laquelle on peut préparer le gaz de $N \sim 10^{23}$ atomes dans un état pur pour arriver à la conclusion qu'en quelques temps de collision les $N \sim 10^{23}$ atomes deviennent intriqués. Or, cette description est totalement inaccessible expérimentalement car même dans l'hypothèse où chaque atome aurait seulement deux niveaux d'énergie, le nombre des $c_{i_1 i_2 \dots i_N}$ à renseigner serait de l'ordre de $2^{10^{23}}$! Il est donc parfaitement impossible de préparer expérimentalement un gaz macroscopique dans un état pur prédéfini.

Difficile de faire des prédictions avec une théorie qui nécessite une connaissance aussi précise de l'état initial. On peut rapprocher cet effet de ce qu'il se passe en mécanique classique où l'état précis d'un gaz de N atomes est donné par $6N$ quantités ($3N$ coordonnées de positions et $3N$ coordonnées de vitesses). On voit là une différence gigantesque en terme d'information entre l'état classique et l'état quantique d'un système : $6N$ contre 2^N . Cette différence est aussi à la base de l'intérêt que l'on porte actuellement à la réalisation d'ordinateurs quantiques.

2.2 On peut définir un état plus général à l'aide du concept de matrice densité

2.2.1 Motivation : état quantique plus général qu'un état pur

Il faut toujours se ramener à l'expérience et ce qu'elle est capable de nous fournir comme mesure. Dans les expériences quantiques on ne mesure que des quantités moyennes sur un grand nombre de réalisations. Une quantité physique observable générique, que l'on notera A , se traduit en mécanique quantique par l'existence d'un opérateur \hat{A} autoadjoint (comme on l'a déjà rappelé) pour assurer que les valeurs mesurées (les valeurs propres

de \hat{A}) sont réelles. Cette conditions est fondamentales puisqu'expérimentalement on ne mesure que des quantités scalaires réelles, des nombres¹.

Pour un système quantique aussi complexe qu'un gaz dans un état pur $|\Psi\rangle$, intriqué ou pas, du type (2.7), une mesure répétée de A pour un grand nombres de réalisations du gaz dans le même état quantique $|\Psi\rangle$ (ce qui est juste irréalisable pour un système macroscopique), donnera une moyennes

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle. \quad (2.8)$$

L'idée du nouveau formalisme est de partir de cette constatation que les seules quantités d'importances sont des mesures du type (2.8). Il faut alors réécrire cet relation de façon à faire apparaitre une autre manière de caractériser un état quantique que par un vecteur (bra ou ket) dans un espace de Hilbert.

Soit $|\Psi_i\rangle$ une base de l'espace de Hilbert qui permet de décrire (en théorie) tous les états purs (exact) $|\Psi\rangle$ du système. Cette base peut être une base propre d'un opérateur (la bases des $|E_i\rangle$ est la base propre de l'hamiltonien par exemple) ou une base très générale qui n'est la base propre d'aucun opérateur. Il faut juste que ce soit une base au sens mathématique du terme. On a donc

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |\Psi_i\rangle, \quad \langle \Psi | = \sum_i c_i^* \langle \Psi_i |, \quad (2.9)$$

où chacun des $|\Psi_i\rangle$ peut être aussi compliqué que l'état $|E_{1i_1}\rangle \otimes |E_{2i_2}\rangle \otimes \dots \otimes |E_{Ni_N}\rangle$ dans (2.7). La moyenne dans (2.8) peut donc se réécrire

$$\langle A \rangle = \sum_{i,j} c_i c_j^* \langle \Psi_j | \hat{A} | \Psi_i \rangle. \quad (2.10)$$

Mais puisque les nombres complexes c_i sont les composantes de $|\Psi\rangle$ dans la base des $|\Psi_i\rangle$, on peut aussi les interpréter comme un produit scalaire de sorte que

$$c_i = \langle \Psi_i | \Psi \rangle, \quad c_j^* = \langle \Psi | \Psi_j \rangle, \quad (2.11)$$

qui rentre dans l'expression de la moyenne de la façon suivante

$$\langle A \rangle = \sum_{i,j} \langle \Psi_i | \Psi \rangle \langle \Psi | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \hat{A} | \Psi_i \rangle. \quad (2.12)$$

1. Même lorsque l'on cherche à mesurer un vecteur en mécanique classique, la vitesse par exemple, on mesure 3 quantités scalaires (v_x, v_y, v_z) ou ($|\mathbf{v}|, \theta, \Phi$)

On voit ainsi apparaître une quantité, $|\Psi\rangle\langle\Psi|$ (l'ordre est important), qui ne dépend que de l'état quantique du système (et qui ne dépend absolument pas de la grandeur mesurée que l'on a choisie pour dérouler cette manipulation algébrique, ici A) qui est tensoriellement une matrice.

C'est John Von-Neumann qui a fait cette identification en 1927 pour la première fois et qui a appelé cette matrice, la matrice densité définie par

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|. \quad (2.13)$$

Ainsi, au lieu de caractériser des états quantiques avec des vecteurs, on peut le faire avec des matrices (densité).

Cette dualité a ses avantages et ses inconvénients. Parmi les inconvénients figure en bonne place le fait que l'on se retrouve avec un objet mathématique qui comprend beaucoup plus de cases à renseigner qu'avant. En effet, si le vecteur de Hilbert $|\Psi\rangle$ a N composantes, la matrice densité associée, $\hat{\rho}$, en a $N(N+1)/2$ (car elle est hermitienne). Mais cet inconvénient devient aussi un avantage puisque cela signifie aussi que $\hat{\rho}$ peut contenir beaucoup plus d'information que $|\Psi\rangle$ et de l'information que $|\Psi\rangle$ ne peut pas contenir². Un autre avantage est que $\hat{\rho}$ n'est pas défini à une phase complexe près comme l'est le vecteur d'état $|\Psi\rangle$.

2.2.2 Propriétés de la matrice densité d'un état pur

La matrice densité d'un état pur vérifie quelques propriétés essentielles pour caractériser l'état d'un système quantique. Elle est hermitienne, ce qui assure qu'elle a des valeurs propres réelles. Un vecteur propre trivial est $|\Psi\rangle$ lui même puisque

$$\hat{\rho} |\Psi\rangle = (|\Psi\rangle\langle\Psi|) |\Psi\rangle = |\Psi\rangle(\langle\Psi|\Psi\rangle) = |\Psi\rangle. \quad (2.14)$$

La valeur propre associée est 1. On a aussi $\hat{\rho}\hat{\rho} = \hat{\rho}$, donc $\hat{\rho}$ est un opérateur de projection dans le cas d'un état pur et la seule autre valeur propre possible est donc 0. Ainsi, dans une base faite de $|\Psi\rangle$ et d'autres vecteurs de l'espace de Hilbert (non colinéaires à $|\Psi\rangle$) qui complètent la base, la matrice densité pour un état pur est une matrice très simple avec un 1 sur

2. C'est dans le cadre du formalisme des matrices densité que l'on peut caractériser les états de mélange (*mixed state* en anglais) ce que l'on ne peut pas faire dans le cadre du formalisme des vecteurs dans l'espace de Hilbert.

la diagonale est des 0 partout ailleurs. Ainsi,

$$\det(\hat{\rho}) = 0, \quad (2.15)$$

$$\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1, \quad (2.16)$$

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}. \quad (2.17)$$

Jusque là, on a bien un autre formalisme mais on ne voit pas très bien en quoi il va pouvoir être très utile. Pour connaître la matrice densité d'un état pur, il faut connaître $|\Psi\rangle$ qui est en général inaccessible pour les raisons invoquées au §2.1.

2.3 Matrice densité réduite

2.3.1 Motivation : définition de l'état d'un sous-système quantique

Un système expérimental \mathcal{S}_X (l'atome que l'on veut étudier par exemple) n'est jamais isolé. Il est forcément perturbé par ce qui l'entoure, le rayonnement de corps noir, les collisions, etc. De proche en proche, on voit que toutes les particules de l'univers doivent être intégrées à l'état du système. Le seul état pur est l'état de l'univers tout entier \mathcal{S} .

Le système expérimental \mathcal{S}_X peut donc être vu comme un sous-système de l'univers. L'univers est donc composé de deux sous-systèmes : le système expérimental, \mathcal{S}_X , et le reste de l'univers \mathcal{S}_E que l'on appelle pudiquement l'environnement de sorte que $\mathcal{S} = \mathcal{S}_X \cup \mathcal{S}_E$.

L'état pur $|\Psi\rangle$ est l'état de \mathcal{S} que l'on peut aussi écrire sous forme de matrice densité $\rho[\mathcal{S}] = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ mais, dans la réalité, on ne connaît rien sur l'état de l'environnement \mathcal{S}_E . Comment, alors, décrire l'état du système expérimental \mathcal{S}_X , sous-système de \mathcal{S} ?

Encore une fois, on se ramène à l'expérience. L'espace de Hilbert est défini par $\mathcal{H} = \mathcal{H}_X \otimes \mathcal{H}_E$. L'état le plus général est de la forme

$$|\Psi_{XE}\rangle = \sum_{ij} c_{ij} |X_i\rangle \otimes |E_j\rangle, \quad (2.18)$$

avec $\sum_{ij} |c_{ij}|^2 = 1$. Il s'agit d'un état intriqué entre l'environnement et le système expérimental pour les raisons que l'on a évoquées au début de ce chapitre.

On souhaite mesurer la moyenne d'une observable \widehat{O} sur \mathcal{S}_X . Il s'agit d'un opérateur qui n'agit que sur \mathcal{H}_X . Il s'écrit donc de façon précise de la façon suivante

$$\widehat{O} \otimes \mathbb{I} \quad (2.19)$$

comme opérateur qui agit sur $\mathcal{H}_X \otimes \mathcal{H}_E$. Son action sur $|\Psi_{XE}\rangle$ est donc

$$\widehat{O} \otimes \mathbb{I} |\Psi_{XE}\rangle = \sum_{ij} c_{ij} (\widehat{O} |X_i\rangle) \otimes |E_j\rangle. \quad (2.20)$$

Ainsi, la moyenne de \widehat{O} sur l'état $|\Psi_{XE}\rangle$ est donnée par

$$\langle \widehat{O} \rangle = \langle \Psi_{XE} | \widehat{O} \otimes \mathbb{I} | \Psi_{XE} \rangle = \sum_{i_1 j_1} \sum_{i_2 j_2} c_{i_1 j_1}^* c_{i_2 j_2} \langle E_{j_1} | \otimes \langle X_{i_1} | \widehat{O} | X_{i_2} \rangle \otimes | E_{j_2} \rangle, \quad (2.21)$$

$$= \sum_{i_1 j_1} \sum_{i_2 j_2} c_{i_1 j_1}^* c_{i_2 j_2} \langle X_{i_1} | \widehat{O} | X_{i_2} \rangle \delta_{j_1 j_2}, \quad (2.22)$$

$$= \sum_{i_1 i_2} \left(\sum_j c_{i_1 j}^* c_{i_2 j} \right) \langle X_{i_1} | \widehat{O} | X_{i_2} \rangle, \quad (2.23)$$

$$= \sum_{i_1 i_2} \rho_{i_1 i_2}^{(X)} \widehat{O}_{i_1 i_2}, \quad (2.24)$$

$$= \text{Tr}(\rho^{(X)} \widehat{O}). \quad (2.25)$$

On voit donc que l'état de \mathcal{S}_X est caractérisé par une matrice densité “réduite”, que l'on appelle $\rho^{(X)}$, qui correspond à la trace de la matrice densité totale sur l'état inconnu (\mathcal{S}_E)

$$\rho^{(X)} = \text{Tr}_{\mathcal{S}_E}(\rho), \quad (2.26)$$

qui est un état de mélange.

2.3.2 Exemple simple : l'état d'un des spins 1/2 dans un système de deux spin intriqués

Un exemple correspond à l'état pur, intrication du spin d'un électron et du spin d'un proton

$$\frac{|+e -p\rangle - |-e +p\rangle}{\sqrt{2}}, \quad (2.27)$$

que l'on verra en TD1. Cet état est un état pur dont on peut calculer la matrice densité qui est une matrice 4×4 car il faut prendre en compte les états de base $|+e+p\rangle$ et $|-e-p\rangle$. Les deux écritures sont équivalentes. Quel est l'état de l'électron dans ce système s'il est le seul système accessible à l'expérience? On prend la trace de la matrice densité sur les états de p et on trouve au final une matrice densité 2×2 qui caractérise l'état de l'électron qui est un mélange maximum.

La matrice densité de ce système est déterminée par

$$\begin{aligned}\rho &= \left(\frac{|+e-p\rangle - |-e+p\rangle}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{\langle +e-p| - \langle -e+p|}{\sqrt{2}} \right), \\ &= \frac{1}{2} (|+e-p\rangle\langle +e-p| - |+e-p\rangle\langle -e+p| + |-e+p\rangle\langle -e+p| - |-e+p\rangle\langle +e-p|)\end{aligned}\tag{2.28}$$

$$\tag{2.29}$$

La matrice densité de ce système est une matrice 4×4 de nombres complexes mais il vaut mieux la voir comme une matrice 2×2 (de \mathcal{H}_e) de matrices 2×2 (dans \mathcal{H}_p). En effet, on peut l'écrire sous les deux formes équivalentes suivantes :

$$\rho = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix},\tag{2.30}$$

où l'ordre des colonnes est $\{\langle +e+p|, \langle +e-p|, \langle -e+p|, \langle -e-p|\}$ (on regroupe les e de même signe et $+p$ d'abord et $-p$ ensuite) et l'ordre des rangées est $\{|+e+p\rangle, |+e-p\rangle, |-e+p\rangle, |-e-p\rangle\}$. Ainsi, à titre d'exemple, le terme $-\frac{1}{2} | +e-p\rangle\langle -e+p|$ dans (2.29) se retrouve, dans l'expression matricielle (2.30), à la deuxième colonne et troisième rangée. Sous sa forme matrice de matrice, tout à droite dans (2.30), faire la trace de la matrice densité sur \mathcal{H}_p , pour obtenir la densité partielle, consiste à prendre la trace de chacune

des matrices 2×2 qui sont des éléments de matrice de ρ . Ainsi

$$\rho_e = \text{Tr}_{\mathcal{H}_p}(\rho) = \begin{pmatrix} \text{Tr} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} & \text{Tr} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \\ \text{Tr} \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \text{Tr} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad (2.31)$$

où l'on constate que l'état de l'électron est défini par la densité partielle que l'on vient de calculer, sachant que l'on ne connaît pas l'état quantique du proton. Cet état, comme on peut le voir est un état de mélange maximal : il y a une chance (classique) sur deux de trouver l'électron dans l'état up ou down.

Il y a une différence fondamentale entre les états de mélange maximal et les états purs. Prenons l'exemple d'un électron dans l'état

$$\frac{|+_z\rangle + |-_z\rangle}{\sqrt{2}}, \quad (2.32)$$

qui va passer à travers un dispositif de Stern-Gerlach. Si le polariseur de SG est suivant z , alors avec 50% de chance on obtient la mesure $|+_z\rangle$ et avec 50% de chance on obtient $|-_z\rangle$. Mais puisque

$$\frac{|+_z\rangle + |-_z\rangle}{\sqrt{2}} = |+_x\rangle, \quad (2.33)$$

alors Si le polariseur de SG est suivant x , alors avec 100% de chance on obtient la mesure $|+_x\rangle$ et avec 0% de chance on obtient $|-_x\rangle$. Dans le cas d'un mélange maximal, dans tous les états de polarisation on obtient 50%-50%. La même chose se produit avec un faisceau de lumière non polarisée.

2.4 Évolution temporelle de la matrice densité

2.4.1 L'équation d'évolution

L'équivalent de l'équation de Schrödinger pour la matrice densité peut être déterminé en dérivant (2.13) par rapport au temps et en remplaçant

$\partial_t |\Psi\rangle$ (resp. $\partial_t \langle\Psi|$) par $-i/\hbar H |\Psi\rangle$ (resp. $i/\hbar \langle\Psi| H$) ce qui donne

$$\partial_t \rho = -i/\hbar [H, \rho]. \quad (2.34)$$

La première chose à laquelle on s'intéresse sont les états stationnaires pour lesquels $\partial_t \rho = 0$. Les états stationnaires vérifient

$$[H, \rho] = 0, \quad (2.35)$$

qui, si on l'écrit dans une base propre de H (où H est diagonal), mène à la conclusion qu'un ρ stationnaire doit être diagonal dans la même base que H . Dans le cas où ρ n'a qu'un seul élément sur la diagonale on se trouve dans le cas d'un état pur. Dans le cas contraire il s'agit d'un état de mélange qui ne peut pas être décrit par un vecteur dans un espace de Hilbert.

C'est la présence de termes de cohérence (des termes hors diagonale de ρ dans la base de H) qui rend la matrice densité non-stationnaire.

2.4.2 Décohérence : exemple du chat de Schrödinger

La décohérence forme le lien entre notre monde macroscopique, au comportement classique, et les principes quantiques qui régissent la nature à l'échelle atomique et subatomique.

Le paradoxe du chat de Schrödinger est justement un élément important de cette discussion. Si l'on considère un chat macroscopique (qui pèse quelques kilogrammes et mesure quelques dizaines de centimètres de long) sur lequel on emploie naïvement les préceptes de la mécanique quantique, il est possible de lui donner une forme aussi inattendue qu'improbable.

Selon la mécanique quantique, les états possibles du chat sont des vecteurs (rayons plus exactement) d'un espace de Hilbert. Expérimentalement, il est évident, pour tout le monde, qu'un chat est soit mort soit vivant. On peut le mesurer avec assez peu d'ambiguïté en auscultant le pauvre matou : l'absence de rythme cardiaque est signe qu'il est mort, le contraire est signe qu'il est vivant. Il s'agit donc d'une observable, que l'on pourrait appeler la *mortitude*, qui ne prend que deux valeurs : +1 si le chat est mort et -1 si le chat est vivant (on notera M le premier état, pour mort, et V le deuxième état, pour vivant).

Dans la suite, pour simplifier la discussion, on ne va considérer que la *mortitude* parmi tous les paramètres qui caractérisent l'état d'un chat, et cela sans perte de généralité. La mécanique quantique nous dit que si $|M\rangle$

et $|V\rangle$ sont deux états possibles du chat, alors une combinaison linéaire quelconque de ces deux états est aussi un état possible du chat. C'est là que les choses se compliquent. Comment se fait-il que l'on n'observe pas un chat dans l'état $\frac{|M\rangle+|V\rangle}{\sqrt{2}}$ dans la vie courante? Avant de savoir s'il en existe, il faudrait même d'abord se demander à quoi ressemble un chat qui se promène dans l'état $\frac{|M\rangle+|V\rangle}{\sqrt{2}}$?

Évidemment, cette mise en scène n'a d'autre but que de montrer qu'il n'est pas possible d'appliquer les préceptes de la mécanique quantique sur des objets macroscopiques sans tomber sur des conclusion délirantes. Néanmoins, la question que soulève ce paradoxe est la suivante : si la mécanique quantique ne s'applique pas sur des objets macroscopiques, à quelle échelle doit on fixer les limites de son utilisation? Dans le cas contraire, si elle s'applique aussi a des objets macroscopiques, pourquoi ne voit-on pas des chats de Schrödinger dans la nature ? La réponse vient de l'environnement !

Un chat est un ensemble de cellules constituées de molécules elles-mêmes constituées d'atomes qui interagissent les uns avec les autres par des interactions électrostatiques (Coulomb, Van der Waals, etc). On peut donc résumer un chat à un ensemble de particules à l'échelle atomique qui interagissent les unes avec les autres. A cette échelle les particules ont un comportement quantique mais il se passe ce que l'on a décrit au début de ce chapitre à la section §2.1. Les particules du chat macroscopique subissent des interactions aux multiples origines : elles sont en perpétuel collision les unes avec les autres, avec des photons du corps noir du chat (qui a une température interne de 37 C=310 K), mais elles sont aussi en collision avec les particules de l'environnement, de l'air qui l'entoure, du canapé sur lequel il est posé et des photons qui viennent de la lampe sous laquelle il reste au chaud (dont le rayonnement est hors d'équilibre par rapport à son corps noir à 37 C), etc.

S'il y a beaucoup d'interactions entre l'environnement et le système (collision, corps noir, etc), l'état instantané du chat macroscopique simplifié est du type

$$|\Psi\rangle = \frac{|M\rangle + e^{i\alpha} |V\rangle}{\sqrt{2}} \quad (2.36)$$

où chaque interaction modifie la phase entre chat mort (M) et chat vivant (V). La matrice densité instantanée correspondante est

$$\rho = \frac{1}{2} |M\rangle\langle M| + \frac{1}{2} |V\rangle\langle V| + \frac{1}{2} e^{-i\alpha} |M\rangle\langle V| + \frac{1}{2} e^{i\alpha} |V\rangle\langle M| . \quad (2.37)$$

Expérimentalement, on ne résout pas les fluctuations de phase car les collisions se font à des échelles de temps de l'ordre de 10^{-15} s. Ce que l'on voit est une moyenne temporelle

$$\bar{\rho} = \frac{1}{2} |M\rangle\langle M| + \frac{1}{2} |V\rangle\langle V| + \frac{1}{2} \overline{e^{-i\alpha}} |M\rangle\langle V| + \frac{1}{2} \overline{e^{i\alpha}} |V\rangle\langle M|, \quad (2.38)$$

$$\bar{\rho} = \frac{1}{2} |M\rangle\langle M| + \frac{1}{2} |V\rangle\langle V|, \quad (2.39)$$

car la moyenne des termes de phase est nulle. On voit qu'au bout d'un certain temps les phases disparaissent (décohérence) et on se retrouve avec un mélange statistique maximum ce qui rend le chat totalement classique : soit mort, soit vivant mais en aucun cas un mélange quantique des deux !