

**Abrégé de mécanique quantique
à l'usage de la préparation à
l'agrégation de physique**

Mécanique quantique pour l'agrégation

Jean Hare

Année 2021-2022

Table des matières

Table des matières	3
Table des figures	9
I La genèse de la mécanique quantique	11
1 Faits expérimentaux et idées pré-quantiques	11
1.1 Quantification des longueurs d'onde de rayonnement	11
1.2 Le corps noir : lois empiriques et Planck	12
1.3 Dualité onde-corpuscule selon Einstein	13
1.4 Structure de l'atome et Quantification de l'énergie	15
1.5 Théorie BWS, l'ancienne théorie des quanta	16
1.6 La mécanique des matrices	17
1.7 Dualité onde-corpuscule selon de Broglie et Schrödinger	18
1.8 Le spin 1/2	19
2 Applications	21
2.1 Ordres de grandeurs	21
2.2 Unités naturelles de l'atome d'hydrogène	21
2.3 Le modèle de Bohr : approche historique (1913)	22
3 Deux vidéos sur les interférences quantiques	25
3.1 Interférométrie atomique : les franges d'Young de Shimizu	25
3.2 Interférométrie à un photon : les biprismes de Fresnel de Roch	25
II Principes de la mécanique ondulatoire	29
1 La notion de fonction d'onde	29
1.1 Fonction d'onde et postulat de Born	29
1.2 Représentation impulsion	30
2 L'équation d'évolution	31
2.1 Le postulat	31
2.2 L'approche de Schrödinger	31
2.3 Obtention heuristique	33
2.4 Courant de probabilité	34
2.5 États stationnaires	34
2.6 Superposition d'états	34
3 Inégalités de Heisenberg	35
3.1 Position du problème	35
3.2 Approche heuristique	36
3.3 Démonstration plus générale	37
III Problèmes à une dimension	39
Références	39
1 Motivation	39
2 La particule libre	40
2.1 États stationnaires	40

2.2	États propres de l'impulsion	41
2.3	Étude générale d'un paquet d'onde libre	41
2.4	Le cas particulier du paquet d'onde gaussien	43
3	Collision avec une marche de potentiel	47
3.1	Position du problème	47
3.2	États de diffusion, cas $E > V_0$	48
3.3	États de diffusion, cas $E < V_0$	49
3.4	Étude dynamique dans le cas de la réflexion totale	50
4	Puits de potentiel	50
4.1	Cadre général	50
4.2	Notion de puits de potentiel	51
4.3	Puits de potentiel infini	51
4.4	Puits de potentiel fini	52
4.5	Puits de potentiel quelconque	54
5	Effet tunnel	56
5.1	Probabilité de franchissement	56
5.2	Exemples d'applications	60
IV Formalisme et postulats		67
1	L'espace des états	68
1.1	Espace pré-hilbertien	68
1.2	Dualité	69
1.3	Systèmes composites	72
2	Les grandeurs physiques	73
2.1	Éléments de matrice	73
2.2	Opérateur adjoint et conjugaison hermitique	73
2.3	Opérateurs auto-adjoints	74
2.4	Algèbre des opérateurs	76
3	La mesure	80
3.1	Les postulats	80
3.2	Contenu physique	81
3.3	Exemples	81
3.4	Moyenne et variance	83
3.5	Inégalités de Heisenberg	83
3.6	États intriqués et projection du paquet d'ondes	84
4	Évolution temporelle	85
4.1	Hamiltonien	85
4.2	Équation de Schrödinger	85
4.3	Équation de Heisenberg	86
4.4	L'opérateur d'évolution	88
4.5	Équivalence Schrödinger – Heisenberg	89
4.6	Théorème de Ehrenfest	89
5	Particules identiques	90
5.1	Position du problème	90
5.2	Postulat de symétrisation	91
6	Applications des postulats	92
6.1	Théorème du viriel	92
6.2	Force de Lorentz	92
6.3	Paquet d'onde libre dans le point de vue de Heisenberg	93

V Moment cinétique	95
1 Théorie générale	95
1.1 Introduction	95
1.2 Construction de la base standard	96
2 Application au spin 1/2	98
2.1 Base standard et matrices de Pauli	98
3 Harmoniques sphériques	99
3.1 Contexte : particule dans un potentiel central	99
3.2 Définitions et propriétés	99
4 L'atome d'hydrogène	101
4.1 Retour sur le potentiel central	101
4.2 Équation radiale pour l'atome d'hydrogène	103
4.3 Récapitulation	105
4.4 Effet d'entraînement du noyau	106
Appendices	A-107
A _{II} Limite classique	A-108
A _{II.1} L'approximation des courtes longueurs d'onde	A-108
A _{II.2} L'équation de Hamilton-Jacobi	A-108
A _{II.3} Variables action-angle et ancienne théorie des quanta	A-109
B _{II} Limite paraxiale de l'optique	A-110
C _{III} Caractère complexe de la fonction d'onde	A-111
D _{IV} L'intégrale gaussienne complexe	A-111
E _{IV} Couplage tunnel entre deux puits	A-113
E _{IV.1} Fonctions d'onde en l'absence de couplage	A-113
E _{IV.2} Énergies et états propres	A-114
E _{IV.3} Évolution temporelle	A-116
F _V Ensemble de définition et hermiticité de \mathbf{x} et \mathbf{p}	A-117
G _V Représentations position et impulsion	A-118
G _{V.1} Base propres de \mathbf{x}	A-118
G _{V.2} Base propre de \mathbf{p}	A-120
H _V Transformations unitaires dépendant du temps	A-120
H _{V.1} Transformations unitaires	A-120
H _{V.2} Transformations unitaires dépendant du temps	A-120
H _{V.3} Représentation intermédiaire	A-121
H _{V.4} Représentation d'interaction	A-121
H _{V.5} Perturbations dépendant du temps	A-122
I _V Spin fictif	A-122
I _{V.1} Les matrices de Pauli	A-122
I _{V.2} Représentation par un spin fictif	A-124
I _{V.3} Interaction avec une onde électromagnétique	A-125
J _V Approximation adiabatique	A-130
J _{V.1} Position du problème	A-130
J _{V.2} Approche classique	A-130
J _{V.3} Théorème adiabatique quantique	A-133
K _V Réflexion totale interne frustrée	A-134
L _V Approximation WKB	A-135
L _{V.1} Position du problème	A-135
L _{V.2} Solution semi-classique	A-137
L _{V.3} La divergence sommable des amplitudes	A-138
L _{V.4} Les conditions de raccordement	A-139
L _{V.5} La condition de retour en phase	A-141

Table des figures

I.1	Spectre de Fraunhofer	12
I.2	Expérience de Franck et Hertz	16
I.3	Quantification spatiale	17
I.4	Interféromètre à neutrons	19
I.5	Interférométrie avec des électrons	19
I.6	Expérience de fentes d'Young par SHIMIZU et al.	26
I.7	Éléments essentiels de l'article sur les interférences à un photon	27
III.1	Paramètres du paquet d'onde gaussien	46
III.2	Marche de potentiel	49
III.3	Supensions colloïdales de nanocristaux de semi-conducteurs	52
III.4	Solution graphique pour le puits fini symétrique	53
III.5	États stationnaires du puits fini	54
III.6	Condition de quantification pour le potentiel de Pöschl-Teller	55
III.7	Effet tunnel	58
III.8	Principe de la diode à cascade quantique	60
III.9	Loi de Geiger et Nuttal	61
III.10	Potentiel vu par la particule α et allure de la fonction d'onde	62
III.11	Illustration, principe et exemple d'image du microscope à effet tunnel . .	63
III.12	Modèles du double puits et fonctions d'ondes localisées	65
IV.1	Projection du paquet d'onde pour deux observables incompatibles . . .	82
IV.2	Paquet d'onde chirpé	94
V.1	Exemple de structure de la matrice J_z	97
V.2	Expression et forme polaire des premières harmoniques sphériques . .	100
D _{IV} .1	Chemins complexes pour le calcul de l'intégrale gaussienne	A-112
E _{IV} .1	Potentiels avec puits à gauche et à droite	A-113
E _{IV} .2	Équation de raccordement et forme des modes sans couplage	A-114
E _{IV} .3	Graphe des fonctions de recouvrement	A-116
I _V .1	Sphère de Bloch et différents vecteurs rotations	A-127
I _V .2	Probabilité de la transition au cours du temps	A-129
K _V .1	Géométrie de la réflexion totale interne frustée	A-134
L _V .1	Puits de potentiel et des zones caractéristiques	A-136
L _V .2	Solution d'ordre zéro pour la zone classiquement autorisée	A-137
L _V .3	Solution d'ordre un pour la zone classiquement autorisée	A-138
L _V .4	Fonctions d'Airy	A-140

I – La genèse de la mécanique quantique

Sommaire

1	Faits expérimentaux et idées pré-quantiques	11
1.1	Quantification des longueurs d'onde de rayonnement	11
1.2	Le corps noir : lois empiriques et Planck	12
1.3	Dualité onde-corpuscule selon Einstein	13
1.4	Structure de l'atome et Quantification de l'énergie	15
1.5	Théorie BWS, l'ancienne théorie des quanta	16
1.6	La mécanique des matrices	17
1.7	Dualité onde-corpuscule selon de Broglie et Schrödinger	18
1.8	Le spin 1/2	19
2	Applications	21
2.1	Ordres de grandeurs	21
2.2	Unités naturelles de l'atome d'hydrogène	21
2.3	Le modèle de Bohr : approche historique (1913)	22
3	Deux vidéos sur les interférences quantiques	25
3.1	Interférométrie atomique : les franges d'Young de Shimizu	25
3.2	Interférométrie à un photon : les biprismes de Fresnel de Roch	25

1 Faits expérimentaux et idées pré-quantiques

Voici un rappel des principales expériences ou observations expérimentales et élaborations théoriques qui ont pavé le chemin de la mécanique quantique.

Pour cet aspect historique, les références bibliographiques principales sont le chapitre 1 de CAGNAC et al. (2005) et un certain nombre de paragraphes des chapitres 1 à 6, et tout le chapitre 9 de ASLANGUL (2007). Quelques éléments se trouvent aussi dans le chapitre 1 de COHEN-TANNOUDJI et al. (1997a) et celui de LE BELLAC (2013).

1.1 Quantification des longueurs d'onde de rayonnent

1802–1859 William Hyde WOLLASTON, Josef von FRAUNHOFER, Gustav Robert KIRCHHOFF, Anders Jonas ÅNGSTRÖM, Charles WHEATSTONE, John HERSCHEL, William TALBOT etc. observent et cataloguent les raies spectrales présentes dans le spectre de la lumière visible du soleil, des étoiles, des flammes et des vapeurs atomiques. Notamment, Joseph von FRAUNHOFER fabrique le premier réseau de diffraction, qui contrairement au prisme permet une mesure directe des longueurs d'ondes. Il identifie, mesure et nomme les raies d'absorption du spectre solaire (1814), observées en 1802 par William WOLLASTON, dont plusieurs seront attribuées à des éléments par Gustav KIRCHHOFF et Robert BUNSEN en 1859.

CAGNAC et al., §1.3
ASLANGUL, I.6.1

1885 Johann Jakob BALMER établit la formule éponyme relative au nombre d'onde ($\sigma = \lambda^{-1}$) pour les quatre raies visibles de l'hydrogène atomique (découvertes par

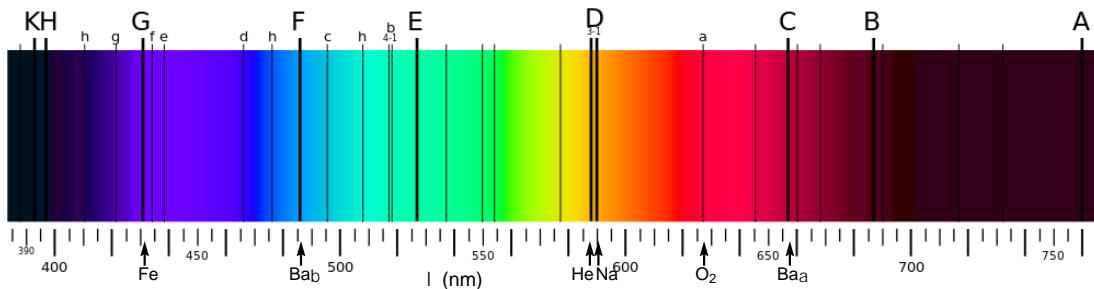


Fig. I.1 – Spectre de Fraunhofer

A.J. ÅNGSTRÖM en 1862) constituant la « série de Balmer »[1] :

$$\sigma = R_H(1/4 - 1/n^2),$$

où R_H sera plus tard appelée constante de Rydberg¹

1888-1890 Johannes RYDBERG généralise la formule de Balmer² aux autres séries de l'hydrogène [2]. En étudiant les spectres, en termes de nombre d'onde, il identifie des séries et observe des régularités qu'il essaie de quantifier à l'aide de nombres entiers. Il essaye notamment des lois quadratiques de la forme $\sigma = \sigma_0 - C_0/(m + \delta)^2$ où m est entier (ordre dans la série), tandis que C_0 et δ sont des constantes, l'une universelle, et l'autre caractéristique de la série. Apprenant les travaux de BALMER, il se convainc que l'hydrogène est un cas particulier avec $\delta = 0$ (δ est aujourd'hui appelé « défaut quantique »), et $\sigma_0 = C_0/4$, est caractéristique de la série, le 4 pouvant être remplacé par un autre entier $m < n$:

$$\sigma = R_H(1/m^2 - 1/n^2).$$

1908 Walther RITZ formalise les résultats précédents et établit la « loi de combinaison de Ritz » : la somme ou la différence de nombres d'onde de deux raies d'un même élément donne généralement le nombre d'onde d'une autre raie [3]. Notamment la somme des nombre d'onde de la série de Balmer avec celui de la raie la première raies de la série de Lyman (dite Lyman α ou H α) redonne la série de Lyman. Cette propriété conduit à identifier des « termes spectraux » caractéristiques d'un élément, tels que le nombre d'onde de toute raie soit simplement la différence de deux termes spectraux. Ces termes spectraux, en nombre réduit, ont un caractère plus fondamental ou intrinsèque que les raies.

1.2 Rayonnement du corps noir : lois empiriques et théorie de Planck

CAGNAC et al., §1.1
LE BELLAC, §1.3.1
ASLANGUL, I.4
FEYNMAN, §4.5

1896 Wilhelm WIEN établit la loi de Wien, donnant l'émittance (ou exitance) énergétique spectrale $\Phi_\lambda = C\lambda^{-5}/\exp(c/\lambda T)$, qui n'est valide qu'à la limite de courtes longueurs d'onde, et où C et c appellées respectivement première et seconde constante de rayonnement, ont des valeurs empiriques.[4]

1. Premières raies de Balsmer $\lambda = 656,28 - 486,13 - 434,05 - 410,17 - 397,01$ nm
2. Singulièrement, les travaux de Rydberg qui l'on conduit à cette formule portent sur les alcalins (atomes à 1 électron « optiquement actif »).

[1] J. J. BALMER ; « Notiz über die Spectrallinien des Wasserstoffs » ; *Annalen der Physik* **261**, p. 80-87 (1885). Titre en français : « Note sur les lignes spectrales de l'hydrogène ».
[2] J. R. RYDBERG ; « Recherches sur la constitution des spectres d'émission des éléments chimiques » ; *Kongl. Svenska vetenskaps-akademiens handlingar* **23** (1890) URL <http://lup.lub.lu.se/record/a8e98679-034d-480f-9e12-5bd157c13d96>.
[3] W. RITZ ; « On a New Law of Series Spectra » ; *The Astrophysical Journal* **28**, p. 237 (1908).
[4] W. WIEN ; « Ueber die Energievertheilung im Emissionsspectrum eines schwarzen Körpers » ; *Ann. Phys.* **294**, p. 662-669 (1896). Titre en français : « De la répartition de l'énergie dans le spectre d'émission d'un corps noir ».

1900&1907 John William STRUTT, plus connu sous le nom de Lord RAYLEIGH [5] puis James JEANS[6] établissent la loi dite de Rayleigh-Jeans $\Phi_\lambda = AT\lambda^{-4}$ qui n'est valide à la limite des grandes longueurs d'onde. Cette loi donne lieu à une divergence non-sommable aux courtes longueurs d'onde, identifiée par Lord RAYLEIGH dès 1900, reprise par Albert EINSTEIN en 1905 (cf. *infra*) et nommée « catastrophe ultraviolette » par Paul EHRENFEST en 1911.

1900 Max PLANCK présente une nouvelle expression du rayonnement électromagnétique du corps noir [7], obtenue d'abord de façon empirique comme une extension de la loi de Wien en meilleur accord avec l'expérience $\Phi_\lambda = C\lambda^{-5}/(\exp(c/\lambda T) - 1)$. Elle sera retenue comme une formule d'interpolation des lois de Wien et de Rayleigh-Jeans, mais en fait M. PLANCK n'avait pas connaissance de la seconde loi lors de sa proposition initiale.

Il l'a ensuite réinterprétée de façon théorique [8,9] en utilisant les méthodes statistiques de Ludwig BOLTZMANN, mais en omettant la dernière étape qui consiste à faire tendre vers zéro l'énergie élémentaire qu'elle implique, ou de façon équivalente la taille de la cellule élémentaire dans l'espace des phases. Cela le conduit à introduire les constantes de Boltzmann k_B et de Planck h . Il la nomme h comme « hilfe » (aide en allemand) ce qui montre bien qu'il la considère alors comme un auxiliaire mathématique sans réel contenu physique. Cette théorie revient donc à postuler que l'échange d'énergie entre la matière et le rayonnement³ de fréquence ν se fait exclusivement sous forme discrète, par quanta valant $\Delta E = h\nu$. En deux mots, cela supprime la catastrophe ultraviolette puisque qu'aux courtes longueurs d'onde, où l'on prédirait autrement une énergie de $k_B T$ par mode, le prix à payer pour exciter ces modes sera de $h\nu \gg k_B T$, et sera donc très fortement défavorisé. Notons bien que cela invalide le “principe” d'équipartition de d'énergie.

ASLANGUL, I.4.2
CAGNAC et al., §1.1

1.3 Dualité onde-corpuscule selon Einstein

1905 Albert EINSTEIN introduit l'idée d'une nature corpusculaire de la lumière (revenant en cela sur quarante ans de triomphe de l'interprétation ondulatoire) en la présentant comme un simple *point de vue heuristique* [10]. Cette hypothèse possède un caractère plausible en raison de la proportionnalité de la densité d'énergie avec la densité de quantité de mouvement ou de moment cinétique du champ électromagnétique, mais elle est tout de même difficilement conciliable avec les innombrables preuves du caractère ondulatoire de la plupart des phénomènes optiques.

Les idées clés de l'article d'Einstein sont les suivantes :

- Le contraste entre la nature discrète de la matière (atomes et électrons) d'une part, et le caractère fondamentalement continu de l'électromagnétisme de

CAGNAC et al., §1.2
ASLANGUL, I.5.1
LE BELLAC, §1.3.2
COHEN-TANNOUDJI et al., §I.A

3. Ces échanges d'énergie avec la matière sont indispensables pour que puisse s'établir un équilibre thermodynamique du rayonnement, vu que électromagnétisme étant linéaire, les différents modes électromagnétiques n'interagissent pas directement

-
- [5] L. RAYLEIGH ; « Remarks upon the law of complete radiation » ; *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.* **49**, p. 539–540 (1900).
- [6] J. H. JEANS ; « On the partition of energy between matter and Æther » ; *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.* **10**, p. 91–98 (1905).
- [7] M. K. PLANCK ; « Über eine Verbesserung der Wienschen Spectralgleichung » ; *Verhandl. Dtsc. Phys. Ges.* **2**, p. 202 (1900)URL <http://www.lawebdefisica.com/arts/improvementwiens.pdf>; titre en français : « Une amélioration de l'équation spectrale de Wien » ; Traduction anglaise : On an Improvement of Wien's Equation for the Spectrum.
- [8] M. K. PLANCK ; « Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum » ; *Verhandl. Dtsc. Phys. Ges.* **2**, p. 237 (1900)URL [http://www.ffn.ub.es/luisnavarro/nuevo_maletin/Planck%20\(1901\),%20Energy%20distribution.pdf](http://www.ffn.ub.es/luisnavarro/nuevo_maletin/Planck%20(1901),%20Energy%20distribution.pdf); titre en français : ‘De la Théorie de la loi de répartition de l'énergie dans le spectre normal’ ; Traduction anglaise : On the theory of the law of energy distribution in the normal spectrum.
- [9] M. K. PLANCK ; « Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum » ; *Ann. Phys.* **309**, p. 553–563 (1901). Titre en français : ‘De la loi de la répartition de l'énergie dans le spectre normal’.
- [10] A. EINSTEIN ; « Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt » ; *Ann. Phys.* **322**, p. 132–148 (1905). URL <http://aapt.scitation.org/doi/abs/10.1119/1.1971542>; titre en français : ‘Un point de vue heuristique concernant la génération et la transformation de la lumière’ ; Traduction anglaise : <http://aapt.scitation.org/doi/abs/10.1119/1.1971542>.

Maxwell et des quantités énergétiques associées d'autre part, n'est guère satisfaisant.

- Le caractère corpusculaire ne serait essentiel que dans les échanges d'énergie avec la matière, en raison notamment du caractère discret de celle-ci.
- Le problème de la catastrophe ultraviolette apparaissant si l'on applique les conditions d'équilibre thermodynamique entre le rayonnement et un gaz.
- Une étude thermodynamique détaillée, reprenant les travaux de Max PLANCK, montre que la dépendance en volume de l'entropie d'un rayonnement monochromatique de fréquence ν , coïncide avec celle d'un milieu discontinu constitué de quanta d'énergie de valeur $R\beta\nu/\mathcal{N}_A$, (où R/\mathcal{N}_A est en fait la constante de Boltzmann k_B), et la constante phénoménologique β est bien sûr h/k_B). Ce qui est un gage de plausibilité de l'existence des quanta.
- La loi de STOCKES⁴ relative à la fréquence d'émission ν_2 d'un corps fluorescent illuminé par un rayonnement de fréquence ν_1 , selon laquelle on a $\nu_2 < \nu_1$, peut être interprétée en terme de conservation de l'énergie des quanta absorbé et émis. Une conséquence prévue, si l'interprétation en terme de quanta est correcte, est que le processus correspondant n'a pas de seuil vis-à-vis du flux d'énergie incident, mais dépend seulement de sa fréquence.
- La fameuse discussion de l'effet photoélectrique⁵, alors dénommé « Production de rayons cathodiques par illumination de corps solides ». Einstein s'appuie en partie sur les observations publiées par Philipp von LENARD[11], principalement le fait que l'énergie des électrons est indépendante de l'intensité lumineuse, alors que le « courant » de décharge lui est proportionnel (contrairement à ce qu'on lit souvent, il n'a pas fait d'étude spectroscopique et n'a pas observé de seuil en fréquence, car il cherchait plutôt un phénomène résonant). L'hypothèse selon laquelle un quantum d'énergie électromagnétique produit *au plus* un électron explique la seconde observation et prédit l'existence d'un seuil. Ce seuil correspond à la situation où l'énergie fournie par le quantum lumineux est exactement celle du travail de sortie de l'électron W_s , caractéristique du matériau. Elle explique aussi que l'énergie des photo électrons dépende de la fréquence du rayonnement, mais pas de son intensité⁶. Enfin elle *prédit* que l'énergie cinétique des électrons (mesurée à l'aide d'un potentiel électrique « d'arrêt ») est une fonction affine de la fréquence du rayonnement, dont la pente est la constante de Planck h .

1914 Robert Andrews MILLIKAN vérifie expérimentalement avec une grande précision la loi précédente [12]. Pour la petite histoire, MILLIKAN n'a jamais cru à l'existence des photons.

1923 Arthur COMPTON publie ses résultats sur la diffusion des rayons γ et X par différents matériaux, qui mettent en évidence une diffusion fortement inélastique du rayonnement [13]. Plus précisément elle se caractérise par des rayons diffusés plus « mous » (c'est-à-dire de plus grande longueur d'onde) et cet effet est indépendant du matériau utilisé. Ses travaux sur cet effet qui porte aujourd'hui son nom s'étalent sur une longue période de 1917 à 1923, jalonnée d'interprétations ondulatoires erronées. Dans l'article de 1923, il propose une théorie complète fondée que les

4. de George G. STOKES, qui l'a décrite en 1852.

5. Observé en 1839, par Antoine et Alexandre BECQUEREL, puis interprété qualitativement en 1887 par Heinrich Rudolf HERTZ

6. L'intensité fixe néanmoins le taux d'éjection des électrons, puisque le flux de photons est $\Phi = P/h\nu$.

[11] P. LENARD ; « Ueber die lichtelektrische Wirkung » ; *Annalen der Physik* **313**, p. 149–198 (1902). Titre en français : « Sur l'effet photoélectrique ».

[12] R. A. MILLIKAN ; « A Direct Determination of h » ; *Phys. Rev.* **4**, p. 73–75 (1914).

[13] A. H. COMPTON ; « A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements » ; *Phys. Rev.* **21**, p. 483–502 (1923).

ASLANGUL, I.5.1.2
et I.5.4.3

CAGNAC et al.,
§1.2.2

CAGNAC et al., §2.3
ASLANGUL, I.5.3

quanta d'Einstein, décrivant la collision d'un quantum d'énergie électromagnétique doté d'un impulsions $h\sigma = \hbar k$ — en posant $\hbar = h/2\pi$ — avec un électron au repos donnant lieu à un échange d'énergie et de quantité de mouvement, qui se traduit par le recul de l'électron, emportant une partie de l'énergie du quantum incident.

1977 Il est essentiel de noter que tous ces travaux ne sont que des considérations *heuristiques* autour de l'existence des photons, dont l'hypothèse est rendue plausible et s'avère commode, mais ne sont pas des preuves, car les deux principaux phénomènes — effet photo-électrique et effet Compton — peuvent être interprétés dans le cadre d'une théorie semi-quantique, dans laquelle la matière est quantifiée mais pas le rayonnement

Si Gilbert LEWIS introduit le terme de « photon » en 1926, les preuves expérimentales du caractère intrinsèquement discret de la lumière ne seront apportées qu'à la fin de la décennie 1950–60 par les contributions de Robert HANDBURY BROWN, Richard Q. TWISS, E. M. PURCELL, et Leonard MANDEL sur la statistique des photons. On peut considérer que la preuve définitive a été apportée en 1977 par l'expérience sur le dégroupement de photons de H. Jeff KIMBLE, Mario DAGENAIS, et Leonard MANDEL [14]. Depuis, de nombreuses autres preuves ont été obtenues, comme dans certaines expériences d'atomes refroidis par laser, ou des effets d'électrodynamique quantique, qui n'ont pas d'interprétation classique.

LE BELLAC, §1.4.3

1.4 Structure de l'atome et Quantification de l'énergie

L'hypothèse atomique, sans remonter jusqu'à l'antiquité (et notamment le philosophe grec DEMOCRITE), fut inspirée par la loi de la stoechiométrie chimique⁷. Elle resta très controversée durant le XIX^e siècle, mais un relatif consensus s'est établi avant 1900 chez les physiciens ayant pris part à la révolution quantique, et la question peut être considérée comme close par la publication de l'ouvrage de Jean PERRIN, « Les atomes », en 1913.

1896 Joseph John THOMSON montre que les « rayons cathodiques », connus depuis un demi-siècle (premières études scientifiques dues à Michael FARADAY en 1838.), sont composés d'électrons (particules de charge négative) arrachés à la matière [15].. Il montre et explique la déviation des rayons cathodiques par des champs électrique et magnétiques[15]. Avec Charles WILSON, il mesure le rapport e/m de ces nouvelles particules, puis estime e et en déduit m . Robert Andrews MILLIKAN mesure leur charge[16] entre 1908 et 1913. Cela suggère que les fameux atomes ne sont pas insécables, contrairement à ce que leur nom impliquerait.

LE BELLAC, §1.5.1
ASLANGUL, I.1.2

1901 Jean PERRIN propose, sans grand succès, un modèle d'atome analogue un système solaire en miniature où des électrons négatifs tourneraient sous l'influence de la force coulombienne autour d'un noyau chargé positivement.

1904 Joseph John THOMSON propose un modèle de l'atome [17] dans lequel les électrons « nagent » dans un noyau sphérique de charge positive pour assurer l'électroneutralité de la matière, et ayant l'extension de l'atome. Ce modèle, remporte un grand succès (et est encore utile aujourd'hui).

ASLANGUL, I.1.4
CAGNAC et al.,
Comment in §5.2.3

7. L'histoire a retenu le nom de John DALTON et son article fondamental "de 1805 : "On the Absorption of Gases by Water and other Liquids". Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester. 2nd. 6 : 271–287. Mais l'enchaînement des idées et des propositions est assez compliqué et fit l'objet de nombreuses controverses. Voir par exemple l'article consacré à Dalton sur Wikipedia.

[14] H. J. KIMBLE, M. DAGENAIS & L. MANDEL ; « Photon Antibunching in Resonance Fluorescence » ; *Phys. Rev. Lett.* **39**, p. 691–695 (1977).

[15] J. J. THOMSON ; « Cathode Rays » ; *Philosophical Magazine* **90**, p. 25–29 (2010).

[16] R. A. MILLIKAN ; « On the Elementary Electrical Charge and the Avogadro Constant » ; *Phys. Rev.* **2**, p. 109–143 (1913).

[17] J. J. THOMSON ; « On the structure of the atom : an investigation of the stability and periods of oscillation of a number of corpuscles arranged at equal intervals around the circumference of a circle ; with application of the results to the theory of atomic structure » ; *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.* **7**, p. 237–265 (1904).

1908-1911 Ernest RUTHERFORD (avec Hans GEIGER et Ernest MARSDEN) montre, en envoyant des particules α sur une feuille d'or que le nombre de diffusions sous des angles élevés est incompatible avec le modèle de THOMSON [18,19]. Cette expérience suggère au contraire que l'essentiel de l'atome est vide, et que la charge positive est concentrée dans un très petit volume. Cela le conduit à proposer, avec Niels BOHR, le modèle planétaire, où les électrons tournent autour d'un noyau massif central comme les planètes autour du soleil.

Ce modèle pose néanmoins un nouveau problème théorique : la stabilité de ces orbites qui contredit les équations de Maxwell, selon lesquelles les électrons devraient rayonner leur énergie et aller « s'écraser » sur le noyau » en un temps très court (de l'ordre de la nanoseconde).

1913 Niels BOHR publie un modèle quantitatif de l'atome d'hydrogène [20], dans lequel il combine des représentations classiques et des idées quantiques. Ce modèle lui permet d'établir la formule de Rydberg et de prédire l'expression de la constante de Rydberg en fonction de constantes fondamentales (e^2/ε_0 , m_e , c et h), en accord avec sa détermination spectroscopique. L'idée centrale est la combinaison de l'hypothèse d'états quantifiés et du principe de correspondance. Nous reviendrons en détail sur ce modèle (cf. §2.3) dans l'approche utilisée par Bohr, qui contient bien plus de physique que l'hypothèse usuelle de la quantification du moment cinétique (qui n'est qu'une remarque dans l'article historique de Bohr). Ce modèle montre finalement que les termes spectraux ne sont rien d'autre que les énergies des orbites autorisées (en langage moderne « états stationnaires ») à un simple facteur hc près.

1914 James FRANCK et Gustav HERTZ réalisent l'expérience qui porte leur nom [21].

Elle constitue plus ou moins à mesurer la transmission des électrons, accélérés par un champ électrique, à travers une vapeur de mercure. Pour certaines valeurs équidistantes de l'énergie acquise par les électrons sous l'effet du champ électrique, cette transmission s'effondre. Cela montre le fait qu'un électron ne peut céder son énergie aux atomes lorsqu'il a acquis une certaine énergie cinétique (mais pas davantage), et les creux successifs signent le nombre d'atomes qu'ont successivement excité, en moyenne, chaque électron. Ce qui confirme la quantification des niveaux d'énergie dans les atomes.

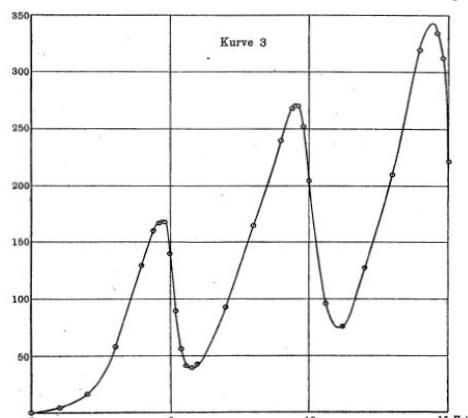


Fig. I.2 – Expérience de Franck et Hertz : graphe de l'article original, pour le mercure, montrant les seuils d'excitation successifs à des multiples de 4.9 eV

1.5 Théorie de Bohr-Wilson-Sommerfeld : l'ancienne théorie des quanta

1915-1916 Indépendamment l'un de l'autre, William WILSON [22] et Arnold SOMMERFELD [23] introduisent des « règles de quantification » qui généralisent le modèle de BOHR à des systèmes multi-périodiques . Dans son article de 1916, SOMMERFELD

- [18] E. RUTHERFORD ; « The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom » ; *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.* **21**, p. 669–688 (1911).
- [19] D. H. GEIGER & E. MARSDEN ; « The laws of deflexion of α particles through large angles » ; *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.* **25**, p. 604–623 (1913).
- [20] N. BOHR ; « On the constitution of atoms and molecules » ; *Phil. Mag.* **26**, p. 1–25 (1913).
- [21] J. FRANCK & G. HERTZ ; « Über Zusammenstöße zwischen Elektronen und den Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung desselben » ; *Verh. d. Dt. Phys. Ges.* **16**, p. 457–467 (1914). Titre en français : « Sur les collisions entre les électrons et les molécules de la vapeur de mercure et la tension d'ionisation de celle-ci ».
- [22] W. WILSON ; « The quantum-theory of radiation and line spectra » ; *Philosophical Magazine (Series 6)* **29**, p. 795–802 (1915).
- [23] A. SOMMERFELD ; « Zur Quantentheorie der Spektrallinien » ; *Ann. Phys.* **356**, p. 1–94 (1916).

CAGNAC et al., §5.2
ASLANGUL, I.3
LE BELLAC, §1.5.2
COHEN-TANNOUDJI et al., VII.C.2

ASLANGUL, §1.5

CAGNAC et al., §6
ASLANGUL, I.6.2
LE BELLAC, §1.5.2

CAGNAC et al., §1.4
ASLANGUL, I.6.3.3

ASLANGUL, I.7, I.9.1

- explique aussi la structure fine de l'hydrogène et des alcalins par des effets relativistes. C'est à cette occasion qu'il introduit la « constante de structure fine » $\alpha = \frac{e^2/4\pi\varepsilon_0}{\hbar c}$.
- prédit une « quantification spatiale » du moment cinétique. Dans cette approche, le moment cinétique (ainsi que le moment magnétique qui lui est proportionnel) doit appartenir à des cercles autour de l'axe de quantification, caractérisés par une projection sur cet axe multiple entier de \hbar , tandis que sa longueur est elle aussi un multiple entier de \hbar (cf. Fig. I.3).

Cette théorie est celle que l'on appelle aujourd'hui « l'ancienne théorie des quanta ». Elle repose sur une analyse classique suivie par une quantification des variables d'action, auxquelles on impose arbitrairement de prendre une valeur multiple entier de \hbar .

Les « variables d'action » sont des variable dynamiques qui s'introduisent naturellement dans l'étude des systèmes mécaniques intégrables, dont notamment ceux pour lesquels on peut séparer les variables. On trouvera dans ce chapitre un première idée de cette méthode approche et en appendice la formulation et la justification de cette approche, dans le cadre de la limite quasi-classique de la mécanique quantique.

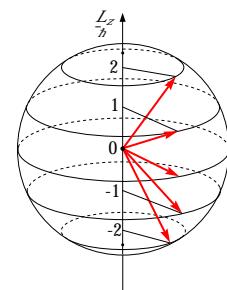


Fig. I.3 – Quantification spatiale

1.6 La mécanique des matrices

1925 Werner HEISENBERG introduit la mécanique dite « des matrices » comme une formulation cohérente de la mécanique quantique qui prolonge la Théorie de Bohr-Wilson-Sommerfeld. Elle fait une large place au principe de correspondance, tout en éliminant les règles de quantification *ad hoc*, au prix d'une algèbre non commutative [24]. C'est la première formulation de la dynamique quantique qui met en avant la notion d'observable en se concentrant notamment sur les fréquences d'émission atomiques et leur intensité, qui sont à l'époque les seules données directement accessibles. Cette théorie a été élaborée des contributions de Wolfgang PAULI, Max BORN (qui était au départ le seul à connaître le formalisme matriciel) et Pascual JORDAN. Cette théorie a notamment permis à W. HEISENBERG, dès son premier article en 1925, de poser les bases rigoureuses de la quantification du moment cinétique

ASLANGUL, I.9.2

1926 Wolfgang PAULI publie une théorie quantique rigoureuse de la structure de l'atome d'hydrogène [25], sans utiliser de fonction d'onde, plusieurs mois avant l'article de SCHRÖDINGER qui utilise aussi l'atome d'hydrogène comme illustration de l'équation qu'il avait obtenue.

1927-1930-1932 L'équivalence mathématique des deux formulations de SCHRÖDINGER et de HEISENBERG, est établie par Erwin SCHRÖDINGER lui même dès 1926 [26], ainsi que par Paul DIRAC (en 1930), et sera définitivement formulée dans un cadre mathématique plus consistant par John von NEUMANN en 1932.

[24] W. HEISENBERG ; « Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen » ; *Zeitschrift für Physik* **33**, p. 879–893 (1925). Titre en français : « Sur la réinterprétation de la théorie quantique des relations cinématiques et mécaniques ».

[25] W. PAULI ; « Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik » ; *Z. Physik* **36**, p. 336–363 (1926). Titre en français : « Le spectre de l'hydrogène du point de vue de la nouvelle mécanique quantique ».

[26] E. SCHRÖDINGER ; « Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinem » ; *Ann. Phys.* **384**, p. 734–756 (1926). ISSN 1521-3889. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19263840804/abstract>.

1.7 Dualité onde-corpuscule selon de Broglie et Schrödinger

1923 Louis DE BROGLIE, dans sa thèse de doctorat « *Recherches sur la théorie des quanta* » (soutenue en 1923 et publiée au Annales de Physique en 1925) postule qu'à tout mouvement de particule (l'électron par exemple) est associé une onde telle que $\lambda = h/p$ où h est la constante de Planck, et p l'impulsion de la particule, qu'il appelle « onde de phase » [27,28]. Il s'appuie pour cela sur l'impact de l'effet Doppler relativiste sur la relation de Planck-Einstein, supposée valide *structo sensu* pour une particule au repos. En bref, et en termes actuels, cette relation entre l'énergie, composante temporelle du quadri-vecteur énergie-impulsion, et la fréquence, n'est cohérente que l'on suppose l'existence d'une « onde de phase » dont le vecteur d'onde serait le pendant de l'impulsion. Soit : $(E/c, \mathbf{p}) = h(\nu/c, 2\pi/\lambda n)$ ou dans les notations les plus usuelles aujourd'hui $(E, \mathbf{p}) = \hbar(\omega, \mathbf{k})$, et où (ω, \mathbf{k}) est le gradient quadri-dimensionnel de la phase, laquelle est un quadri-scalaire. Il n'alla cependant pas plus loin, car utilisant la formule relativiste de l'énergie $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$, il trouva une vitesse de phase $v_\phi = \omega/k = E/p$ supérieure à c , dont il ne sut que faire.

1927 Erwin R. J. A. SCHRÖDINGER reprenant les idées de DE BROGLIE, établit l'équation qui porte son nom. Sa première publication en allemand [29] est datée de janvier 1926, et sa première publication en anglais[30], reprenant le contenu des 5 articles parus en allemand durant l'année 1926, est datée de décembre 1926.

Pour décrire plus précisément l'onde de phase, il s'appuie sur les travaux William Rowan HAMILTON qui avait souligné l'analogie entre le principe de Fermat et le principe de moindre action (principe de Hamilton) ainsi qu'entre les équations aux dérivées partielles satisfaites par le chemin optique d'un côté (équation eikonale) et l'action de l'autre (équation de Hamilton-Jacobi), et enfin entre les équations « géométriques » ou « mécaniques » que l'on en déduit, c'est à dire l'équation des rayons lumineux et les équations de Newton.

Revisitant le lien qui existe entre le Principe de Fermat (optique géométrique) et le Principe de Huygens-Fresnel (optique ondulatoire), il le transpose pour la mécanique en Principe de Hamilton (mécanique classique) et un nouveau principe de mécanique « ondulatoire ».

Notons que l'équivalent quantique du principe de Huygens-Fresnel ne sera formulé de façon précise que beaucoup plus tard, par Richard FEYNMAN (intégrales de chemin). Ces deux principes permettent d'interpréter l'émergence d'une trajectoire, à la limite des courtes longueurs d'onde, comme le résultat d'un critère de « phase stationnaire ».

1927 Clinton DAVISSON et Lester GERMER vérifient expérimentalement l'hypothèse de Louis de Broglie dans une expérience où un faisceau d'électrons fortement monocinétique subit une diffraction de Bragg dans un monocristal de nickel [31]. Pour la petite histoire, Max BORN avait dès 1926 interprété les expériences préliminaires publiées par DAVISSON en 1923 comme une vérification du comportement ondulatoire broglien des électrons.

De multiples expériences de diffraction et d'interférométrie ont depuis été réalisées avec toutes sortes de particules, neutres ou chargées. Citons notamment :

-
- [27] L. V. P. R. DE BROGLIE ; « Quanta de lumière, diffraction et interférences » ; C. R. Acad. Sci. Paris **177**, p. 548 (1923) URL http://www.academie-sciences.fr/pdf/dossiers/Broglie/Broglie_pdf/CR1923_p548.pdf.
 - [28] L. DE BROGLIE ; « Waves and Quanta » ; Nature **112**, p. 540 (1923). URL <https://www.nature.com/articles/112540a0>.
 - [29] E. SCHRÖDINGER ; « Quantisierung als Eigenwertproblem (1) » ; Ann. Phys. **384**, p. 361–376 (1926).
 - [30] E. SCHRÖDINGER ; « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules » ; Phys. Rev. **28**, p. 1049–1070 (1926).
 - [31] C. DAVISSON & L. H. GERMER ; « Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel » ; Phys. Rev. **30**, p. 705–740 (1927). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.30.705>.

ASLANGUL, II.9.3
LE BELLAC, §1.4.1
COHEN-TANNOUDJI et al., I.B.2

ASLANGUL, II.9.4,
II.14.1
COHEN-TANNOUDJI et al., I.B.2
FEYNMAN, §16
LE BELLAC, §4.2.1

ASLANGUL, II.7.1.3

ASLANGUL, II.14.2,
II.14.3
COHEN-TANNOUDJI et al., J.III
FEYNMAN, §16
LE BELLAC, §4.2.1

ASLANGUL, §9.6,10.1
LE BELLAC,
§1.4,1.6.4,1.6.6
FEYNMAN,
ch 1,§2.3,3.2,3.3
COHEN-TANNOUDJI et al., §D.1

- Parmi de nombreux travaux sur les neutrons, une expérience remarquable [32] réalisée à Vienne en 1974, dans laquelle un interféromètre de type « Mach-Zehnder » est formé dans un monocristal de silicium

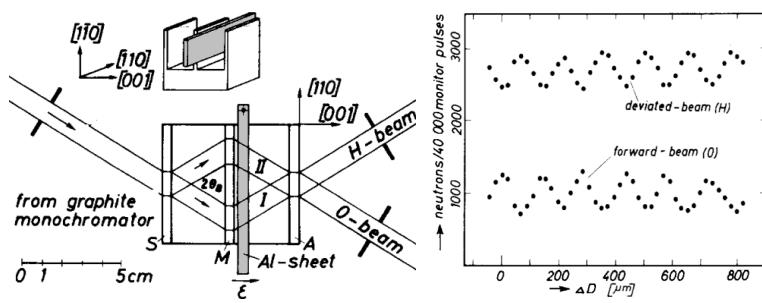


Fig. I.4 – Vue en perspective et de dessus de l'interféromètre, et franges obtenues

- Les expériences de type « fentes d'Young » sur les électrons [33], comme celles décrites dans son cours par Richard FEYNMAN, n'ont été réalisées que tardivement (premiers résultats en 1953). Nous montrons ci-contre celle réalisées en 1959-1961 à Tübingen. La difficulté était d'une part de produire des fentes assez petites, et écraner suffisamment les champs électrique et magnétique inhomogènes vus par les électrons.
- Enfin, l'expérience de « fentes d'Young » pour des atomes de Néon refroidis par laser, réalisée en 1992 dans le groupe de F. SHIMIZU à l'université de Tokyo [34], qui fait l'objet d'une vidéo très spectaculaire, qui sera présentée plus loin dans ce chapitre.

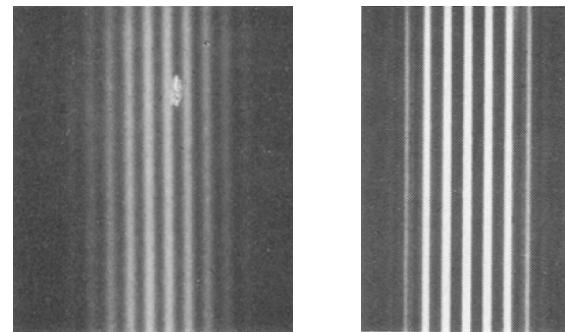


Fig. I.5 – Interférogrammes de Fraunhofer électro-niques à 2 et à 5 fentes extraits de [33]

1.8 Le spin 1/2

Pour ce paragraphe, les livres se concentrent essentiellement sur l'expérience de Stern et Gerlach, qui reste le paradigme de la mesure quantique, malgré le peu de poids qu'elle ait eu dans l'élaboration de la théorie du spin 1/2. Aussi les références marginales sont les références générales sur le spin 1/2, dont le côté historique est peu ou pas développé.

Effet Zeeman anormal Dans son article de 1916, SOMMERFELD prédit aussi la formes des spectres attendus lors de l'application d'un champ magnétique (effet Zeeman) ou d'un champ électrique (effet Stark).

Dans la théorie en question, il reste néanmoins un problème : l'interprétation de l'effet Zeeman anormal, découvert par Thomas PRESTON en 1898.

Lors de l'application d'un champ magnétique, les raies spectrales se scindent en différentes composantes, révélant l'existence, dans chaque niveau de structure fine caractérisé par un moment cinétique intrinsèque $\ell\hbar$, de $2\ell+1$ états qui diffèrent par la projection du moment cinétique sur l'axe de quantification. Comme ℓ est un entier, on attend un nombre impair de raies (concrètement 3 raies dans le cas de la transition $(n+1)P \rightarrow nS$). Or dans certains cas (en fait pour les atomes de Z impair, mais le cas de l'hydrogène est spécial), on observe un nombre pair de raies.

1921 Alfred LANDÉ introduit l'idée que le facteur gyromagnétique γ pourrait ne pas être toujours égal à sa valeur classique $q/2m$ et envisage aussi qu'un moment cinétique

[32] H. RAUCH, W. TREIMER & U. BONSE ; « Test of a single crystal neutron interferometer » ; *Physics Letters A* **47**, p. 369 – 371 (1974). ISSN 0375-9601.

[33] C. JÖNSSON ; « Elektroneninterferenzen an mehreren künstlich hergestellten Feinspalten » ; *Zeitschrift für Physik* **161**, p. 454–474 (1961). ISSN 0044-3328.

[34] F. SHIMIZU, K. SHIMIZU & H. TAKUMA ; « Double-slit interference with ultracold metastable neon atoms » ; *Phys. Rev. A* **46**, p. R17–R20 (1992). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.46.R17>.

ASLANGUL,
 §11.2,11.3.3
LE BELLAC, §3.2
FEYNMAN, §5.1, ch 6
COHEN-TANNOUDJI
 et al., §IV.A
COHEN-TANNOUDJI
 et al., Tome 2,
 ch IX

puisse être demi-entier [35]. Il introduit le facteur de Landé g tel que le rapport gyromagnétique soit $\gamma = gq/2m$.

- 1922** Otto STERN et Walther GERLACH réalisent (malgré les doutes de Max BORN) l'expérience célèbre qui porte leur nom [36,37], afin de confirmer l'existence de la quantification spatiale prédicta par la théorie de SOMMERFELD, mais ne concluent pas quant à la valeur de ℓ et encore moins sur le facteur de Landé g .
- 1925** Wolfgang PAULI publie un article qui comporte une discussion sur la signification physique des nombres quantiques [38] et suggère que si trois nombres quantiques suffisent en principe pour une particule à 3 dimensions, il serait semble-t-il nécessaire d'en introduire un quatrième pour rendre compte de l'effet Zeeman anormal.
- 1925** George E. UHLENBECK et Samuel GOUDSMIT, s'appuyant sur les travaux de LANDÉ et l'article de PAULI ci-dessus, proposent l'idée du spin 1/2 de l'électron, associé à une facteur gyromagnétique de q/m (c'est-à-dire $g = 2$) [39]. Notons que l'idée d'un moment cinétique demi-entier était aussi envisagée par HEISENBERG dans son article fondateur de 1925 (cf. ci-dessus). Et encore que, dès le début de l'année 1925v Ralph KRONIG, alors jeune physicien germano-américain⁸ ayant fait un séjour postdoctoral à Tübingen puis Copenhague, avait eu l'idée , mais un certain Wolfgang PAULI avait trouvé l'idée ridicule et l'avait dissuadé de publier ses travaux.
- 1927** Wolfgang PAULI publie l'article [40], qui clôt le débat autour du spin de l'électron et son facteur de Landé. C'est dans cet article que PAULI introduit les fameuses matrices de Pauli et les spineurs à deux composantes .
- 1928** Paul DIRAC introduit l'équation éponyme qui étend la mécanique quantique au domaine relativiste [41]. La théorie de DIRAC repose sur une représentation linéaire du groupe de POINCARÉ, qui donne une origine plus fondamentale au spin 1/2, aux matrice de Pauli et au hamiltonien postulé part PAULI dans son article de 1925. Pour la petite histoire, lorsque Schrödinger commença à chercher l'équation régissant l'onde de phase, il écrivit assez naturellement une équation fondée sur l'expression relativiste de l'énergie :

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\hbar^2 c^2 \nabla^2 \psi + m^2 c^4 \psi$$

qui est connue aujourd'hui sous le nom d'équation de Klein-Gordon. Il utilisa le paradigme $E \leftrightarrow \partial/\partial t$ et $p \leftrightarrow \partial/\partial \mathbf{r}$ qui est inspirée de l'équation de Hamilton-Jacobi se prête bien à l'utilisation des lois de Planck-Einstein et de de Broglie, et se retrouve dans l'équation de Schrödinger non-relativiste (cf infra). Toutefois cette équation pose des problèmes : d'une part elle ne redonne pas le spectre correct de l'hydrogène et (ii) étant du second ordre par rapport au temps, elle pose de sérieux problèmes conceptuels.

L'idée clé de Dirac consista à factoriser cette équation pour obtenir une équation du premier ordre à la fois en t et en x , ce qui conduit nécessairement à utiliser les spineurs à 4 composantes...

8. Ralph KRONIG est surtout connu pour les relations de Krammers-Kronig.

- [35] A. LANDÉ ; « Über den anomalen Zeemaneffekt (Teil I) » ; *Z. Physik* **5**, p. 231–241 (1921).
- [36] W. GERLACH & O. STERN ; « Der experimentelle Nachweis des magnetischen Moments des Silberatoms » ; *Z. Physik* **8**, p. 110–111 (1922).
- [37] W. GERLACH & O. STERN ; « Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld » ; *Z. Physik* **9**, p. 349–352 (1922). Titre en français : « Détection expérimentale de la quantification directionnelle dans un champ magnétique ».
- [38] W. PAULI ; « Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren » ; *Z. Physik* **31**, p. 765–783 (1925).
- [39] G. E. UHLENBECK & S. GOUDSMIT ; « Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons (en français : 'Remplacement de l'hypothèse de la contrainte non-mécanique par une exigence concernant le comportement interne de chaque électron.' » ; *Naturwissenschaften* **13**, p. 953–954 (1925).
- [40] W. PAULI ; « Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons » ; *Z. Physik* **43**, p. 601–623 (1927). Titre en français : « De la mécanique quantique de l'électron magnétique ».
- [41] P. a. M. DIRAC ; « The quantum theory of the electron » ; *Proc. R. Soc. Lond. A* **117**, p. 610–624 (1928).

2 Applications

2.1 Ordres de grandeurs

1. Considérons un objet macroscopique très petit, comme un cube de glace (on assimilera la densité de la glace à celle de l'eau) de coté $a = 100 \text{ nm}$. Montrons que cet objet ne manifestera guère de comportement quantique.

COHEN-TANNOUDJI
et al., §A.1
LE BELLAC, §1.5.3
ASLANGUL,
§7.4.9,9.7.1

- En supposant qu'il se déplace à 1 mm/s, nous pouvons estimer son impulsions à $p = \rho a^3 v = 1000 \times (10^{-7})^3 \times 10^{-3} = 10^{-21} \text{ kg.m/s}$ et sa longueur d'onde de de Broglie à $\lambda_{\text{dB}} = h/p \approx 7 \times 10^{-13} \text{ m}$ soit près d'un million de fois plus faible que sa taille, et même très inférieure à celle d'un atome !
 - En supposant qu'il se déplace à 1 mm/h, on ne gagne que 3 ordres de grandeur sur λ_{dB} , qui reste mille fois plus petit que a . Dans les deux cas, les effets quantiques seront négligeables et en tout cas impossibles à observer.
2. Considérons maintenant un électron de masse $m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$.

- A la vitesse de 1 mm/s, il aurait une longueur d'onde $\lambda_{\text{dB}} \approx 730 \text{ mm}$ qui est macroscopique (et plus d'un milliard de fois plus grand que la taille typique d'un atome) !
 - à la vitesse αc , qui est celle que l'on obtient dans le modèle de Bohr, on trouve $3 \times 10^{-10} \text{ m}$, ce qui est cohérent avec la taille de l'atome.
3. Considérons un neutron « thermique », c'est-à-dire dont l'énergie cinétique est de l'ordre de l'énergie thermique à la température ambiante, soit $m_n v^2 / 2 \approx k_B T \approx 0.025 \text{ eV}$. On en déduit $v = \sqrt{2 * 0.025 * 1.6 \times 10^{-19} / 1.7 \times 10^{-27}} \approx 2200 \text{ m/s}$, $p \approx 10^{-23} \text{ kg.m/s}$ et $\lambda_{\text{dB}} \approx 10^{-10} \text{ m}$, ce qui donne un comportement quantique à l'échelle atomique, mis à profit dans la diffraction neutronique, utilisée pour la caractérisation des matériaux à l'échelle atomique.

On retiendra que le comportement quantique d'une particule libre est d'autant plus important que sa masse est petite, et sa vitesse faible.

2.2 Unités naturelles de l'atome d'hydrogène

Il est utile de montrer que les quantités fondamentales de la physique atomique peuvent être obtenues indépendamment de la théorie sous-jacente par des considérations dimensionnelles.

- Notons avec Bohr que l'atome classique n'a pas de longueur d'échelle propre : son énergie est caractérisée par la masse (ou masse réduite) de l'électron m et la constante de force de Coulomb $K = q^2 / 4\pi\varepsilon_0$, qui est une quantité purement mécanique. Il n'est alors pas possible de former une longueur, ni une énergie, ni un temps, ni une action, à partir de ces deux constantes fondamentales. Ce qui signifie notamment que si l'on multiplie les longueurs par un réel quelconque λ , on retrouve les mêmes lois en multipliant les énergies par λ^{-1} , les temps par $\lambda^{2/3}$ (loi des aires), les actions par $\lambda^{1/2}$.
- Si en revanche on introduit le quantum d'action h ou plutôt \hbar , on peut immédiatement obtenir à partir des trois grandeurs mécaniques m , K et \hbar toutes les autres grandeurs mécaniques et notamment le rayon de Bohr a_0 , l'énergie E_0 (appelée le hartree) et la pulsation Ω_0 , qui caractérisent un système d'unités naturelles dans lequel $m = 1$, $K = 1$, et $\hbar = 1$.

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{mK} , \quad E_0 = \frac{mK^2}{\hbar^2} , \quad \Omega_0 = \frac{mK^2}{\hbar^3} \text{ etc.}$$

- Dans ce système, l'unité de vitesse est $v_0 = a_0 \times \Omega_0 = K/\hbar$. Si on la compare à la vitesse c de la lumière, qui n'avait jusqu'ici aucune raison d'intervenir, on observe que l'on peut écrire :

$$v_0 = \alpha c, \quad E_0 = \alpha^2 mc^2, \quad a_0 = r_c/\alpha^2 \quad \text{avec} \quad r_c = K/mc^2.$$

Dans cette équation, r_c est appelé « rayon classique de l'électron » et où l'on a introduit après Sommerfeld la constante sans dimension $\alpha = v_0/c = K/\hbar c$, dite « constante de structure fine », dont l'inverse vaut environ 137.

Ces relations font le lien avec un autre système d'unités dans lequel \hbar ne joue plus aucun rôle, et qui est caractérisé par les relations $m = 1$, $K = 1$ et $c = 1$, si bien que $\hbar = \alpha^{-1}$.

- A l'aide de la constante structure fine, on peut construire autant d'échelles de longueur ou d'énergie que l'on veut. Les plus notables sont l'énergie $\alpha^2 E_0$ qui est l'échelle des corrections relativistes dans l'atome, d'où son nom, ou encore les deux longueurs :

$$\lambda_c = \alpha a_0 = \frac{\hbar}{mc} = \frac{c}{mc^2/\hbar} \quad \text{et} \quad \lambda_0 = \alpha^{-1} a_0 = \frac{\hbar^3 c}{mK^2} = \frac{c}{E_0/\hbar}$$

qui sont visiblement les longueurs d'onde électromagnétiques associées à des photons d'énergie respectivement mc^2 (longueur d'onde de Compton) ou E_0 (rayonnement dipolaire de l'atome).

2.3 Le modèle de Bohr : approche historique (1913)

Le modèle de l'atome de Bohr est souvent présenté comme une hypothèse complètement *ad hoc* de quantification du moment cinétique sous la forme $L = n\hbar$. Mais l'approche effectivement suivie par Bohr dans son article de 1913 est beaucoup plus physique et l'équation ci-dessus ne figure que comme une remarque dans la conclusion de l'article.

La démarche consiste à combiner ce que l'on pense (toujours) vrai d'après la mécanique classique et ce qu'il faut bien déduire de l'expérience, à savoir la quantification, non pas (encore) des énergies, mais des fréquence d'émission. C'est une mise en œuvre du « **principe de correspondance** », une idée dégagée lors de la création de la théorie de la relativité restreinte à partir de 190.

Ce principe énonce que lorsqu'une nouvelle théorie plus générale replace une théorie supposée vraie jusque-là, elle doit permettre de retrouver, dans un certain régime de paramètres, la théorie antérieure comme une approximation de la nouvelle.

Dans le cas de la relativité restreinte il s'agit bien sûr de la limite $v \ll c$ qui permet de retrouver l'uniformité des temps, la conservation de la masse et la relativité galiléenne. Dans la cadre de la nouvelle (à l'époque) théorie, il s'agira de celle des « grands nombres quantiques », ou en d'autres termes du régime où l'action est grande devant \hbar .

Le modèle est fondé sur le modèle planétaire de l'atome d'hydrogène, considérant un électron (masse m , charge $q = -e$) qui décrit une orbite circulaire de rayon r dans le potentiel coulombien $V(r) = -K/r$. La restriction aux orbites circulaires est une simplification mathématique dont l'histoire montrera qu'elle n'est pas essentielle.

1. On conserve de la physique classique :

- L'existence de trajectoires satisfaisant aux équations de Newton (la restriction aux orbites circulaires n'est qu'une simplification mathématique).
- L'électron orbitant sur sa trajectoire émet du rayonnement électromagnétique dont la fréquence angulaire ω est celle de sa révolution autour du noyau.

2. On introduit les hypothèses de quantification :

- Seul un ensemble discret d'orbites est autorisés (orbites « stationnaires »), que l'on peut numérotter par un entier $n \geq 1$, croissant avec l'énergie.
- L'atome peut subir des « sauts quantique » d'un niveau $n + 1$ vers un niveau inférieur n en émettant un photon, qui vérifie la relation de Planck–Einstein $\Delta E = \hbar\omega$.

Dans un premier temps on peut exprimer en fonction de r , l'énergie E , la fréquence angulaire ω et le moment cinétique L , dans le cadre purement classique. Le PFD donne pour l'accélération radiale centripète $mr\omega^2 = K/r^2$ dont on déduit bien sûr l'expression de la « loi des aires » : $r^3\omega^2 = K/m$, d'où $\omega = (K/mr^3)^{1/2}$. On peut ensuite multiplier l'expression du PFD par $r/2$ pour obtenir l'énergie cinétique $E_c = mv^2/2 = mr^2\omega^2/2 = K/2r$ et donc $E = -K/2r$ (expression que l'on peut aussi déduire du théorème du viriel). Enfin le moment cinétique s'écrit $L = mr^2\omega = (mKr)^{1/2}$.

On écrit ensuite la relation de Planck–Einstein pour la transition entre les orbites $n + 1$ et n , en supposant que, pour n grand⁹, $\omega_{n+1} \approx \omega_n$. Il vient :

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega_{n+1} \implies \frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_{n+1}} = \frac{\hbar}{K} \omega_{n+1}$$

On suppose alors que $r_n = R(n)$ où $R(\nu)$ est une fonction C^1 de la variable continue ν . L'équation ci-dessus fait apparaître une différence finie de la fonction $1/R$. En se plaçant à la limite des gros nombres quantiques, on sait que r_n croît avec n (même si on ne connaît pas encore comment, cette différence finie peut être approchée par une dérivée $\frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_{n+1}} \approx \frac{1}{R^2} \frac{dR}{d\nu} \times \Delta n$). En utilisant $\Delta n = 1$ ainsi que l'expression de ω en fonction de r , on obtient alors

$$\frac{1}{R^2} \frac{dR}{d\nu} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{mK}} R^{-3/2}, \quad \text{soit} \quad \frac{1}{\sqrt{R}} \frac{dR}{d\nu} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{mK}}.$$

L'intégration de cette EDO à variables séparées donne $R(\nu) = a_0(\nu + \nu_0)^2$ où $a_0 = \hbar^2/mK$ est le rayon de Bohr obtenu dans la section précédente, et ν_0 une constante d'intégration que l'on prendra nulle pour simplifier.

On obtient ainsi le résultat bien connu :

$$r_n = a_0 n^2 \quad \text{et} \quad E_n = -\frac{K}{2a_0} \frac{1}{n^2} = -\frac{E_0}{2n^2}.$$

Les fréquences émises sont alors de la forme (en relâchant l'hypothèse $n \gg 1$ et en considérant les transitions entre valeurs de m quelconques)

$$\omega_{n \rightarrow m} = \frac{E_0}{2\hbar} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{pour} \quad n > m$$

qui redonne la loi de Balmer-Rydberg. Le grand succès rencontré par cette théorie tient aussi à ce que l'on prédit l'expression de la constante de Rydberg en termes des constantes fondamentales :

$$R = \frac{E_0}{4\pi\hbar c} = \frac{mK^2}{4\pi\hbar^3 c}$$

et que la valeur calculée ainsi est en accord avec la valeur observée.

Ce n'est qu'en reportant dans l'expression du moment cinétique L que l'on observe :

$$L = mr^2\omega = ma_0^2 n^4 \left(\frac{K}{ma_0^3 n^6} \right)^{1/2} = n(mKa_0)^{1/2} = n\hbar.$$

Cette simple relation de proportionnalité a été simplement observée par Bohr. Si elle a été retenue par l'histoire, c'est parce que la généralisation (faite dès 1916 par Sommerfeld,

9. À la limite semi-classique, les niveaux d'énergie deviennent presque équidistants.

Wilson et Bohr lui-même) de cette approche a fait jouer un rôle central aux « variables d'action » en leur imposant d'être un multiple entier de \hbar . Dans le cas simple du moment cinétique sur une orbite circulaire, on peut considérer cette condition comme une condition de retour en phase de l'onde de de Broglie qui accompagne le mouvement circulaire de l'atome : la circonférence $2\pi r$ est un multiple entier de $\lambda_{dB} = \hbar/m_e r \omega$, soit $L = m_e r^2 \omega = n \hbar/2\pi$.

Quantification de la variable d'action

On peut faire un pas de plus en direction de la méthode de quantification semi-classique de Bohr–Wilson–Sommerfeld avec le raisonnement simplifié suivant :

- Dans le formalisme de Hamilton, la « fonction principale de Hamilton » est l'action intégrée le long de la trajectoire réelle :

$$\mathcal{S}(q, t) = \int_{t_0}^t (p\dot{q} - \mathcal{H}(q, p, t)) dt$$

- Lorsque l'énergie est constante, on élimine le temps en introduisant « l'action réduite » :

$$\mathcal{S}^* = \mathcal{S} + E(t - t_0) = \int_{t_0}^t pdq$$

- Pour un système à 1D, la variable d'action est donnée par l'incrément de l'action réduite $I = \frac{\Delta \mathcal{S}^*}{2\pi}$.
- Si on applique (abusivement) cela aux orbites (quelconques) de l'hydrogène, en utilisant les coordonnées cartésiennes, on trouve :

$$J = \frac{1}{2\pi} \oint \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} dt = \frac{1}{2\pi} \oint 2E_c dt \stackrel{\text{Viriel}}{=} \frac{-2E}{2\pi} \oint dt = -2 \frac{E}{\Omega} = -2 \frac{E}{\partial E / \partial J}$$

et donc par intégration $J = \infty (-E)^{-1/2}$. Comme pour une orbite circulaire on a aisément $J = L$ et $L = \sqrt{-2mK^2/E}$ on en déduit que $E = -mK^2/2J^2$.

- Si on impose la condition de quantification $J = n\hbar$, on retrouve le résultat de Bohr, en le généralisant aux orbites elliptiques.

3 Deux vidéos sur les interférences quantiques

On dispose de deux vidéo qui présentent de *vrais* résultats expérimentaux, utilisant des techniques modernes, et démontrant, si l'on veut l'appeler ainsi, la dualité onde-corpuscule pour des atomes d'une part et pour des photons d'autre part. En fait le comportement à la fois ondulatoire, lors de la propagation dans le dispositif interférométrique, et corpusculaire, lors de la détection, conduit se nombreux auteurs à réfuter cette notion de « dualité » au profit d'une affirmation plus radicale, mais fondée : les objets quantiques ne sont ni des particules ni des ondes.

Voir <http://ressources.agreg.phys.ens.fr/ressources/> paragraphe « Ressources autres/Quelques vidéos » pour les vidéos et les références bibliographiques associées.

3.1 Interférométrie atomique : les franges d'Young de Shimizu

Référence : F. SHIMIZU, K. SHIMIZU & H. TAKUMA ; « Double-slit interference with ultracold metastable neon atoms » ; *Phys. Rev. A* **46**, p. R17–R20 (1992). Aussi disponible sur la page web précitée.

Depuis l'avènement des méthodes de refroidissement par laser des atomes, de nombreuses expériences d'interférométrie atomique ont été et sont toujours réalisées. Leur intérêt n'est pas seulement fondamental, mais réside aussi dans l'extrême précision que cela permet d'atteindre. Nous en avons sélectionné une, réalisée en 1992 à l'université de Tokyo dans l'équipe de Fujio SHIMIZU, qui est une réalisation de l'expérience des fentes d'Young. Son intérêt pédagogique tient à ce qu'elle utilise une méthode de détection simple et très efficace, et surtout que l'équipe de recherche a diffusé un film qui permet de voir les atomes arriver un par un et néanmoins reconstruire les franges d'interférence attendues.

Le dispositif utilise des atomes de néon dans l'état métastable ¹⁰ $1s_3$, qui libèrent une énergie de près de 17 eV lorsqu'ils heurtent la galette de microcanaux (MCP), ce qui permet de les détecter un par un. Les atomes (préalablement refroidis) sont d'abord piégés dans un piège magnéto-optique, utilisant les bobines de champs et les lasers à 640 nm résonants sur la transition $1s_5 \leftrightarrow 3p_9$. Dans ce piège, le nuage d'atomes froids a une taille de 1 mm et une température de 2.5 mK environ. La source d'atomes dans l'état $1s_3$ est obtenue en focalisant sur environ 50 μm le laser à 598 nm qui induit la transition $1s_5 \rightarrow 2p_5 \rightsquigarrow 1s_3$. Les atomes ainsi portés dans l'état $1s_3$ ne voient plus le piège et tombent en chute libre.

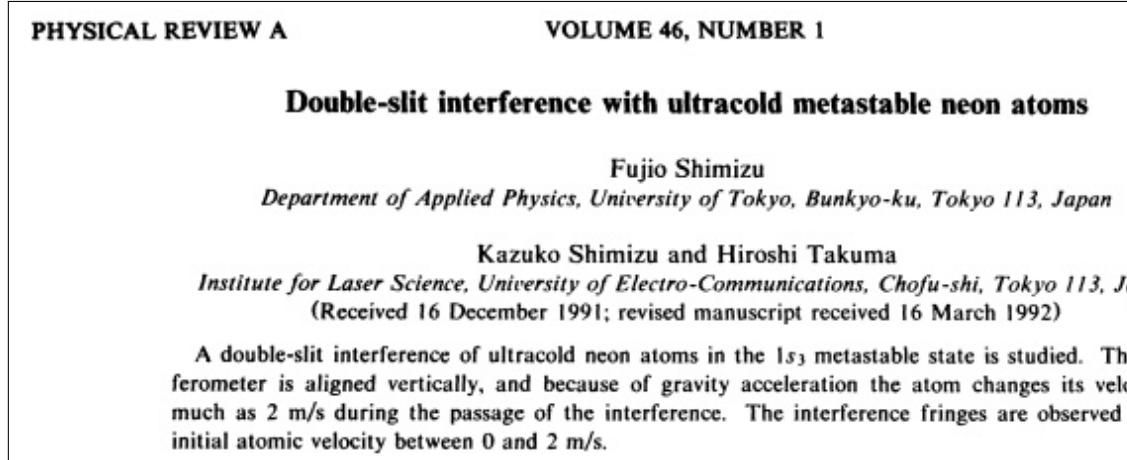
3.2 Interférométrie à un photon : les biprismes de Fresnel de Roch

Référence : V. JACQUES, E. WU, T. TOURY, F. TREUSSART, A. ASPECT, Ph. GRANGIER, & J.F. ROCH ; « Single-photon wavefront-splitting interference » ; *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 35(3), 561-565. (2005). Aussi disponible sur la page web précitée.

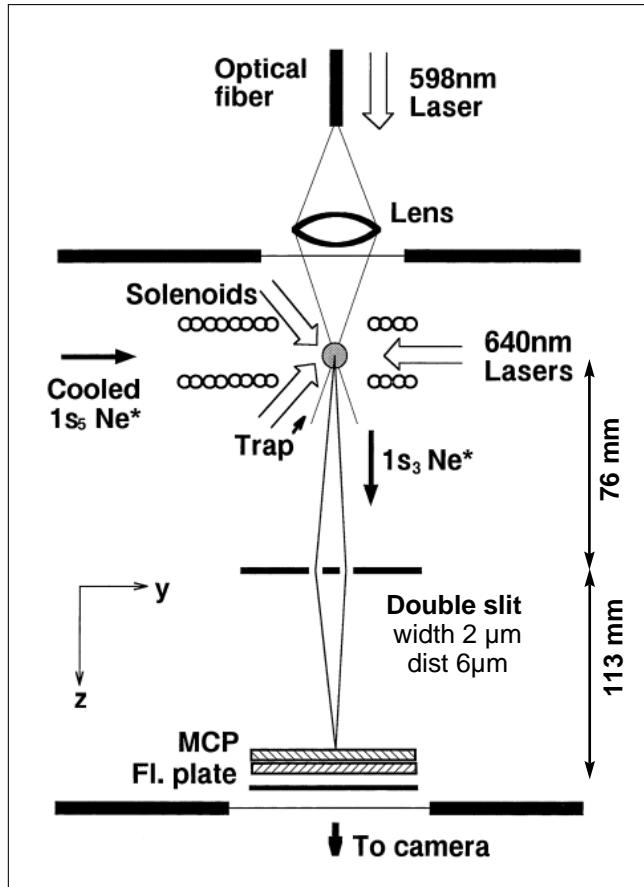
L'enjeu des expériences de fentes d'Young avec des photons n'apparaît que lorsque d'une part on peut n'envoyer qu'un seul photon à la fois dans le dispositif interférométrique et d'autre part on peut détecter les photons individuellement. C'est lorsque ces deux conditions sont réalisées que l'on démontre que à la fois que l'onde associée à un photon passe effectivement par les deux fentes, mais que celui-ci ne donne qu'un seul impact bien localisé sur l'écran de détection.

C'est effectivement ce qui se passe dans cette expérience, réalisée à l'ENs de Cachan (aujourd'hui Paris-Saclay). Elle utilise une source de photons uniques de type « Centre

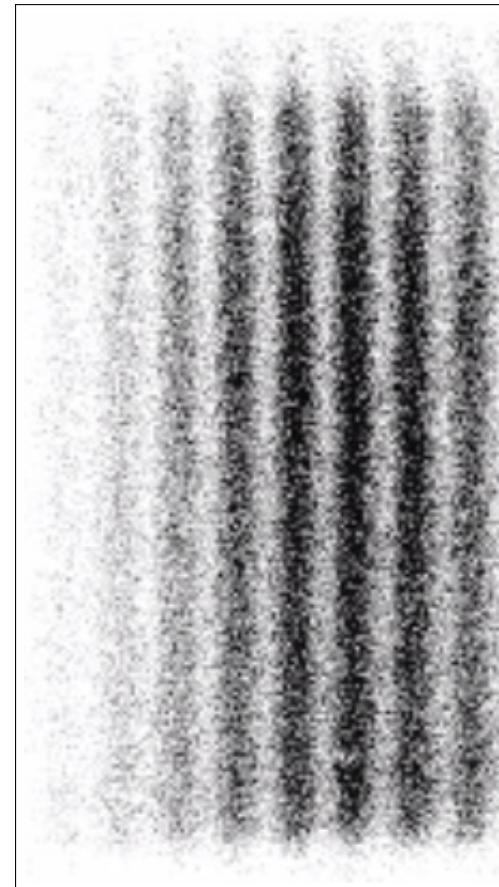
10. L'atome de néon ($Z = 10$) possède une couche complète ($1s$)² analogue à l'hélium, et deux électrons célibataires sur la couche 2. Comme tous les atomes à deux électrons, il possède des états triplets métastables. Ces états, en raison de propriétés de symétrie s'opposant fortement à l'émission spontanée (« règles de sélections »), sont caractérisés par des temps de retour vers l'état fondamental largement supérieurs à la seconde.



(a) Entête de l'article



(b) Dispositif expérimental



(c) Signal d'interférences

Fig. I.6 – Éléments essentiels de l'article de SHIMIZU et al. Le fonctionnement du dispositif expérimental (b) est décrit dans le texte. Le signal de frange (c) est extrait de la vidéo après une pause assez longue. La valeur de l'interfrange ne peut être calculée simplement ici en raison de l'accélération des atomes qui complique l'analyse.

Single-photon wavefront-splitting interference

An illustration of the light quantum in action*

V. Jacques¹, E. Wu^{1,2}, T. Tourny^{1,3}, F. Treussart¹, A. Aspect⁴, P. Grangier⁴, and J.-F. Roch^{1,a}

¹ Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, ENS Cachan, UMR CNRS 8537, 94235 Cachan Cedex, France

² Key Laboratory of Optical and Magnetic Resonance Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai, P.R. China

³ Palais de la Découverte, avenue Franklin Roosevelt, 75008 Paris, France

⁴ Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, UMR CNRS 8501, Centre scientifique d'Orsay, Bâtiment 503, 91403 Orsay Cedex, France

Received 3 May 2005

Published online 26 July 2005 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2005

Abstract. We present a new realization of the textbook experiment consisting in single-photon interference based on the pulsed, optically excited photoluminescence of a single colour centre in a diamond nanocrystal. Interferences are created by wavefront-splitting with a Fresnel's biprism and observed by registering the “single-photon clicks” with an intensified CCD camera. This imaging detector provides also a real-time movie of the build-up of the single-photon fringes. We perform a second experiment with two detectors sensitive to photons that follow either one or the other interference path. Evidence for single photon behaviour is then obtained from the absence of time coincidence between detections in these two paths.

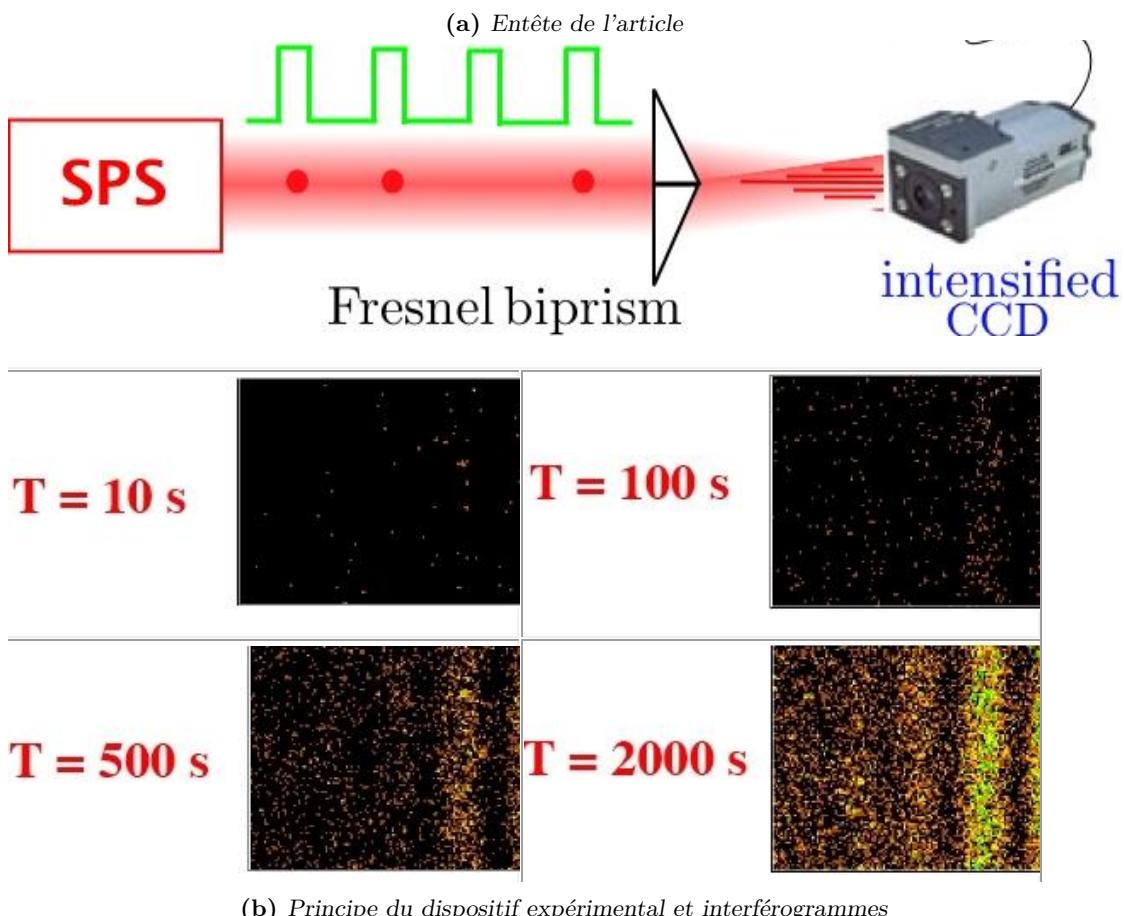


Fig. I.7 – Éléments essentiels de l'article de JACQUES et al. Les idées clés de l'expérience sont décrites dans le texte.

N-V » qui est un centre optiquement actif, ici à 670 nm dans un cristal de diamant, formé par l'association d'un atome d'azote substitutif (N) avec une lacune (V) dans le réseau cfc du carbone. L'autre condition et réalisée grâce à l'utilisation d'une caméra CCD intensifiée, c'est à dire dans laquelle chaque « pixel » de la caméra possède un mécanisme interne d'amplification, un peu analogue à celui d'un photo-multiplicateur, ce qui permet de détecter très efficacement l'impact d'un photon unique.

En réalité cette expérience, au delà de son aspect « didactique » démontre aussi le caractère fortement non classique de l'état un photon émis par la source, qui constitue un progrès significatif par rapport à des expériences analogues réalisées par l'un des auteurs, Ph. Grangier, dans sa thèse d'état en 1986.

II – Principes de la mécanique ondulatoire

Sommaire

1	La notion de fonction d'onde	29
1.1	Fonction d'onde et postulat de Born	29
1.2	Représentation impulsion	30
1.2 a)	Opérateur impulsion	30
1.2 b)	Valeurs moyennes de l'impulsion	30
1.2 c)	Densité de probabilité en impulsion	31
2	L'équation d'évolution	31
2.1	Le postulat	31
2.2	L'approche de Schrödinger	31
2.3	Obtention heuristique	33
2.4	Courant de probabilité	34
2.5	États stationnaires	34
2.6	Superposition d'états	34
3	Inégalités de Heisenberg	35
3.1	Position du problème	35
3.2	Approche heuristique	36
3.3	Démonstration plus générale	37

Pour ce chapitre, l'essentiel des notions et calculs se trouvent dans quasiment tous les livres de mécanique quantique. Compte tenu de l'aspect un peu formel de l'exposé de Le Bellac (auquel nous ferons sa juste place au chapitre III) nous renvoyons ici principalement aux ouvrages :

- COHEN-TANNOUDJI et al., Chapitre I (notamment § I.B et I.C, App. A_I, B_I, D_I et G_I) et chapitre II, App. D_{II}.
- ASLANGUL, Chapitre 9, § 9.4, 9.5, 9.6 et Chapitre 10.

1 La notion de fonction d'onde

1.1 Fonction d'onde et postulat de Born

Dans le point de vue de Schrödinger, l'état d'une particule quantique (typiquement l'électron d'un atome d'hydrogène) est décrit par une « fonction d'onde », notée ψ ci-après, qui contient toute l'information disponible, mais n'est pas directement accessible. Cette fonction est un champ scalaire défini sur l'espace des positions accessibles (typiquement \mathbb{R} ou \mathbb{R}^3) et est à valeur complexe : $\psi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}$.

Son interprétation physique est alors (partiellement) donnée par l'hypothèse suivante :

En chaque point $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$ de l'espace, le réel positif $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ représente la *densité de probabilité* de présence de la particule en ce point.

En conséquence, la fonction d'onde doit être *normalisée* en imposant :

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 1 .$$

Le caractère intrinsèquement complexe de la fonction d'onde, au contraire de l'électromagnétisme (où les champs *réels* peuvent être *représentés* par des complexes), peut être justifiée par différents arguments plus ou moins physiques, mais bien sûr pas simplement par le fait que le nombre imaginaire i figure dans l'équation d'évolution (II.4). L'idée sous-jacente est que la fonction d'onde contient *toute* l'information qui peut conditionne la propagation et à ce titre on a besoin de deux champs couples l'un à l'autre, comme les

champs électrique et magnétique pour une onde électromagnétique, ou comme la pression et la vitesse dans une onde acoustique : ce rôle est ici joué par la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction d'onde. On se référera à l'appendice C_{III} pour une justification plus détaillée de ce choix.

Comme chaque fois que l'on a une densité de probabilité, on peut se poser la question de la valeur de ses moments et notamment celle de la valeur moyenne et de la variance. Compte tenu de la densité de probabilité, on peut écrire les valeurs moyennes, dépendant de l'état ψ considéré :

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{r} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r} \quad \text{et plus généralement} \quad \langle f(\mathbf{r}) \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} f(\mathbf{r}) |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.1})$$

et la condition de normalisation n'est autre que l'identité $\langle 1 \rangle = 1$.

1.2 Représentation impulsions

1.2 a) Opérateur impulsions

Les ondes planes parfaitement monochromatiques $\psi \propto \exp(ip \cdot r / \hbar)$ ne peuvent pas être normalisées *stricto sensu* mais constituent une base commode de décomposition de l'onde. Elles ont un autre intérêt important : elles (et elles seules) ont un vecteur d'onde \mathbf{k} parfaitement défini, pour lequel la relation $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ a un sens univoque, et on peut accéder à \mathbf{k} en prenant le gradient par rapport à \mathbf{r} :

$$\nabla \psi(\mathbf{r}) = i\mathbf{k} \psi \implies \mathbf{p} \psi(\mathbf{r}) = -i\hbar \nabla \psi(\mathbf{r}) .$$

Par extension, si on effectue une décomposition de Fourier spatiale de ψ ¹ :

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar} d^3\mathbf{p} , \quad (\text{II.2})$$

chacune des composantes de fréquence bien définie vérifie cette relation, et par souci de cohérence, on peut admettre la version plus générale (grâce à la linéarité de l'intégrale et une dérivation sous le signe somme) :

$$\mathbf{p} \psi(\mathbf{r}) = -i\hbar \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) \nabla(e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar}) d^3\mathbf{p} = -i\hbar \nabla \psi(\mathbf{r})$$

Ceci nous conduit à généraliser représenter l'impulsion \mathbf{p} par « l'opérateur différentiel » $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$, qui est aussi une réminiscence de la relation $\mathbf{p} = \nabla \mathcal{S}$ dans le point de vue de Hamilton-Jacobi.

1.2 b) Valeurs moyennes de l'impulsion

L'évaluation de la valeur moyenne $\langle \mathbf{p} \rangle$ va donc impliquer une dérivation, qui peut porter soit sur $\psi(\mathbf{r})$ soit sur $\psi^*(\mathbf{r})$. On peut en fait opter pour une option comme pour l'autre. En effet, en vertu du théorème du gradient, on a :

$$\langle \mathbf{p} \rangle = -i\hbar \int_{\mathbb{R}^3} \psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \underbrace{\int_S |\psi(\mathbf{r})|^2 d^2S}_{\rightarrow 0} + i\hbar \int_{\mathbb{R}^3} \nabla \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} .$$

1. En vertu des propriétés de la transformation de Fourier, on a les deux relations :

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3\mathbf{p} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) \exp\left[i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar}\right] \quad \text{et} \quad \tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) \exp\left[-i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar}\right]. \quad (\text{Fourier})$$

Pour retrouver le même résultat, il suffit que le terme de surface (intégrale sur une sphère de rayon tendant vers l'infini) soit nul, c'est à dire que $|\psi(\mathbf{r})|^2$ tende assez rapidement vers zéro à l'infini, ce qui est raisonnable pour un état physique. Et on a alors :

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \psi^*(\mathbf{r}) (-i\hbar\nabla\psi(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} = \int_{\mathbb{R}^3} (-i\hbar\nabla\psi(\mathbf{r}))^* \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

ce qui illustre la propriété herméticité de « l'opérateur » \mathbf{p} .

De façon similaire, et moyennant les mêmes hypothèses, on aura pour le carré de \mathbf{p} :

$$\left\langle \frac{\mathbf{p}^2}{\hbar^2} \right\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \nabla\psi^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = - \int_{\mathbb{R}^3} \psi^*(\mathbf{r}) \Delta\psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = - \int_{\mathbb{R}^3} \Delta\psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.3})$$

1.2 c) Densité de probabilité en impulsions

Si on utilise la décomposition de Fourier (II.2) de ψ , on peut écrire :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p} \rangle &= \frac{-i\hbar}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\mathbf{r} \left(\int d^3\mathbf{p} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \right)^* \nabla \left(\int d^3\mathbf{p}' \tilde{\psi}(\mathbf{p}') e^{i\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}/\hbar} \right) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iint d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{p}' \mathbf{p} \tilde{\psi}^*(\mathbf{p}) \tilde{\psi}(\mathbf{p}') \underbrace{\int d^3\mathbf{r} e^{i(\mathbf{p}'-\mathbf{p})\cdot\mathbf{r}/\hbar}}_{(2\pi\hbar)^3 \delta^{(3)}(\mathbf{p}'-\mathbf{p})} \end{aligned}$$

où $\delta^{(3)}$ est une distribution de Dirac tridimensionnelle qui impose $\mathbf{p}' = \mathbf{p}$.

On obtient ainsi la relation :

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int d^3\mathbf{p} \mathbf{p} |\tilde{\psi}(\mathbf{p})|^2 \quad \text{et plus généralement} \quad \langle g(\mathbf{p}) \rangle = \int d^3\mathbf{p} g(\mathbf{p}) |\tilde{\psi}(\mathbf{p})|^2$$

qui est très analogue à la relation (II.1) pour les fonctions de \mathbf{r} .

Cela conduit à postuler :

Si $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$ dénote la transformée de Fourier tridimensionnelle de $\psi(\mathbf{r})$, la densité de probabilité *en impulsions* est donnée par $|\tilde{\psi}(\mathbf{p})|^2$.

Celle-ci est automatiquement normée en vertu de l'identité de Parseval-Plancherel (ou de façon équivalente en calculant la valeur moyenne $\langle 1 \rangle$).

2 L'équation d'évolution

2.1 Le postulat

Si on suppose que le système est décrit par un hamiltonien classique $H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r})$, dit « hamiltonien standard », l'évolution quantique de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ est régie par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = H\psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{II.4})$$

Noter que, compte tenu de (II.3), l'intervention du laplacien dans le terme représentant l'énergie cinétique est attendue. Le membre de droite est le hamiltonien quantique H de la particule appliqué à la fonction d'onde ψ . Il est obtenu à partir du hamiltonien classique $H = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r})$, en utilisant la relation $\mathbf{p}\psi = -i\hbar\nabla\psi$ et donc $\mathbf{p}^2\psi = -\hbar^2\Delta\psi$.

2.2 L'approche de Schrödinger

L'approche historique de Schrödinger repose sur un parallèle optique/mécanique :

Optique

- L'équation de d'Alembert donne pour un rayonnement monochromatique l'équation de Helmholtz (à l'approximation scalaire), $\Delta S + k_0^2 S = 0$, où $k_0 = \omega/c$ est le vecteur d'onde dans le vide.
- Pour un milieu d'indice lentement variable on obtient $\Delta S + n^2(\mathbf{r})\omega^2/c^2 S = 0$ où $n(\mathbf{r})\omega/c$ est la longueur du vecteur d'onde local $\mathbf{k}(\mathbf{r})$, et on a donc $\boxed{\Delta S + \mathbf{k}^2(\mathbf{r}) S = 0}$.
- À la limite des courtes longueurs d'onde, on obtient pour le chemin optique $\mathcal{L}(\mathbf{r})$ l'équation eikonale $(\nabla \mathcal{L})^2 = n^2(\mathbf{r})$, qui est l'équation fondamentale de l'optique géométrique².

Mécanique On fait le chemin inverse :

- Les équations « géométriques » de Hamilton découlent d'une EDP satisfaite par l'action \mathcal{S} (fonction principale de Hamilton) qui est l'équation de Hamilton-Jacobi :

$$-\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t} = \mathcal{H}(\nabla \mathcal{S}, \mathbf{r}) = \frac{\nabla \mathcal{S}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = E$$

- Elle devrait découler de l'équation qui régit « l'onde de phase », que l'on cherche sous la forme de l'équation de Helmholtz en milieu inhomogène.
- Alors, pour un « état » d'énergie E donnée, il suffit de reporter la relation de de Broglie dans l'équation de Helmholtz, en remplaçant simplement $\mathbf{k}(\mathbf{r})$ par $\mathbf{k}_{\text{dB}}(\mathbf{r}) = \mathbf{p}(\mathbf{r})/\hbar$, et on obtient alors pour l'onde de phase $\varphi(\mathbf{r})$:

$$\Delta \varphi + \mathbf{k}_{\text{dB}}^2(\mathbf{r}) \varphi = \Delta \varphi + \frac{\mathbf{p}(\mathbf{r})^2}{\hbar^2} \varphi = \Delta \varphi + \frac{2m(E - V(\mathbf{r}))}{\hbar^2} \varphi = 0 .$$

qui n'est autre l'équation de Schrödinger stationnaire d'énergie E .

Interprétation L'évolution temporelle d'un état quelconque s'obtient par le principe de superposition, avec le raisonnement suivant

- En vertu de la relation de Planck-Einstein, la fonction $\varphi(\mathbf{r})$ est la partie spatiale d'une fonction dépendant trivialement du temps $\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) \exp(\pm iE/\hbar t)$ (le signe devant i est arbitraire)
- Cette fonction $\psi(\mathbf{r}, t)$ vérifie $\mp i\hbar \partial \psi / \partial t = E \psi = -\hbar^2/2m \Delta \psi + V \psi$.
- Toute fonction $\Psi(\mathbf{r}, t)$ est une combinaison linéaire de fonctions ψ d'énergies différentes, et par linéarité vérifie aussi

$$\boxed{i\hbar \partial \psi / \partial t = -\hbar^2/2m \Delta \psi + V \psi} \quad (\text{ES})$$

Mais il faut aussi se demander ce que représente ψ . Pour Schrödinger, au départ, c'est comme en électromagnétisme, seule la partie réelle est physique ; et elle représente la densité de charge électrique dans le système. Il a ensuite réalisé que c'était faux, et il faudra admettre : (i) le caractère essentiellement complexe de la fonction d'onde, ce qui impose de choisir le signe devant i et (ii) que la quantité physique qui représente la densité de présence est $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$.

2. On en déduit notamment l'équation des rayon lumineux, ces derniers étant définis comme les lignes de champ du chemin optique, lequel décrit la phase de l'onde. En paramétrisant le rayon par son abscisse curviligne s et en notant $\mathbf{t} = \mathbf{d}/ds$ le vecteur unitaire tangent, on peut écrire $\nabla \mathcal{L} = n\mathbf{t}$ et on a :

$$\frac{d}{ds}(n\mathbf{t}) = (\mathbf{t} \cdot \nabla)n\mathbf{t} = \frac{1}{n}(\nabla \mathcal{S} \cdot \nabla)\nabla \mathcal{S} = \frac{1}{2n}\nabla(\nabla \mathcal{S}^2) = \frac{1}{2n}\nabla(n^2) = \nabla n$$

2.3 Obtention heuristique à partir des opérateurs

Nous avons étudié au chapitre I la méthode utilisée par Schrödinger pour obtenir son équation à partir de l'équation de Helmholtz. Toutefois on peut se convaincre du caractère plausible de cette équation sans repasser par les développements élaborés de de Broglie et de Schrödinger, mais en utilisant l'analyse de Fourier et les relations $E = \hbar\omega$ et $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. En appliquant ces relations à l'onde plane complexe $\psi = K \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t))$, qui s'écrit aussi $\psi = K \exp(i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar)$, on a :

$$\mathbf{p} \cdot \psi = -i\hbar \nabla \psi \quad \text{et} \quad E\psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi .$$

Considérons pour simplifier le cas d'une particule libre, pour laquelle le potentiel est constant (et peut être supposé nul), $E = \mathbf{p}^2/2m$, dont on déduit :

$$E\psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi$$

Bien sûr les ondes planes ne sont pas des solutions physiquement réalistes (fonction d'onde d'extension infinie et donc non-normalisable). Il sera donc nécessaire pour tout ce qui suit de considérer des ondes mieux localisées dans l'espace, que l'on appellera « paquet d'onde ». Ceux-ci tirent leur nom de ce que l'on peut les former en superposant des ondes planes. Inversement, un paquet d'onde quelconque $\chi(\mathbf{r}, t)$, peut être décomposé en somme de Fourier spatiale³ :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3\mathbf{k} \tilde{\psi}(\mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] t = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3\mathbf{p} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) \exp[i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et}{\hbar}]$$

où l'on a supposé implicitement l'existence d'une « relation de dispersion » $\omega(\mathbf{k})$ ou $E(\mathbf{p})$. En dérivant sous le signe somme, on obtient comme attendu :

$$\begin{aligned} -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3\mathbf{p} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) \mathbf{p} \exp[i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E(\mathbf{p})t}{\hbar}] \\ \text{et} \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3\mathbf{p} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) E \exp[i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E(\mathbf{p})t}{\hbar}] \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \frac{1}{2m} \int d^3\mathbf{p} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) \mathbf{p}^2 \exp[i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E(\mathbf{p})t}{\hbar}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathbf{r}^2} . \end{aligned}$$

Dans le cas plus général cas où le potentiel V dépend de \mathbf{r} , \mathbf{p} n'est plus constant, et on n'a donc plus de relation de dispersion. On pourrait néanmoins étendre l'analyse faite plus haut en considérant une décomposition de Fourier spatio-temporelle.

De l'équation de Schrödinger, on peut en déduire un certain nombre de propriétés détaillées ci-dessous.

3. A une dimension, on définit la transformation de Fourier et son inverse par :

$$\mathcal{F}[f](k) = \alpha \int dx f(x) e^{\pm i\gamma kx} \quad \text{et} \quad \mathcal{F}^{-1}[g](x) = \beta \int dk g(k) e^{\mp i\gamma kx} , \quad \text{avec} \quad \alpha\beta\gamma = 2\pi . \quad (\text{II.5})$$

Le choix usuel en traitement du signal est $\alpha = \beta = 1$ et $\gamma = 2\pi$ et la variable conjuguée de x est alors une fréquence ; en optique on utilise le plus souvent $\alpha = \beta = 1/\sqrt{2\pi}$ et $\gamma = 1$; en mécanique quantique on peut conserver le choix de l'optique, mais la variable conjuguée de x est alors $k = p/\hbar$, ou bien on fait comme ici $\gamma = 1/\hbar$ et $\alpha = \beta = 1/\sqrt{2\pi\hbar}$. On notera qu'en optique, où les champs sont réels, on peut aussi choisir le signe \pm que l'on préfère devant γ , alors qu'en mécanique quantique, on doit faire $\pm \rightarrow -$ et $\mp \rightarrow +$. En dimension d , le préfacteur est mis à la puissance d et dans la phase px/\hbar devient $\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar$.

2.4 Courant de probabilité

Soit $\psi(\mathbf{r}, t)$ un paquet d'onde, et $\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ la densité de probabilité associée. On peut étudier la conservation locale de la probabilité en calculant :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\partial \psi}{\partial t} \psi^* + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi = \frac{1}{i\hbar} (\psi^*(\mathsf{H}\psi) - \psi(\mathsf{H}\psi^*)) \\ &= -\frac{\hbar}{2im} (\psi^*(\Delta\psi) - \psi(\Delta\psi^*)) = -\frac{\hbar}{2im} \operatorname{div}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi)\end{aligned}$$

soit $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\mathbf{J}) = 0$ avec $\boxed{\mathbf{J} = \operatorname{Re}\left(\psi^* \frac{\mathbf{p}}{m} \psi\right) = \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im}\left(\psi^*\nabla\psi\right)},$

qui est le courant probabilité. On note que ces calculs ne sont possibles utilisent le caractère réel du potentiel, ce qui fait qu'il s'élimine entre les deux équations de Schrödinger : celle portant sur ψ , et celle portant sur ψ^* , obtenue par conjugaison complexe de (II.4).

La conservation de la probabilité *totale* peut, à nouveau, s'en déduire en admettant que pour un paquet d'onde physique normalisable, le flux de \mathbf{J} (intégrale surfacique) décroît assez vite lorsque l'on considère une surface arbitrairement grande.

2.5 États stationnaires

Les états stationnaires, qui étaient des hypothèses *ad hoc* dans l'ancienne théorie des quanta, sont maintenant bien définis : ce sont ceux pour lesquels la densité $\rho(\mathbf{r}, t)$ n'évolue pas avec le temps, ce qui signifie que seule la phase de ψ évolue. En écrivant alors $\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-i\chi(t)} \varphi(\mathbf{r})$, on peut utiliser la méthode usuelle de séparation des variables :

$$i\hbar \left(-i \frac{d\chi}{dt} e^{-i\chi} \right) \varphi(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\varphi + V(\mathbf{r})\varphi \right) e^{-i\chi} \implies \hbar \dot{\chi} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta\varphi}{\varphi} + V(\mathbf{r}),$$

et l'égalité de deux fonctions dont l'une ne dépend que de t (à gauche) et l'autre ne dépend que de \mathbf{r} (à droite) permet de conclure qu'elles sont constantes. Compte tenu de sa dimension, on peut noter E cette constante (c'est l'énergie !) et on obtient les deux équations séparées :

$$\hbar \dot{\chi} = E \implies e^{-i\chi(t)} = e^{-iEt/\hbar} \quad \text{et} \quad \boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\varphi + V(\mathbf{r})\varphi = E\varphi}.$$

La première équation est une simple réalisation de $E = \hbar\omega$ (mais avec un signe imposé), et la seconde est une équation aux dérivées partielles pour $\varphi(\mathbf{r})$ qui est appelée « équation de Schrödinger stationnaire ».

Cette équation est de la forme $\mathsf{H}\varphi = E\varphi$, ce qui signifie que la partie spatiale d'un état stationnaire est un vecteur propre de l'opérateur différentiel hamiltonien associé à la valeur propre E . Un système préparé dans un tel état stationnaire, bien qu'il ne soit décrit que par une densité de probabilité en position possède une valeur certaine de l'énergie.

2.6 Superposition d'états

On connaît en physique des ondes le *principe de superposition*, qui s'applique à tous les systèmes linéaires. Comme l'équation de Schrödinger est linéaire par rapport à ψ , on peut effectivement construire des solutions par combinaison linéaire. Ainsi une fonction Φ combinaison linéaire de deux états stationnaires φ_1 et φ_2 s'écrit :

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \lambda \varphi_1(\mathbf{r}, t) e^{-iE_1 t/\hbar} + \mu \varphi_2(\mathbf{r}, t) e^{-iE_2 t/\hbar} \quad \lambda, \mu \in \mathbb{C}.$$

est de façon automatique une solution de l'équation de Schrödinger. On peut calculer la densité de probabilité en position associée en formant :

$$\rho_\Phi(\mathbf{r}, t) = |\Phi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\lambda|^2 |\varphi_1(\mathbf{r})|^2 + |\mu|^2 |\varphi_2(\mathbf{r})|^2 + \left(\lambda^* \mu e^{i(E_1 - E_2)t/\hbar} \varphi_1^*(\mathbf{r}) \varphi_2(\mathbf{r}) + c.c. \right),$$

où *c.c.* est l'abréviation de « complexe conjugué », indiquant que l'on doit ajouter au troisième terme un quatrième qui est son conjugué, ce qui assure que ρ_Φ est réel. Ces deux derniers termes, dits « termes croisés », sont des termes d'interférence quantique. L'existence de ces termes est caractéristique du comportement ondulatoire et constitue la plus simple des propriétés qui distinguent fondamentalement la mécanique quantique de la mécanique classique (cf l'expérience d'interférométrie atomique du chapitre I).

Visiblement, cet état ne sera stationnaire que si les énergies coïncident ($E_1 = E_2$) et on dit alors que les états φ_1 et φ_2 sont *dégénérés*. La « figure d'interférence » est alors statique. Dans le cas contraire, les termes d'interférence donnent lieu à des oscillations à la fréquence $|\omega_{12}|$, où $\omega_{12} = (E_1 - E_2)/\hbar$, qui est appelée « fréquence de Bohr » du système. Dans tous les cas $\rho_\Phi(\mathbf{r}, t)$ fait intervenir le produit de $\varphi_1(\mathbf{r})$ avec $\varphi_2^*(\mathbf{r})$ qui est *a priori* quelconque.

Par ailleurs la superposition $\Phi(\mathbf{r}, t)$ doit être normée à tout instant, soit :

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{r} \rho_\Phi(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{r} |\Phi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\lambda|^2 \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle + |\mu|^2 \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle + \lambda^* \mu \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle e^{i\omega_{12}t} + c.c. = 1. \quad (\text{II.6})$$

Dans cette équation nous avons noté les intégrales sous la forme :

$$\langle u | v \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{r} u(\mathbf{r})^* v(\mathbf{r})$$

où la notation « braket » souligne le fait qu'il s'agit d'un *produit hermitien*. Ce produit généralise au cas d'un espace vectoriel complexe la notion de produit scalaire. Sa définition précise et ses propriétés seront détaillées au début du chapitre IV.

Avec ces notations, la normalisation des états φ_1 et φ_2 s'écrit $\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = 1$ et l'égalité (II.6) devient :

$$2|\lambda| |\mu| |\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle| \cos(\omega_{12}t - \beta) = 1 - |\lambda|^2 + |\mu|^2,$$

où β est l'argument du produit $\lambda^* \mu \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$.

On observe que si $\omega_{12} \neq 0$, on doit imposer la nullité du terme oscillant. Comme les cas triviaux $\lambda = 0$ ou $\mu = 0$ n'ont pas d'intérêt, on en déduit que l'on a nécessairement $\langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = 0$, ce qui montre que deux états stationnaires d'énergies différentes sont *orthogonaux*. La solution est alors simplement $|\lambda|^2 + |\mu|^2 = 1$

3 Inégalités de Heisenberg

3.1 Position du problème

Il résulte de la nature ondulatoire et surtout du caractère aléatoire de la mesure que la position (ou l'impulsion) ne sont pas définies. De plus, comme nous verrons plus loin, la mesure de l'une modifie l'autre. Notons que Heisenberg avait d'abord appelé ses inégalités « relations d'incertitude », et quand il a réalisé que c'était une erreur et que « indétermination » aurait été mieux, le terme incertitude était déjà passé dans l'usage ! Si on répète un grand nombre de fois la même mesure (sur autant de systèmes préparés dans la même état quantique), cette indétermination se manifeste sur les grandeurs statistiques Δx et Δp (les écart-types) par l'existence d'une borne inférieure pour leur produit :

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad \text{soit en termes du vecteur d'onde } \mathbf{k} \quad \Delta x \cdot \Delta k \geq \frac{1}{2}$$

Porte \leftrightarrow Sinus cardinal $f(x) = \begin{cases} \frac{1}{a} & \text{si } x \leq \frac{a}{2} \\ 0 & \text{si } x > \frac{a}{2} \end{cases} \iff \tilde{f}(k) = \frac{\sin(\frac{ka}{2})}{\sqrt{2\pi} \frac{ka}{2}}$ $\Delta x = a/\sqrt{12}$ $\Delta k = \infty$	Exponentielle \leftrightarrow Lorentzienne $f(x) = \frac{e^{- x /a}}{2a} \iff \tilde{f}(k) = \frac{(2\pi)^{-1/2}}{1 + (ka)^2}$ $\Delta x = a/\sqrt{2}$ $\Delta k = 1/a$
Gaussienne \leftrightarrow Gaussienne $f(x) = \frac{e^{-x^2/2a^2}}{\sqrt{2\pi} a} \iff \tilde{f}(k) = \frac{a e^{-\frac{k^2 a^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}}$ $\Delta x = a/\sqrt{2}$ $\Delta k = 1/a\sqrt{2}$	Sécante hyperbolique \leftrightarrow Sécante hyperbolique $f(x) = \frac{(a\pi)^{-1}}{\cosh(x/a)} \iff \tilde{f}(k) = \frac{(2\pi)^{-1}}{\cosh(\frac{k\pi a}{2})}$ $\Delta x = a\pi/2\sqrt{3}$ $\Delta k = 1/\sqrt{3} a$

Table II.1 – Table de quatre fonctions usuelles et de leur transformée de Fourier. Le nombre a est un réel positif caractérisant la largeur de f , et l'inverse de celle de \tilde{f} . Pour chaque cas, la fonction $f(x)$ à gauche est normalisée de sorte que son intégrale vaut 1, et donc $\tilde{f}(0) = 1/\sqrt{2\pi}$. Pour chaque fonction, on donne l'écart-type Δx ou Δk , calculé avec les densités $|f(x)|^2$ et $|\tilde{f}(k)|^2$ convenablement normalisées.

On peut d'emblée le vérifier sur des transformées de Fourier d'usage courant, présentées sur la table II.1. Pour ces fonctions, le meilleur compromis possible est obtenu avec la gaussienne, qui vérifie $\Delta x \Delta k = 1/2$ (la démonstration la plus générale en sera donnée au chapitre IV).

Pour se convaincre de la généralité de ce résultat, on peut considérer une propriété essentielle de la transformée de Fourier :

$$\text{si } a \in \mathbb{R}^{+*} \text{ et } \mathcal{F}[f(x)](k) = g(k) \text{ alors } \mathcal{F}[f(ax)](k) = g(k/a) .$$

C'est à dire que si on augmente la largeur de f , on diminue celle de \tilde{f} et inversement.

3.2 Approche heuristique

Au-delà de ces quelques exemples, nous adoptons une approche qualitative plus générale (toujours à une dimension). Soit donc une fonction d'onde $\psi(x)$ et sa transformée de Fourier $\tilde{\psi}(k)$, dont les modules carrés définissent la densité de probabilité respectivement en x et en p . Nous omettons la variable temps qui ne joue pas de rôle, et nous utilisons la variable $k = p/\hbar$ plutôt que p pour simplifier les équations. En introduisant les valeurs moyennes $\langle x \rangle$ et $\langle k \rangle$ (qui dépendent de ψ) nous pouvons définir la fonction auxiliaire φ et sa transformée de Fourier⁴ :

$$\varphi(x) = e^{-i\langle k \rangle x} \psi(x + \langle x \rangle) \quad \text{et} \quad \tilde{\varphi}(k) = e^{i(k + \langle k \rangle)\langle x \rangle} \tilde{\psi}(k + \langle k \rangle) . \quad (\text{II.7})$$

Ce sont des répliques de ψ et $\tilde{\psi}$ dont a simplement annulé les valeurs moyennes de x et de k par les translations appropriées dans l'espace des phases ce qui permet d'éliminer les oscillations rapides auxquelles donnent généralement lieu des $\langle x \rangle$ ou $\langle k \rangle$ non nuls. Pour simplifier la discussion nous supposons, dans ce paragraphe, que les deux fonctions φ et $\tilde{\varphi}$ sont paires, réelles et positives.

Comme $|\varphi|^2$ et $|\tilde{\varphi}|^2$ sont seulement translatées, leurs largeurs Δx et Δk ne sont pas modifiées par rapport à celles que l'on aurait obtenues pour φ et $\tilde{\varphi}$. Ces fonctions

4. La dissymétrie contenue dans la phase constante $e^{i\langle k \rangle \langle x \rangle}$, sans conséquence physique, vient de ce que les deux opérateurs de translation $e^{-i\langle k \rangle x}$ et $e^{ik\langle x \rangle}$ ne commutent pas.

auxiliaires sont telles que :

$$\begin{aligned}\psi(x) &= e^{-i\langle k \rangle(x - \langle x \rangle)} \int \tilde{\varphi}(k - \langle k \rangle) e^{i(k - \langle k \rangle)(x - \langle x \rangle)} dk \\ \tilde{\psi}(k) &= e^{ik\langle x \rangle} \int \varphi(x - \langle x \rangle) e^{-i(k - \langle k \rangle)(x - \langle x \rangle)} dx.\end{aligned}$$

où les facteurs de phase hors des intégrales n'ont pas d'influence sur les distributions de densité de probabilité de x ni de de k .

Considérons l'intégrale dans la première de ces deux relations. Pour construire $\psi(x)$, on doit superposer des ondes de vecteur k dans un intervalle de largeur $\sim \Delta k$ autour de $\langle k \rangle$, déphasées les unes par rapport aux autres par l'exponentielle qui figure dans l'intégrale. Lorsque x est suffisamment proche de $\langle x \rangle$, ce déphasage est négligeable, et toutes les composantes interfèrent constructivement, donnant à $|\psi(x)|$ une amplitude de l'ordre de $\int \tilde{\varphi}(k) dk$ (qui est la valeur maximale en vertu de l'inégalité de Cauchy-Schwarz). Par contre, lorsque x s'éloigne de sa valeur moyenne, le déphasage augmente et les composantes commencent à se brouiller, ce qui fait décroître $|\psi(x)|$ en raison d'interférences destructives. La valeur pour laquelle ce brouillage commence à se manifester correspond à une phase $(k - \langle k \rangle)(x - \langle x \rangle)$ de l'ordre de $\pm\pi/2$; évidemment ce brouillage est de plus en plus précoce si $|k - \langle k \rangle|$ augmente, mais cette quantité ne peut notablement excéder Δk . On en déduit que la largeur Δx de l'intervalle autour de $\langle x \rangle$ où $|\psi(x)|$ est appréciable est typiquement de l'ordre de $1/\Delta k$.

En pratique, $\Delta x \cdot \Delta k \sim 1$ ne peut être réalisé que si les fonctions φ et $\tilde{\varphi}$ sont suffisamment piquées autour de la valeur moyenne, et dans le cas le plus général $\Delta x \cdot \Delta k \sim 1$ n'est qu'une indication qualitative. Sa valeur précise dépend de la forme précise des fonctions mises en jeu. L'hypothèse d'une phase constante pour $\tilde{\varphi}(k)$ est évidemment un peu excessive, et on constate aisément que si φ ou $\tilde{\varphi}$ oscillent, ou ont une dérivée première ou seconde discontinue, cette égalité est à comprendre comme une *borne inférieure*.⁵

3.3 Démonstration plus générale

Ce paragraphe un peu technique peut être passé en première lecture, car une démonstration encore plus générale mais mathématiquement plus simple est donnée dans le chapitre IV de ce cours.

L'inégalité de Heisenberg est intimement liée au fait que les opérateurs x (la simple multiplication par x) et l'opérateur différentiel $p = -i\hbar\nabla$ ne commutent pas, comme le montre le calcul élémentaire :

$$x \cdot p \psi(x) = -i\hbar x \psi'(x) \neq p \cdot x \psi(x) = -i\hbar(x\psi'(x) + \psi(x)) \implies [x, p] = i\hbar \mathbb{I}.$$

où \mathbb{I} désigne l'opérateur « identité », c'est-à-dire la multiplication par 1.

Revenons à la variable p plutôt que k . Reprenons les fonctions translatées définies par (II.7), sans faire d'hypothèse sur leur propriétés, autre que $\langle x \rangle = \langle p \rangle = 0$, par construction. Il en résulte que les écarts types Δx et Δp sont tels que :

$$\Delta x^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle_{\psi} = \langle x^2 \rangle_{\varphi} \quad \text{et} \quad \Delta p^2 = \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle_{\psi} = \langle k^2 \rangle_{\varphi}.$$

Introduisons maintenant la fonction $\Phi(x) = (x + i\lambda p)\varphi(x) = x\varphi + \lambda\hbar\nabla\varphi$, où λ est un réel quelconque et calculons :

$$\begin{aligned}\langle \Phi | \Phi \rangle &= \int |\Phi|^2(x) dx = \int (x\varphi + \lambda\hbar\nabla\varphi)^*(x\varphi + \lambda\hbar\nabla\varphi) dx \\ &= \int (x^2 |\varphi|^2 + \hbar^2 \lambda^2 |\nabla\varphi|^2 + \lambda\hbar(x\varphi^*\nabla\varphi + \nabla(\varphi^*)x\varphi)) dx \\ &= \Delta x^2 + \lambda^2 \Delta p^2 + \lambda\hbar I\end{aligned}$$

5. On peut considérer, à la place de la fonction gaussienne, sa dérivée, proportionnelle à $x e^{-x^2/2}$. Un calcul élémentaire donne alors $\Delta x = \Delta k = \sqrt{3/2}$ soit $\Delta x \cdot \Delta k = 3/2 > 1/2$.

où, en intégrant par parties :

$$I = \int (x\varphi^*\nabla\varphi + x\varphi\nabla\varphi^*) dx = \int x\varphi^*\nabla\varphi dx - \int \nabla(x\varphi)\varphi^* dx = \int |\varphi|^2 dx = 1$$

Comme nous l'avons déjà supposé, le terme de surface⁶ peut raisonnablement être négligé, et on a ainsi fait réapparaître une différence qui résulte de la non permutation de la multiplication et de la dérivation. Du coup, $\langle\Phi|\Phi\rangle = \lambda^2\Delta p^2 + \lambda\hbar + \Delta x^2$ est un polynôme de 2 en λ , qui est toujours positif : son discriminant $\Delta = (\hbar)^2 - 4\Delta x^2\Delta p^2$ doit donc être négatif ou nul, ce dont déduit la forme rigoureuse de l'inégalité de Heisenberg $\Delta x\Delta p \geq \hbar/2$.

A trois dimensions, cette relation se généralise en $\Delta x_i\Delta p_j \geq \delta_{ij}\frac{\hbar}{2}$, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de lien entre Δx et Δp_y par exemple, puisque $[x_1, p_j]$ est nul si $i \neq j$.

Application à l'atome Si un électron est confiné, par le potentiel d'interaction avec le noyau, sur une extension $\Delta x \sim a$, il y a nécessairement une impulsion dont la valeur quadratique moyenne vérifie :

$$\langle p^2 \rangle = \langle p \rangle^2 + \Delta p^2 \geq \frac{\hbar^2}{4a^2},$$

et, dans le cas de l'interaction coulombienne, l'énergie totale sera au minimum de :

$$E_{\min} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} - \frac{K}{a} \quad \text{qui est minimale pour } a = \frac{\hbar^2}{4mK} = \frac{a_0}{4},$$

ce qui donne un ordre de grandeur satisfaisant.

Version temporelle

Les variables E et t , qui sont aussi des variables conjuguées, vérifient elles aussi des inégalité de type Heisenberg. Il n'est pas possible de définir un opérateur T représentant le temps, mais il suffit de considérer cette fois la décomposition de Fourier temporelle pour obtenir, par les mêmes arguments l'ordre de grandeur $\Delta\omega \cdot \Delta t \sim 1$ ou plus généralement $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$.

6. Ici il s'écrit $[x\varphi^*\varphi]_{-\infty}^{+\infty}$, et à 3 dimensions, on utilisera le théorème du gradient, et il s'écrira

$$\int |\varphi|^2 \mathbf{r} \cdot d\mathbf{S}$$

sur une surface fermée dont le position est arbitrairement grande.

III – Problèmes à une dimension

Sommaire

Références	39
1 Motivation	39
2 La particule libre	40
2.1 États stationnaires	40
2.2 États propres de l'impulsion	41
2.3 Étude générale d'un paquet d'onde libre	41
2.4 Le cas particulier du paquet d'onde gaussien	43
3 Collision avec une marche de potentiel	47
3.1 Position du problème	47
3.2 États de diffusion, cas $E > V_0$	48
3.3 États de diffusion, cas $E < V_0$	49
3.4 Étude dynamique dans le cas de la réflexion totale	50
4 Puits de potentiel	50
4.1 Cadre général	50
4.2 Notion de puits de potentiel	51
4.3 Puits de potentiel infini	51
4.4 Puits de potentiel fini	52
4.5 Puits de potentiel quelconque	54
5 Effet tunnel	56
5.1 Probabilité de franchissement	56
5.1 a) Équations de raccordement	56
5.1 b) Courant : rôle de l'onde anti-évanescante	58
5.1 c) Généralisation	59
5.2 Exemples d'applications	60
5.2 a) Théorie de Gamow de la radioactivité alpha	60
5.2 b) Le microscope à effet tunnel	63
5.2 c) Couplage tunnel entre deux puits	64

Références

Les sujets abordés ici sont présents dans la quasi-totalité des ouvrages d'introduction à la mécanique quantique. On pourra notamment consulter :

- [COHEN-TANNOUDJI et al.](#), chapitre I, appendices E_I à J_I, A_{III} et B_{III}.
- [ASLANGUL](#), chapitre 15.
- [LE BELLAC](#), § 8.1.5 , § 8.3 et exercices 8.6.2 ; 8.6.3, 8.6.6.

Des développements plus complets sont aussi présents dans [MESSIAH](#), § II.12 et § III.I

1 Motivation

De nombreux problèmes peuvent être décomposés en plusieurs problèmes indépendants à un degré de liberté, ou plus généralement faire l'objet d'une séparation des variables ramenant le problème à une ou plusieurs équation de Schrödinger à 1 dimension (en recourant au cas échéant au produit tensoriel d'espaces des états).

Ces problèmes *à une dimension* sont donc d'un intérêt pratique réel, mais sont aussi l'occasion de mettre en évidence des conséquences physiques importantes du comportement ondulatoire de la matière.

Dans tout ce qui suit, nous nous intéressons à une « particule » de masse m dépourvue de spin, et dont les observables de position et d'impulsion à 1 dimension sont respectivement notées x et p , et évoluent sous l'effet du hamiltonien standard $H = p^2/2m + V(x)$.

Dans ce contexte, l'équation de Schrödinger stationnaire n'est plus une équation aux dérivées partielles mais se réduit à une *équation différentielle ordinaire*. Toutefois cette équation différentielle, bien que *linéaire*, est du *second ordre*, aussi l'obtention d'une solution explicite en termes de fonctions (plus ou moins) élémentaires est en général compliquée, voire impossible. Tout ce que l'on peut dire, en tirant partie de la linéarité, c'est que l'espace des *solutions mathématiques* est un espace vectoriel de dimension 2, mais la discussion physique nous conduira à envisager des situations dans lesquelles l'ensemble des *solutions physiquement acceptables* est plutôt de dimension 1, voire 0.

L'absence de solution explicite dans le cas général est l'une des raisons pour lesquelles nous allons surtout étudier des problèmes dans lesquels le potentiel est *constant par morceaux*, ce qui fait que, dans chacun des domaines, l'EDO du second ordre linéaire est de plus *à coefficients constants*.

Une autre raison, plus physique, pour laquelle cette situation est particulièrement intéressante tient à ce que les effets quantiques deviennent importants lorsque le potentiel *varie rapidement* à l'échelle de la longueur d'onde, ce qui est éminemment le cas lorsqu'il est discontinu.

En outre, depuis quelques décennies, une situation de ce type est effectivement réalisée dans les hétérostructures de semi-conducteurs, formées de une ou plusieurs jonctions entre matériaux de gap différent. Dans les échantillons produits par épitaxie par jets moléculaires (en anglais MBE) le gap, qui joue le rôle du potentiel, varie de plusieurs centaines de meV sur une distance correspondant à quelques couches atomiques¹.

Enfin, cette approche se prête particulièrement bien à des analogies électromagnétiques, pour lesquelles les transitions abruptes entre matériaux homogènes d'indice différent donnent lieu, après séparation de variables, à la même équation de Helmholtz et aux mêmes phénomènes.

2 La particule libre

Le cas de la particule libre, c'est-à-dire qui n'est soumise à aucune force est physiquement et pédagogiquement important. L'absence de force fait que le potentiel V est constant, et sa valeur peut être choisie comme origine des énergies, soit $V = 0$.

2.1 États stationnaires

L'équation de Schrödinger stationnaire s'écrit ici :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) = E \varphi(x) \quad \text{soit} \quad \varphi''(x) + \frac{2mE}{\hbar^2} \varphi(x) = 0$$

dont la solution est de l'une des deux formes :

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= A \exp(i\sqrt{2mE/\hbar^2} x) + B \exp(-i\sqrt{2mE/\hbar^2} x) \quad \text{pour } E > 0 \\ \varphi(x) &= A \exp(+\sqrt{-2mE/\hbar^2} x) + B \exp(\sqrt{-2mE/\hbar^2} x) \quad \text{pour } E < 0. \end{aligned}$$

- La première situation $E > 0$ implique des exponentielles imaginaires qui oscillent indéfiniment (ondes planes). Elles ne sont pas normalisables, mais peuvent être combinées pour former des paquets d'onde qui, eux, le seront. Nous considérons alors que ces solutions sont physiquement acceptables et l'espace des solutions

1. Signalons au passage que la masse m est alors une masse effective qui peut être notablement différente de la masse m_e de l'électron « nu ». Par exemple, elle est de $\sim 0,07 \times m_e$ dans l'arséniure de gallium (GaAs), le plus commun des alliages III-V

physiques est donc de dimension 2, indépendamment de la valeur de $E > 0$. On dira que le spectre correspondant est un *spectre continu*, doublement dégénéré.

- La seconde situation $E < 0$ implique des exponentielles réelles qui ne seront jamais normalisables, même sous forme de paquets d'ondes. Aussi on doit rejeter ces solutions (et de même dans le cas $E = 0$) : l'espace des solutions physiques est de dimension 0, indépendamment de la valeurs de $E < 0$.

Bien sûr, pour un potentiel $V(x) = V_0 \neq 0$, la valeur critique serait V_0 au lieu de 0.

Pour simplifier les écritures, il est commode d'introduire la variable $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$, qui est réelle puisque $E > 0$ (c'est une énergie cinétique associée à la quantité de mouvement $p = \hbar k$) et les solutions s'écrivent alors :

$$\varphi(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx)$$

et comme la solution complète est de la forme $\psi(x, t) = \varphi(x)e^{-i\omega t}$ avec $\omega = E/\hbar > 0$, la première solution décrit une onde progressive vers les x croissants et la seconde vers les x décroissants.

2.2 États propres de l'impulsion

On note que ces solutions, qui s'écrivent encore $\Phi_p(x) = A_p e^{ipx/\hbar}$ et $\Phi_{-p}(x) = B_p e^{-ipx/\hbar}$, prises individuellement, sont des vecteurs propres de \mathbf{p} , associés aux valeurs propres respectivement $p = \hbar k$ et $p = -\hbar k$. Nous savons qu'ils ne sont pas normalisables, mais néanmoins les coefficients A_p et B_p ne sont pas quelconques. En effet pour que la relation de réciprocité de la transformation de Fourier soit réalisée, les états en question soient vérifier la relation orthonormalisation généralisée :

$$\langle \Psi_p | \Psi_{p'} \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}} e^{i(p-p')x/\hbar} dx = \delta(p - p') \quad (\text{III.1})$$

ou δ désigne la « distribution de Dirac »². Cette contrainte se traduit par la normalisation $A_p = B_p = 1/\sqrt{2\pi\hbar}$. Notons que si l'on avait utilisé la variable k au lieu de p , on aurait imposé plutôt $\langle \Psi_k | \Psi_{k'} \rangle = \delta(k - k')$, et pour les mêmes raisons, on aurait eu $A_k = B_k = 1/\sqrt{2\pi}$.

2.3 Étude générale d'un paquet d'onde libre

La description générale d'un paquet d'onde libre est un problème classique de *propagation avec dispersion*, dans le cas où $E(p) = p^2/2m$ donne, via les relations de Planck-Einstein et de de Broglie, la relation de dispersion $\omega(k) = \hbar k^2/2m$. On note immédiatement que, si la vitesse de phase $v_\varphi = \omega/k = \hbar k/2m$ est un peu bizarre, la vitesse de groupe $v_g = d\omega/dk = \hbar k/m = p/m$ nous rappelle la mécanique classique.

2. Cette distribution (abusivement nommée aussi *fonction de Dirac*), est nulle si son argument est non nul (les exponentielles associées à des k différents sont indépendantes et orthogonales), et infinie si son argument est nul. Sous forme régularisée, elle peut être représentée par la limite des fonctions $f(x)$ du § 3 lorsque a tend vers 0. En tant que distribution, elle est définie par son action sur une fonction f suffisamment régulière par l'identité :

$$\langle \delta(x - c) | f(x) \rangle = f(c) \quad \text{ou sous forme (abusive) de fonction } \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - c) f(x) dx = f(c).$$

Elle vérifie notamment les relations : (i) : $\langle \delta(x - c) | 1 \rangle = \int \delta(x - c) dx = 1$; (ii) : $\delta(x - c) = \delta(c - x)$, (iii) : $\delta(f(x) - f(c)) = \delta(x - c)/|f'(c)|$. Toutefois l'intégrale non-convergente de l'équation (III.1) peut être prise comme définition et c'est aussi la façon la plus directe de montrer la formule de réciprocité de Fourier (II.5)

Propagation avec dispersion : déplacement du centre du paquet d'onde On peut alors décrire le paquet d'onde $\psi(x, t)$ en termes de sa transformée de Fourier $\tilde{\psi}$, en utilisant le fait que les ondes planes sont des fonctions propres de \mathbf{p} et donc des états stationnaires :

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \tilde{\psi}(k) e^{ikx} e^{-i\omega(k)t} dk = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int |\tilde{\psi}(k)| e^{-i\chi(k)} e^{ikx} e^{-i\omega(k)t} dk ,$$

où l'on a séparé le module et l'argument $-\chi(k)$ de $\tilde{\psi}(k)$. On suppose de plus que $|\tilde{\psi}(k)|$ est fortement piqué autour d'une valeur finie k_0 et possède une largeur Δk , faible devant k_0 , mais suffisante pour que le paquet d'onde soit raisonnablement localisé en x , avec une largeur $\Delta x \sim 1/\Delta k$.

Pour déterminer la position centrale du paquet d'onde, on utilise le principe de la « phase stationnaire » : les différentes composantes en fréquence interfèrent de façon constructive, à t donné, si x est tel que la phase $\varphi(x, k, t) = kx - \omega(k)t - \chi(k)$ varie lentement avec k , c'est à dire soit *stationnaire* :

$$\frac{d\varphi}{dk} = x - \frac{d\omega}{dk} t - \frac{d\chi}{dk} = 0 .$$

Cette équation dépend encore de k , mais on peut ici remplacer k par k_0 , car il n'y aurait pas d'intérêt à rechercher une interférence constructive de composantes fréquentielles dont le poids est négligeable. En supposant que $d\chi/dk$ est à peu près constant sur Δk et peut être écrit x_0 , on obtient la position :

$$x_c(t) = \frac{d\omega}{dk} t + \frac{d\chi}{dk} = \frac{\hbar k_0}{m} t + x_0 ,$$

qui fait apparaître la vitesse de groupe $v_g = d\omega/dk = \hbar k_0/m$, qui coïncide avec la vitesse classique moyenne $v = p_0/m$ d'une particule d'impulsion $p_0 = \hbar k_0$, et où x_0 s'interprète simplement comme la position initiale.

Propagation avec dispersion : élargissement du paquet d'onde On peut alors étudier la forme du paquet d'onde au voisinage de $x_c(t)$ en utilisant un DL d'ordre 2 de $\varphi(k)$ au voisinage de k_0 (on néglige de plus $d^2\chi/dk^2$), ce qui fait apparaître un terme quadratique en k dans la phase (on peut noter l'analogie formelle avec le propagateur de Huygens en optique, qui permet d'identifier cette phase à un effet de diffraction) :

$$\begin{aligned} \varphi(k) &= \varphi(k_0) + \frac{d\varphi}{dk}(k_0)(k - k_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2\varphi}{dk^2}(k_0)(k - k_0)^2 \\ \implies \psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int |\tilde{\psi}(k)| e^{i\varphi(k)} dk = \frac{e^{i\varphi_0}}{\sqrt{2\pi}} \int \tilde{\psi}(k) e^{-i\frac{\hbar t}{2m}(k-k_0)^2} e^{i(k-k_0)(x-x_c)} dk , \end{aligned}$$

Dans cette expression, le préfacteur, $e^{i\varphi_0} = e^{i(k_0 x - \omega(k_0)t - x_0 - (\chi(k) - \chi(k_0)))}$ décrit simplement l'onde plane globale, qui se déplace à la vitesse de phase $v_\varphi = \omega(k_0)/k_0 = \hbar k_0/2m$, et l'intégrale décrit l'enveloppe, que nous allons caractériser.

1. Si on suppose, dans un premier temps, que t est assez petit pour que le terme quadratique de poids $\hbar t/2m$ soit négligeable (c'est le cas pour $\hbar t/2m \ll \Delta x$), on obtient quasiment la transformée de Fourier de $\tilde{\psi}$, si ce n'est que kx est remplacé par $(k - k_0)(x - x_c(t))$, c'est-à-dire que les distributions en k et en x sont recentrées sur leurs valeurs moyennes³ et on en déduit simplement $\psi(x, t) = \psi(x - x_c(t), 0)$: l'enveloppe se déplace à la vitesse classique v_g , sans se déformer.
3. Dans le référentiel se déplaçant comme x_c à la vitesse v_g , l'impulsion n'est plus $\hbar k$ mais $\hbar(k - k_0)$.

2. Si on tient compte maintenant du terme quadratique, on peut faire le même raisonnement sur la transformation de Fourier qu'au § 1, mais en remplaçant ici $\tilde{\psi}$ par $\tilde{\psi} \exp(-i\hbar t(k - k_0)^2/2m)$. Quelle est alors l'influence de cette modification sur la forme de l'enveloppe ?

Si on se place dans la limite de temps longs où $\frac{\hbar t}{2m}(k - k_0)^2$ domine $(k - k_0)(x - x_c)$, c'est à dire $\frac{\hbar t}{2m}\Delta k^2 \gg \Delta x \Delta k$, la fonction dont on doit prendre la transformée de Fourier inverse oscille très rapidement dès que $k - k_0$ n'est plus nul, ce qui se traduit par un rétrécissement effectif de cette fonction.

On peut estimer sa largeur effective en considérant le moment où les deux déphasages quadratique et linéaire ont le même ordre de grandeur, soit $\Delta k_{\text{eff}} = \frac{2m}{\hbar t} \Delta x$, qui donne lieu à une largeur de $\Delta x_{\text{eff}} \sim 1/\Delta k_{\text{eff}} \sim \frac{\hbar t}{2m\Delta x}$. On constate donc que le paquet d'onde s'élargit lorsque t augmente, et cela d'autant plus vite que la largeur initiale Δx est plus petit.

Le croisement entre les deux régimes 1 et 2 s'obtiendra pour $\Delta x_{\text{eff}} = \Delta x$, soit $t \sim m\Delta x^2/\hbar$, et il est satisfaisant que ce temps tende vers l'infini pour m grand ou pour \hbar petit, cas pour lesquels on s'attend à retrouver le comportement classique correspondant, en première analyse, au cas du § 1.

Interprétation Nous verrons en application, dans l'étude du paquet d'onde gaussien, mais aussi dans un cas plus général au chapitre IV, que la loi d'évolution de l'écart du paquet d'onde est rigoureusement

$$\Delta x(t) = \sqrt{\Delta x^2 + \left(\frac{\Delta p}{m}t\right)^2},$$

ce qui est cohérent avec les résultats qualitatifs obtenus ci-dessus.

Cette expression peut en fait être interprétée dans un contexte purement classique. Si nous considérons une ensemble de particules lancées avec une certaine dispersion de position Δx et de vitesse $\Delta v = \Delta p/m$. Comme chaque particule de position $x(0)$ et de vitesse (constante) p/m obéit à la loi $x(t) = x(0) + p/m t$, la variance de la somme est la somme de celles des deux termes, dans la mesure où ceux-ci sont indépendants. Cette indépendance est implicitement liée à la structure choisie pour l'état initial ; dans le cas général, si on introduit une corrélation entre x et p dans l'état initial, le paquet d'onde peut se contracter avant de se dilater, comme on le constatera au paragraphe consacré au calcul explicite dans le cas d'une enveloppe gaussienne, et on le démontrera de façon plus générale au chapitre III.

2.4 Le cas particulier du paquet d'onde gaussien

Le modèle

Considérons un paquet d'onde de forme gaussienne, d'une part parce que c'est le seul pour lequel un calcul analytique exact est possible, mais d'autre part pour des raisons plus fondamentales qui apparaîtront au prochain chapitre. Nous nous plaçons à une dimension, et nous utilisons le vecteur d'onde $k = p/\hbar$ pour simplifier les équations. Notons x_0 la position centrale de la gaussienne, k_0 le vecteur d'onde moyen, et w_0 la largeur en position de la gaussienne. La forme *la plus simple* pour écrire $\psi(x)$ à l'instant initial est la suivante :

$$\psi(x) = \frac{\pi^{-1/4}}{\sqrt{w_0}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{2w_0^2}\right) \exp(ik_0(x - x_0)), \quad (\text{III.2})$$

mais nous verrons bientôt que ce n'est pas la forme *la plus générale*.

On vérifiera que le préfacteur assure la normalisation de la fonction d'onde, et que $\Delta x = w_0/\sqrt{2}$. Pour étudier la propagation de ce paquet d'onde, il faut faire apparaître les

états stationnaires, dont nous savons qu'ils peuvent être choisis comme des états propres de p , c'est-à-dire comme des ondes planes. Ceci conduit à privilégier la représentation impulsion de ψ pour la suite. On peut calculer ainsi la transformée de Fourier de ψ :

$$\begin{aligned}\tilde{\psi}(k) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} \psi(x) e^{-ikx} dx \\ &= \frac{\pi^{-1/4}}{\sqrt{2\pi w_0}} e^{-ik_0 x} \int_{\mathbb{R}} \exp(- (x - x_0)^2 / 2w_0^2) \exp(-i(k - k_0)(x - x_0)) dx\end{aligned}$$

où nous avons de plus fait apparaître $(x - x_0)$ dans le terme de phase afin de simplifier les calculs ultérieurs.

La représentation impulsion

En regroupant les deux exponentielles et en mettant l'exposant total sous la forme canonique, il s'écrit :

$$\begin{aligned}\chi(x, k) &= -\frac{(x - x_0)^2}{2w_0^2} - i(k - k_0)(x - x_0) \\ &= -\frac{1}{2w_0^2} \left((x - x_0)^2 + 2i(k - k_0)w_0^2(x - x_0) \right) \\ &= -\frac{1}{2w_0^2} \left(((x - x_0) + i(k - k_0)w_0^2)^2 - (i(k - k_0)w_0^2)^2 \right) \\ &= -\frac{((x - x_0) + i(k - k_0)w_0^2)^2}{2w_0^2} - \frac{(k - k_0)^2 w_0^2}{2}.\end{aligned}$$

Le second terme de χ , est visiblement indépendant de x , peut être factorisé hors de l'intégrale. Cette dernière

$$\int_{\mathbb{R}} \exp\left(-\frac{((x - x_0) + i(k - k_0)w_0^2)^2}{2w_0^2}\right) dx \tag{III.3}$$

fait donc apparaître une structure gaussienne mais où la variable d'intégration jouant le rôle de x est désormais complexe. Nous montrons dans l'appendice [D_{IV}](#), et nous admettrons ici que cette « translation » ne modifie pas la valeur de l'intégrale, qui vaut donc $\sqrt{2\pi} w_0$, ce qui donne pour la représentation impulsion :

$$\tilde{\psi}(k) = \pi^{-1/4} \sqrt{w_0} \exp(- (k - k_0)^2 w_0^2 / 2) \exp(-ix_0(k - k_0)),$$

dont le caractère entièrement symétrique de (III.2) montre bien le caractère particulier de la structure gaussienne. En outre, on a $\Delta k^2 = \langle (k - k_0)^2 \rangle = w_0^{-2}/2$, et cette quantité de dépend pas du temps puisque l'évolution des état stationnaires ne modifie pas la densité $|\tilde{\psi}(k)|^2$.

Propagation : le calcul explicite

Pour étudier la propagation, il convient de multiplier chacune des ondes planes d'impulsion $\hbar k$ par l'exponentielle $\exp(-iE(\hbar k)t/\hbar)$ où $E(\hbar k) = \hbar^2 k^2 / 2m$. On pourra alors obtenir l'expression explicite de $\psi(x, t)$ en prenant la transformée de Fourier inverse de $\tilde{\psi}(k, t) = \tilde{\psi}(k, 0) \exp(-i\omega(k)t)$, en faisant apparaître la « relation de dispersion »

$\omega(k) = \hbar k^2/2m$. On a donc :

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} \tilde{\psi}(k, 0) e^{-i\omega(k)t} e^{ikx} dk \\ &= \pi^{-1/4} \sqrt{\frac{w_0^2}{2\pi}} \int \exp \left(-\underbrace{\frac{(k-k_0)^2 w_0^2}{2} - i \frac{\hbar k^2 t}{2m} - ix_0(k-k_0) + ikx}_{\chi(x, k, t)} \right) dk\end{aligned}$$

On peut à nouveau réorganiser l'argument de exponentielle ; en utilisant le DL *exact* $k^2 = k_0^2 + 2k_0(k - k_0) + (k - k_0)^2$, il se met sous la forme :

$$\begin{aligned}\chi(x, k, t) &= -\frac{w_0^2}{2} \left((k - k_0)^2 - 2i \frac{(k - k_0)(x - x_0) + k_0 x}{w_0^2} + iat \left(k_0^2 + 2k_0(k - k_0) + (k - k_0)^2 \right) \right) \\ &= \left(ik_0 x - i \frac{\hbar k_0^2}{2m} t \right) - \frac{w_0^2}{2} \left((1 + iat)(k - k_0)^2 + 2i \frac{(k - k_0)(x - x_0 - v_0 t)}{w_0^2} \right) \\ &= \left(ik_0 x - i \frac{\hbar k_0^2}{2m} t - \frac{(x - x_0 - v_0 t)^2}{2w_0^2(1 + iat)} \right) - \underbrace{\frac{w_0^2}{2}(1 + iat)}_{\alpha/2} \underbrace{\left(k - k_0 + i \frac{(x - x_0 - v_0 t)}{w_0^2(1 + iat)} \right)^2}_{\beta}\end{aligned}$$

où l'on a posé $a = \hbar/mw_0^2$ et $v_0 = a k_0 = \hbar k_0 / m$. Cette dernière expression fait apparaître la vitesse classique associée au vecteur d'onde moyen. Le terme $x - x_0 - v_0 t$ montre que le centre du paquet d'onde ne sera plus x_0 mais $x_1(t) = x_0 + v_0 t$, comme nous l'avons montré au § 2.3. Par ailleurs, les termes dans la première parenthèse sont des termes indépendants de k que l'on peut factoriser hors de l'intégrale et dont l'interprétation est limpide : le premier, qui était déjà dans (III.2), décrit le mouvement d'ensemble ; le second décrit le déphasage global moyen associé à la valeur moyenne de k , et le troisième donne une structure gaussienne centrée autour de $x_1(t)$.

Il reste donc à évaluer l'intégrale associée à la seconde parenthèse, dont celle du (III.3) est visiblement un cas particulier. Ce calcul est un peu ardu car il repose sur des techniques d'analyse complexe. On montre à l'appendice D_{IV} que sous sa forme générique, cette intégrale vaut :

$$I(\alpha, \beta) = \int_{\mathbb{R}} \exp \left(-\alpha \frac{(u-i\beta)^2}{2} \right) du = I(\alpha, 0) = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}}$$

où β un nombre complexe quelconque et α est un nombre complexe de partie réelle positive, ce qui est bien le cas pour les intégrales qui nous intéressent. Cette condition sur α assure que l'exponentielle tende vers 0 quand u tend vers l'infini (si $\Re(\alpha) > 0$, l'intégrale est alors absolument convergente, et le cas $\Re(\alpha) = 0$ s'obtient en prenant la limite, au sens des distributions, des précédentes). Ici la notation abusive $\sqrt{\alpha}$ désigne celle des deux racines carrées de α qui est elle-même de partie réelle positive.

Propagation : résultat et interprétation

En récapitulant les résultats précédents nous obtenons l'expression :

$$\psi(x, t) = \frac{\pi^{-1/4}}{\sqrt{w_0(1 + iat)}} \exp \left(-\frac{(x - x_1(t))^2}{2w_0^2(1 + iat)} \right) \exp \left(ik_0(x - x_1(t)) - \frac{\hbar k_0^2}{2m} t \right), \quad (\text{III.4})$$

où la physique intéressante est dans le terme $(w_0^2(1 + iat))^{-1}$ qui figure dans le préfacteur et dans la première exponentielle. Pour séparer les contribution à l'amplitude et à la phase dans cette exponentielle, il convient d'écrire :

$$\frac{1}{w_0^2(1 + iat)} = \frac{1 - iat}{w_0^2(1 + (at)^2)} = \underbrace{\frac{1}{w_0^2(1 + (at)^2)}}_{1/w^2(t)} - i \underbrace{\frac{at}{w_0^2(1 + (at)^2)}}_{k_0/2R(t)}$$

ce qui donne :

$$\psi(x, t) = \underbrace{\frac{\pi^{-1/4}}{w(x)} \exp\left(-\frac{(x - x_1(t))^2}{2w^2(t)}\right)}_{\text{amplitude}} \underbrace{\exp\left(ik_0\left((x - x_1(t)) + \frac{(x - x_1(t))^2}{2R(t)}\right) + \zeta(t)\right)}_{\text{phase}} \quad (\text{III.5})$$

où l'on fait apparaître le « *waist* » $w(t)$ et le « *rayon de courbure* $R(t)$ », et la phase additionnelle $\zeta(t)$, issue du préfacteur dans (III.4). Ces paramètres s'écrivent, en fonction du temps caractéristique $\tau = 1/a = mw_0^2/\hbar$:

$$\boxed{w(t) = w_0 \sqrt{1 + t^2/\tau^2}} \quad \boxed{R(t) = \frac{k_0 w_0^2}{2} \frac{1 + t^2/\tau^2}{t/\tau}} \quad \text{et} \quad \boxed{\zeta(t) = \frac{\arctan(t/\tau)}{2}}.$$

Ils caractérisent respectivement l'extension de l'enveloppe, et la dépendance non triviale (quadratique) de la phase vis-à-vis du temps.

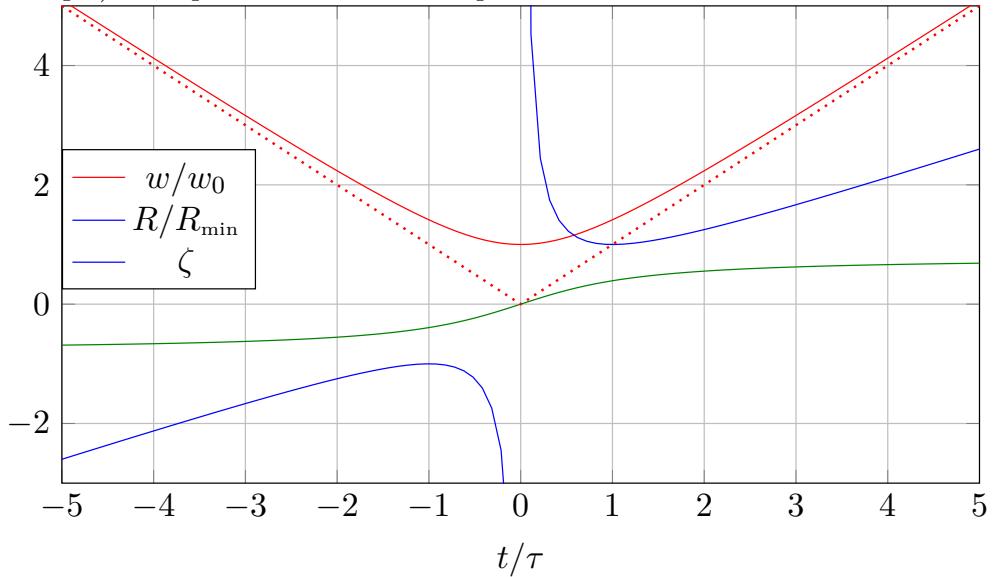


Fig. III.1 – Tracé des paramètres caractérisant la propagation du paquet d'onde gaussien, montrant en rouge la contraction pour $t < \tau$, largeur stationnaire pour t petit devant τ , et l'élargissement pour $t > \tau$, avec les asymptotes classiques en pointillé. On note que $w(\pm\tau) = \sqrt{2} w_0$. Le rayon de courbure est minimal pour $t \sim \pm\tau$. La phase additionnelle ζ est à peu près constante égale à $\pm\pi/4$, sauf dans la zone centrale où elle tourne de $\mp\pi/2$.

Ces résultats montrent que le paquet d'onde reste à tout instant de forme gaussienne, et que sa largeur $\Delta x = w(t)$ passe par un minimum à l'instant initial, puis croît indéfiniment avec la valeur absolue du temps, avec une asymptote correspondant tout simplement à la dispersion de vitesse $\Delta v = \hbar \Delta k / m$. Le paquet d'onde vérifie à tout instant la relation $\Delta x(t) \bullet \Delta p = \sqrt{(1 + t^2/\tau^2)/2}$, et à l'instant initial seulement réalise le cas d'égalité de l'inégalité de Heisenberg.

L'instant initial où Δx est minimal a pour particularité de réaliser la condition $1/R(0) = 0$, ce qui signifie que le terme de phase quadratique dans (III.5) n'existe pas, comme on voit directement dans (III.2). À tout autre instant, le rayon de courbure $R(t)$ est une mesure du degré de corrélation entre position et vitesse. Nous montrerons au chapitre suivant, dans un cadre plus général, qu'il est une mesure de ces corrélations et peut être relié à la covariance $\langle (x - \langle x \rangle)(p - \langle p \rangle) \rangle$.

NB : Ce résultat, important pour la mécanique quantique, l'est plus encore dans le cadre de l'analogie avec l'optique paraxiale présentée dans l'appendice B_{II}, où il décrit la propagation d'un faisceau gaussien, tel qu'il est produit par la plupart des lasers. Dans cette analogie, le paramètre w , appelé *waist*, désigne alors le rayon à $1/e$ du spot du laser,

et l’élargissement du faisceau à partir du foyer décrit un simple effet de diffraction. Le rayon R est alors le rayon de courbure des fronts d’onde, ζ porte le nom de « phase de Gouy », et l’équivalent du temps τ est la longueur de Rayleigh.

3 Collision avec une marche de potentiel

3.1 Position du problème

Nous considérons ici le cas relativement simple où le potentiel prend deux valeurs distinctes sur deux demi-espaces. Plus précisément nous supposons que le potentiel est nul dans le domaine ① : $x < 0$ et qu’il vaut $V_0 > 0$ dans le domaine ② $x > 0$.

Domaines d’énergie et nature du spectre L’équation de Schrödinger stationnaire est de la forme générale $\varphi'' + 2m/\hbar^2(E - V)\varphi = 0$, où V prend la valeur 0 dans le domaine ① et V_0 dans le domaine ②. La forme des solutions est la suivante :

$E < 0$ Dans ce cas, on va avoir des exponentielles réelles dans les deux domaines, qui ne sont pas physiquement acceptables, car on ne peut pas, à partir d’elles, former des paquets d’onde *normalisables*. On peut donc exclure ce cas.

$V_0 < E$ Cette situation correspondrait, en mécanique classique, à une situation où la « particule » peut, dans un sens comme dans l’autre, franchir le point de transition, mais aura simplement une énergie cinétique et une vitesse plus grandes dans le domaine ① que dans le domaine ②.

Il en est de même dans le problème ondulatoire, en ce sens que l’on obtient des exponentielles oscillantes des deux cotés, avec une longueur d’onde de de Broglie plus courte dans le domaine ① que dans le domaine ②. L’espace des solutions physiques est, comme dans le cas de la particule libre, un espace de dimension 2, correspondant à nouveau à un spectre continu doublement dégénéré. Par contre nous allons mettre en évidence un comportement spécifiquement ondulatoire : la réflexion quantique.

$V_0 > E$ Dans cette situation, la région ② où le potentiel est plus grand que l’énergie, est dite « région classiquement interdite », car elle correspondrait à une énergie cinétique négative. Mais nous verrons que la mécanique ondulatoire permet une certaine exploration de cette région. Pour les solutions physiques nous trouverons cette fois un seul état par énergie, soit un spectre continu non dégénéré.

Conditions de raccordement Il s’agit ici de déterminer le comportement de la fonction d’onde au voisinage de $x = 0$. Le potentiel discontinu est en fait un modèle idéalisé d’un potentiel physique qui est toujours continu mais varie de façon très rapide entre les $x < 0$ et les $x > 0$: pour un tel potentiel, s’il est de classe \mathcal{C}^∞ , on sait qu’il en sera de même pour la fonction d’onde. Mais, dans notre modèle, la dérivée seconde φ'' est visiblement discontinue et donc φ est au plus \mathcal{C}^1 en $x = 0$.

Pour connaître l’évolution de φ et φ' en $x = 0$ on peut écrire, en prenant $\varepsilon \in \mathbb{R}^{+*}$ arbitrairement petit :

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

Cette relations nous montre que $\varphi'(\varepsilon) - \varphi'(-\varepsilon)$ tend vers zéro quand ε tend vers zéro si l’intégrale en fait de même c’est-à-dire à la condition expresse que le potentiel $V(x)$ soit borné. C’est clairement le cas ici, mais cette condition *ne sera plus réalisée* si on considère un barrière de potentiel infinie, ou encore un potentiel qui est proportionnel à une « fonction » de Dirac. Par contre, même dans ce cas, il n’a aucune raison que φ'

diverge, et φ sera donc toujours continue. En résumé nous avons établi la règle suivante, qui sera utilisée dans la suite de ce chapitre :

En un point de discontinuité du potentiel,

- si le potentiel reste borné, φ est \mathcal{C}^1 ,
- dans le cas contraire φ est \mathcal{C}^0

3.2 États de diffusion, cas $E > V_0$

Nous nous intéressons ici au cas où $E > V_0$. Les équations de Schrödinger sont :

$$\begin{aligned} \textcircled{1} \quad x < 0: \quad \varphi_1'' + k^2 \varphi_1 = 0 & \quad \text{où } k = \sqrt{2mE/\hbar^2} \\ \textcircled{2} \quad x > 0: \quad \varphi_2'' + k'^2 \varphi_2 = 0 & \quad \text{où } k' = \sqrt{2m(E - V_0)/\hbar^2} \end{aligned}$$

dont les solutions sont de la forme :

$$\begin{aligned} \textcircled{1} \quad x < 0: \quad \varphi_1(x) &= A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} \quad \text{où } A_1, B_1 \in \mathbb{C} \\ \textcircled{2} \quad x > 0: \quad \varphi_2(x) &= A_2 e^{ik'x} + B_2 e^{-ik'x} \quad \text{où } A_2, B_2 \in \mathbb{C} \end{aligned}$$

Ce problème a apparemment quatre amplitudes inconnues, mais comme il y a deux conditions supplémentaires découlant de la continuité de φ et de φ' , il reste exactement deux degrés de liberté, correspondant bien à un spectre continu doublement dégénéré. Ces conditions de continuité s'écrivent :

$$\begin{aligned} \varphi_1(0^-) &= A_1 + B_1 = \varphi_2(0^+) = A_2 + B_2 \\ \varphi'_1(0^-) &= ikA_1 - ikB_1 = \varphi'_2(0^+) = ik'A_2 - ik'B_2 \end{aligned}$$

Pour lever l'ambiguité restante nous pouvons restreindre le problème à la diffusion d'une particule venant des $x < 0$ en direction de la barrière. Cette condition nous permet de poser $B_2 = 0$ (pas de flux incident venant de la droite). Il reste maintenant à déterminer les coefficients A_2 et B_1 en fonction de l'amplitude A_1 de l'onde incidente, en résolvant :

$$\begin{cases} A_1 + B_1 = A_2 \\ A_1 - B_1 = \frac{k'}{k} A_2 \end{cases} \implies r \equiv \frac{B_1}{A_1} = \frac{k - k'}{k + k'} \quad \text{et} \quad t \equiv \frac{A_2}{A_1} = \frac{2k}{k + k'}.$$

Cela fait apparaître des coefficients de réflexion et de transmission *en amplitude*, mais en fort contraste vis-à-vis de la mécanique classique, où la particule ne saurait rebondir puisque son énergie mécanique est supérieure à la hauteur de la barrière de potentiel. On notera en revanche la forte analogie avec le problème des coefficients de Fresnel en optique.

À partir de ces coefficients en amplitude, on peut calculer le courant de probabilité dans les régions $\textcircled{1}$ et $\textcircled{2}$. En utilisant la définition du chapitre II, et le caractère réel des coefficients r et t :

$$\begin{aligned} J_1 &= |A_1|^2 \frac{\hbar k}{m} \Im \left((e^{-ikx} + r e^{+ikx})(i e^{+ikx} - ir e^{-ikx}) \right) = (1 - r^2)|A_1|^2 \frac{\hbar k}{m} \\ J_2 &= |A_1|^2 \frac{\hbar k'}{m} \Im \left((t e^{-ikx})(it e^{+ikx}) \right) = t^2 |A_1|^2 \frac{\hbar k'}{m}. \end{aligned}$$

On observe que :

1. J_1 est aussi égal à $(|A_1|^2 - |B_1|^2)\hbar k/m$ ce qui fait clairement apparaître les courants incident et réfléchi, avec des signes opposés, mais une même vitesse $\hbar k/m$;
2. J_2 est bien simple puisque par hypothèse il n'y a qu'une onde sortante dans le domaine $\textcircled{2}$, mais implique la vitesse réduite $\hbar k'/m$.

3. Le courant est continu⁴ à l'interface, puisque $(1 - r^2)k = 4k^2k'/(k + k')^2 = t^2k'$.

Enfin, les deux courants étant proportionnels à $|A_1|^2$ et moyennant la remarque 1, on peut définir les coefficients de réflexion et de transmission *en courant* :

$$\mathcal{R} = \frac{|B_1|^2 k}{|A_1|^2 k} = r^2 \quad \text{et} \quad \mathcal{T} = \frac{|B_2|^2 k'}{|A_1|^2 k} = \frac{k'}{k} t^2.$$

On vérifie que, par construction, $\mathcal{R} + \mathcal{T} = 1$ alors que $r + t \neq 1$ (on a en fait $t = 1 + r$).

On pourrait bien sûr considérer l'état où, pour la même énergie, la particule incidente vient de la droite (onde incidente d'amplitude B_2 , avec cette fois $A_1 = 0$). Les deux états ainsi impliqués sont de façon évident linéairement indépendants (même s'ils ne sont pas visuellement orthogonaux). Cela confirme bien la dimension 2 de l'espace des solutions physiques. On observerait alors que le coefficient de transmission en amplitude est inchangé, tandis celui en réflexion est changé de signe (il devient négatif, cf. optique). En conséquence, les coefficients en courant sont les mêmes quel que soit le sens considéré.

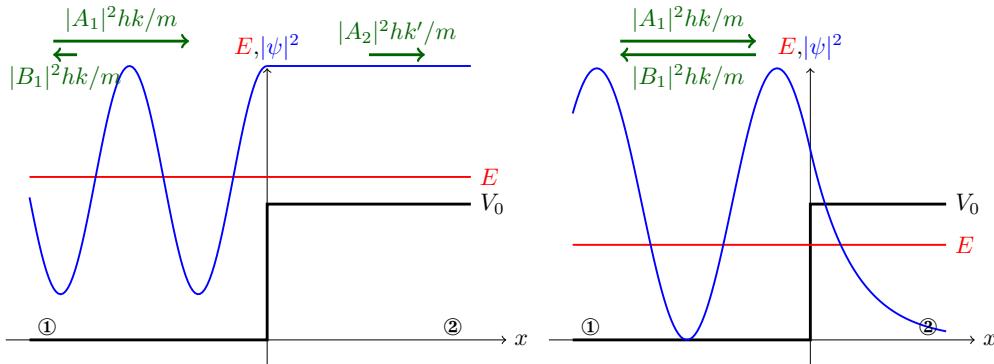


Fig. III.2 – Marche de potentiel, pour une onde incidente venant de la gauche. À gauche, cas $E > V_0$; à droite, cas $E < V_0$, les Flèches en vert représentent les sourants de probabilité

3.3 États de diffusion, cas $E < V_0$

Ce cas peut en partie être traité comme le précédent, si ce n'est que l'on doit maintenant remplacer $k' = \sqrt{2m(E - V_0)/\hbar^2}$ par le nombre imaginaire $i\kappa$ où $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$. Les solutions mathématiques s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} \textcircled{1} \quad x < 0: \quad \varphi_1(x) &= A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} \\ \textcircled{2} \quad x > 0: \quad \varphi_2(x) &= A_2 e^{-\kappa x} + B_2 e^{\kappa x}. \end{aligned}$$

Cette fois, le choix d'annuler B_2 n'est plus un choix arbitraire pour particulariser une situation physique : vu que le domaine ② s'étend jusqu'à l'infini, l'onde divergente doit être éliminée, car elle conduirait à des paquets d'ondes non normalisables. Ce sont donc les *conditions aux limites* qui imposent $B_2 = 0$ dans les solution physiques, ce qui fait que l'espace de ces solutions est comme annoncé, de dimension 1. Notons que l'onde $\varphi_2 = A_2 e^{-\kappa x}$ ne pose pas le même problème puisqu'elle n'existe sous cette forme que dans la région $x > 0$.

La suite du calcul se fait exactement comme précédemment jusqu'à l'obtention des *coefficients en amplitude* :

$$r = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa} \quad \text{et} \quad t = \frac{2k}{k + i\kappa}. \quad (\text{III.6})$$

4. C'est évident en raison de la continuité de φ et de φ' , mais cela résulte plus généralement de la conservation locale de la probabilité, qui pour un état stationnaire s'écrit $\operatorname{div} \mathbf{J} = 0$, soit à une dimension $dJ/dx = 0$.

Ce sont maintenant des nombres complexes, dont on note que r , étant le rapport de deux complexes conjugués, est de module 1 (mais on a toujours $t = 1 + r$). On observe donc que t étant non nul, l'*onde évanescante* $\varphi_2 = A_2 e^{-\kappa x}$ existe bel et bien, et représente une possibilité, pour la particule quantique, de pénétrer dans la région classiquement interdite, mais seulement sur faible profondeur. Sa portée $\delta \sim 1/2\kappa$ et son amplitude relative $t \propto 1/(k + i\kappa)$ étant d'autant plus faibles que le déficit énergétique $V - E_0$ est grand⁵.

Le calcul des courants est ainsi modifié :

$$\begin{aligned} J_1 &= |A_1|^2 \frac{\hbar k}{m} \Im m ((e^{-ikx} + r e^{+ikx})(i e^{+ikx} - ir e^{-ikx})) = (1 - |r|^2)|A_1|^2 \frac{\hbar k}{m} = 0 \\ J_2 &= |A_1|^2 \frac{\hbar k}{m} \Im m ((t^* e^{-\kappa x})(t e^{-\kappa x})) = 0 \end{aligned}$$

On constate donc que l'*onde évanescante*, si elle représente une densité de présence finie dans la barrière, n'est associée à aucun courant. Cela se traduit par un coefficient de transmission en courant $\mathcal{T} = 0$. Mathématiquement, cela correspond au fait que la phase de l'*onde évanescante* n'évolue pas avec x . Dans le domaine ①, on a $\mathcal{R} = |r|^2 = 1$, qui traduit le fait que l'*onde incidente* est totalement réfléchie, et les deux courants associés à A_1 et à B_1 se compensent exactement. Le domaine ① est donc le siège d'une onde stationnaire.

Ce résultat, s'il est frappant sur la plan de la mécanique est néanmoins le parallèle exact de la réflexion totale interne en optique, qui donne aussi lieu à une onde évanescante dans le milieu moins réfringent (voir appendice [KV](#)).

Il est par contre erroné de rapprocher ce comportement de celui observé dans le cadre de l'effet de peau sur un conducteur. En effet dans ce dernier cas, on a un vecteur d'*onde complexe* proportionnel à $\sqrt{i} = (1+i)/\sqrt{2}$, ce qui se traduit par une évolution de la phase avec la même portée que celle de l'amplitude, ce qui donne lie à un courant d'énergie, indispensable pour compenser les pertes par effet Joule dans le conducteur.

3.4 Étude dynamique dans le cas de la réflexion totale

Comme nous l'avons dit au chapitre II, la recherche des états stationnaires par la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire n'est souvent qu'un intermédiaire pour reconstituer ultérieurement la dynamique, en superposant des état d'énergies voisines mais différentes. C'est ce que nous allons faire pour étudier la réflexion totale d'un paquet d'*onde*, dans la situation physique analysée au paragraphe précédent.

cf. TD.

cf. [COHEN-TANNOUDJI et al.](#), § J_I

4 Puits de potentiel

4.1 Cadre général

Pour aller plus loin, et envisager des cas où il y a $n > 2$ domaines où le potentiel est constant, il faut retenir de ce qui précède :

- L'existence de deux solutions mathématiques linéairement indépendante de l'EDO à laquelle se réduit l'équation de Schrödinger stationnaire dans chaque zone.*
- La nécessaire condition de raccordement, qui dans le cas d'un potentiel borné se traduit par la continuité de la fonction d'*onde* et de sa dérivée, alors que dans modèles où le potentiel prend des valeurs infinies, seule la fonction d'*onde* est continue, et sa dérivée subit un saut.

5. Le module carré $|t|^2 = k^2/k^2 + \kappa^2 = E/V_0$ et la portée δ tendent toutes deux vers 0 lorsque $E/V \rightarrow 0$, situation que vous retrouverez das la cas du puits infini.

- Dans le cas d'un potentiel fini, les conditions de raccordement donnent $n - 1$ relations linéaires entre les coefficients des zones, et il reste donc a priori exactement deux degrés de liberté aux solutions mathématiques.
- Les états stationnaires ne peuvent exister que pour une énergie (strictement) supérieure au minimum du potentiel, toute zones confondues.*
- Les états stationnaires dont l'énergie est supérieure aux limites du potentiel à droite et à gauche $V_\infty = \text{Max}(\lim_{x \rightarrow -\infty} V(x), \lim_{x \rightarrow +\infty} V(x))$ ne sont soumis à aucune condition supplémentaire, car les fonctions d'onde correspondantes sont oscillantes dans les domaines non bornés ① et ②. Ils forment donc un spectre continu doublement dégénéré. Ces états sont appelés « état libres » ou « états de diffusion ».
- Les autres états stationnaires, pour être physiquement acceptables, sont soumis à une ou deux conditions aux limites supplémentaires :*
 - S'il n'y en a qu'une, on obtient un spectre continu non dégénéré.
 - S'il y a deux conditions distinctes, elles ne sont en général pas compatibles, sauf en certains points particuliers, et on obtient alors un spectre discret. C'est notamment le cas des puits de potentiel qui nous intéressent dans cette section.

Dans la liste ci-dessus, les éléments marqués part des * correspondent à des résultats qui sont aussi valables pour des puits de potentiels quelconques.

4.2 Notion de puits de potentiel

On a un « puits de potentiel » s'il existe une zone (ou plusieurs) où le potentiel $V(x)$ est inférieur à sa (ses) valeur(s) dans les zones extrêmes. Cette configuration permet en principe d'avoir des états liés, qui sont caractérisés par le fait que $\langle x \rangle$ est un nombre fini, et que $\langle p \rangle = 0$. Si nous prenons l'origine des énergies au fond du puits (valeur minimale de V), et que nous supposons que les deux zones extrêmes (où $|x| \rightarrow \infty$) ont le même potentiel $V_0 > 0$, il est envisageable de trouver des états stationnaires d'énergie $0 < E < V_0$, dont la zone classiquement autorisée est bornée de part et d'autre par des zones classiquement interdites, ce qui fait que de tels états ont une extension spatiale limitée. Cette situation impose toutefois d'avoir une onde purement évanescante (c'est à dire se comportant qualitativement comme $e^{-\kappa|x|}$) de chaque côté, ce qui ne sera possible que pour certaines valeurs particulières de E : c'est là l'origine de la quantification de l'énergie des états liés, qui résulte donc des conditions aux limites.

4.3 Puits de potentiel infini

Dans une modélisation simplifiée au maximum, on peut considérer la situation où la particule est strictement confinée sur la zone $x \in [0, L]$. Ce confinement est assuré en supposant que le potentiel V prend des valeurs infinies sur les zones $x < 0$ et $x > L$. Dans la zone $x \in [0, L]$, les règles générales du § 4.1 s'appliquent et la fonction d'onde φ de l'état stationnaire d'énergie E est donc de la forme $\varphi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}$, ou ici, plus commodément, $\varphi(x) = C \sin(kx) + D \cos(kx)$, avec $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$, et $C, D \in \mathbb{C}$.

Le raisonnement du § 3.1 ci-dessus conduisant à la continuité de la fonction d'onde est ici pris en défaut : un potentiel non-borné autorise une discontinuité de la dérivée première φ' de la fonction d'onde. Seule subsiste la condition de continuité de la fonction d'onde. Comme la particule ne peut pas pénétrer dans les zones de potentiel infini, le fonction d'onde y est nécessairement nulle. Par continuité, on aura donc les conditions aux limites $\varphi(0) = \varphi(L) = 0$.

Avec l'expression de φ introduite plus haut, ces conditions aux limites imposent $D = 0$ et $C \sin(kL) = 0$. Cela signifie que l'on n'aura de solution non-nulle que pour certaines valeurs de k telles que $kL = \ell \times \pi$ où $\ell \in \mathbb{Z}$, ou encore $k_n = n \times \pi/L$. Les solutions obtenues avec n et $-n$ sont clairement colinéaires et décrivent donc le même état quantique ; de plus la solution avec $n = 0$ est identiquement nulle, donc non physique.

On doit donc prendre $n > 0$. Il en résulte que l'on n'a d'état stationnaire que pour les énergie quantifiées $E_n = n^2 \hbar^2 \pi^2 / 2mL^2$ avec $n \in \mathbb{N}^*$. Du point de vue physique, cela correspond à un nombre n entier de demi-longueur d'onde (de de Broglie) dans la longueur L . Il s'agit donc d'une condition d'obtention d'une onde stationnaire, exactement comme pour un Fabry-Perot plan avec des miroirs parfaits ou comme pour une corde vibrante. L'entier n , qui est le nombre d'extrema locaux, est alors l'ordre d'interférence⁶. Un calcul élémentaire donne $C = \sqrt{2/L}$, indépendamment de n .

On constate que même l'état fondamental possède une énergie strictement positive, qui est une énergie cinétique, résultant du confinement. Cette énergie en $1/L^2$ est appelée « énergie de confinement ». On peut la voir aussi comme un conséquence de l'inégalité de Heisenberg : la particule étant confinée sur une longueurs L , on a⁷ $\Delta x \sim L$ et donc $p^2 = \Delta p^2 \geq \hbar^2/L^2$. Cette énergie de confinement, que l'on retrouve aussi dans un puits fini, joue un rôle important dans la physique des états liés. Notamment dans des nanostructures de semi-conducteurs, l'énergie de recombinaison électron-trou n'est pas égale au gap, mais augmentée de l'énergie de confinement, ce qui permet d'en contrôler la longueur d'onde d'émission en changeant leur taille (cf. figure III.3).

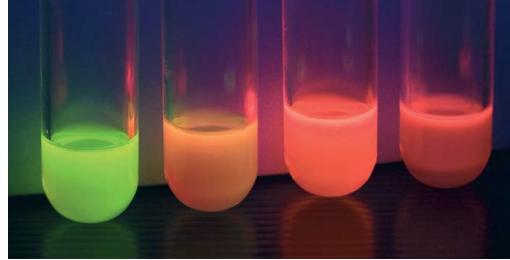


Fig. III.3 – Suspensions colloïdales de nano-cristaux de semi-conducteurs (alliages II-IV) de tailles différentes.

4.4 Puits de potentiel fini

Nous considérons ici le puits de potentiel ainsi défini :

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } |x| < L/2 \\ V_0 > 0 & \text{si } |x| > L/2 \end{cases} \quad \textcircled{2}, \quad \textcircled{1,3}.$$

et nous définissons le paramètre K_0 tel que $V_0 = \hbar^2 K_0^2 / 2m$. Nous avons ici choisi l'origine au centre du puits. Ainsi le potentiel est invariant pour l'opérateur parité Π ($V(x) = V(-x)$), ce qui permet de diagonaliser simultanément H et Π , c'est à dire de rechercher des états stationnaires qui sont soit pairs, soit impairs⁸.

Signalons en passant que cette propriété est générale : si on avait un état stationnaire ni pair ni impair, on pourrait toujours former les deux états $\psi_{\pm} = \psi \pm \Pi\psi$ tels que $\psi_{\pm}(x) = \psi(x) \pm \psi(-x)$, tous deux non nuls par hypothèse. En raison de la parité du potentiel (et de l'énergie cinétique) ils vérifient tous les deux l'équation de Schrödinger stationnaire pour la même énergie. Comme ils sont orthogonaux, ils sont a fortiori linéairement indépendants, ce qui contredit le résultats général selon lequel les états liés sont non-dégénérés.

Nous cherchons des états liés, c'est à dire des états stationnaires d'énergie $E < V_0$ et nous posons $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ et $V_0 - E = \hbar^2 \kappa^2 / 2m$. Nous aurons, dans la zone $\textcircled{2}$ $x \in [-L/2, L/2]$ une fonction $\varphi_2(x) = A \cos(kx)$ pour les états pairs et $\varphi_2(x) = A \sin(kx)$ pour les états impairs, à un signe arbitraire près. Dans les deux zones classiquement interdites, pour avoir des ondes purement évanescentes, on aura $\varphi_{1,3}(x) = B e^{-\kappa|x|}$ pour les états pairs et $\varphi_{1,3}(x) = \text{sign}(x) B e^{-\kappa|x|}$ pour les états impairs.

Les conditions de raccordement sont alors :

$$\begin{array}{lll} x_1 = -L/2 & \varphi_1(x_1) = \varphi_2(x_1) , & \varphi'_1(x_1) = \varphi'_2(x_1) , \\ x_2 = +L/2 & \varphi_2(x_2) = \varphi_3(x_2) , & \varphi'_2(x_2) = \varphi'_3(x_2) , \end{array}$$

6. Bien noter que cette analogie n'est en fait que formelle, en termes de longueur d'onde, mais que l'interprétation physique en est radicalement différente.

7. Un calcul sans intérêt, avec une triple intégration par parties, donne $\Delta x = L \sqrt{\frac{1}{12} - \frac{1}{2n^2 \pi^2}}$.

8. Noter que si φ est pair ou impair il en est de même de sa dérivée seconde φ'' .

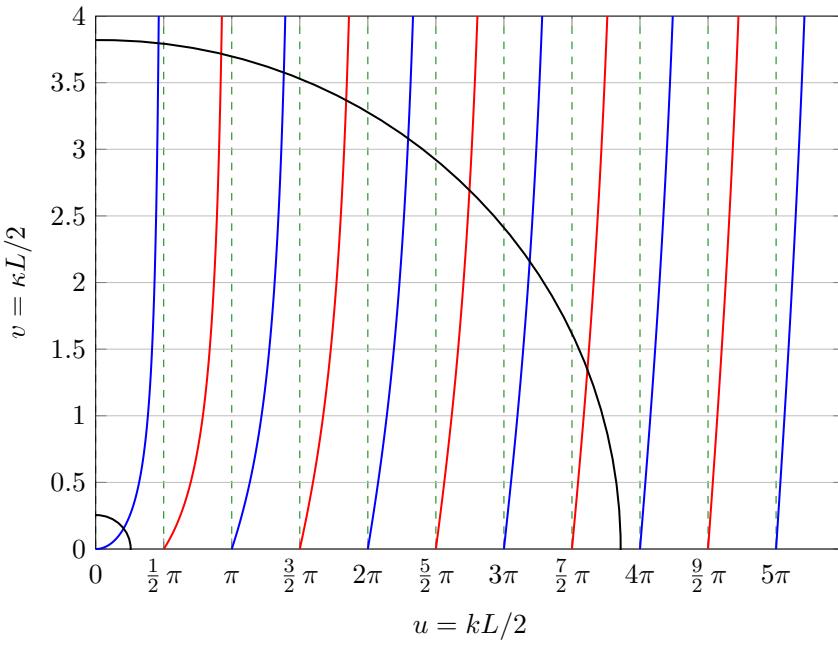


Fig. III.4 – Solution graphique pour le puits fini symétrique. En bleu la fonction $u \tan(u)$ pour les états pairs, et en rouge la fonction $-u \cotan(u)$ pour les états impairs. En pointillés verts les asymptotes verticales des deux fonctions. En noir, deux cercles correspondant à des valeurs de $W = 0.8$ et $W = 12$.

On constate aisément que, en raison de la parité ou imparité des fonctions d'onde, les équation de raccordement en $-L/2$ et $+L/2$ sont identiques, et il vient :

$$\text{Pairs : } \begin{cases} A \cos(kL/2) = Be^{-\kappa L/2} \\ -kA \sin(kL/2) = -\kappa Be^{\kappa L/2} \end{cases} \quad \text{Impairs : } \begin{cases} A \sin(kL/2) = Be^{-\kappa L/2} \\ kA \cos(kL/2) = -\kappa Be^{\kappa L/2} \end{cases}$$

Dans les deux cas, on obtient deux équations qui ne fixent que le rapport B/A et qui ne sont compatibles, soit : que si l'on impose la continuité de la dérivée logarithmique⁹, φ'/φ , d'où :

$$\text{États pairs : } k \tan(kL/2) = \kappa \quad \text{États impairs : } -k \cotan(kL/2) = \kappa .$$

Ces équations transcendantes ne peuvent être résolues exactement en termes de fonctions élémentaires. Il est toutefois possible de les résoudre de façon graphique. Pour cela, multiplions les deux équations par $L/2$, ce qui fait apparaître les paramètres sans dimension $u = kL/2$ et $v = \kappa L/2$. Ces deux paramètres ne sont pas indépendants car on a $V_0 = E + (V_0 - E)$ soit $K^2 = k^2 + \kappa^2$ et donc $v = \sqrt{W^2 - u^2}$ où l'on a posé $W = KL/2$. Les deux équations sont donc¹⁰ :

$$\text{Pairs : } u \tan(u) = \sqrt{W^2 - u^2} \quad \text{Impairs : } -u \cotan(u) = \sqrt{W^2 - u^2} , \quad (\text{III.7})$$

et la résolution graphique se fera donc en cherchant l'intersection du graphe du membre de gauche avec celui du membre de droite, qui est un quart de cercle de centre $(0, 0)$ et de rayon W (cf. figure III.4).

On peut déduire de cette figure un certain nombre d'informations intéressantes :

9. Il suffit de former, pour chaque parité, le rapport des deux équations. Si l'on préfère, observer que ces deux équations forment un système linéaire homogène d'équations d'inconnues A et B , qui n'a de solution non nulle que si le wronskien $\begin{vmatrix} \varphi_2(L/2) & \varphi_3(L/2) \\ \varphi'_2(L/2) & \varphi'_3(L/2) \end{vmatrix}$ s'annule.

10. Dans COHEN-TANNOUDJI et al., § H1.2.c.α et dans ASLANGUL, § 15.3.1, en utilisant l'identité $\tan^2(x) = (\cos x)^{-2} - 1$, on transforme ces équations pour obtenir $|\cos(ka/2)| = k/K$ et $\tan(ka/2) > 0$ pour les états pairs, ou $|\sin(ka/2)| = k/K$ et $\tan(ka/2) < 0$ pour les états impairs. On peut estimer qu'il est plus simple de rechercher l'intersection d'une droite et d'une sinusoïde, mais l'interprétation n'est pas plus simple...

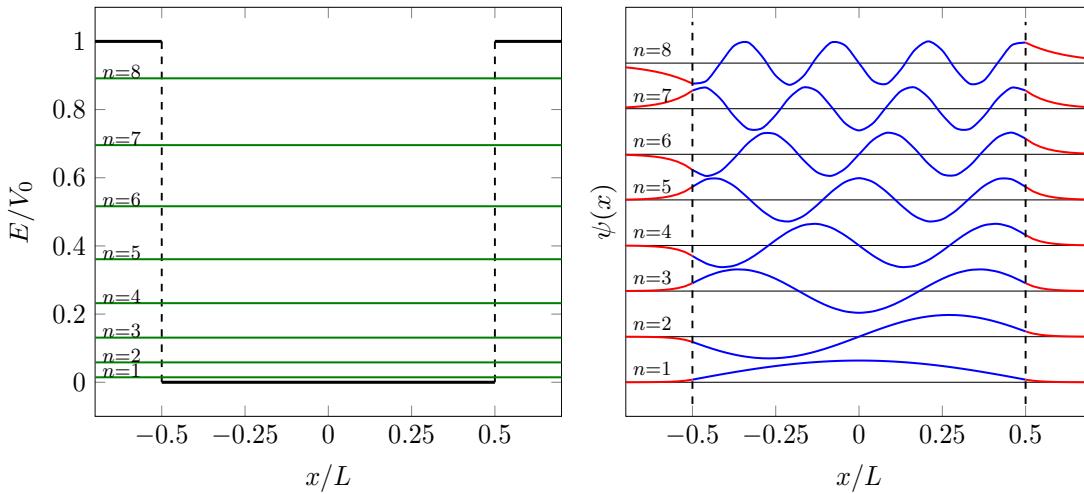


Fig. III.5 – États stationnaires du puits fini pour $W = 12$, possédant 8 états liés. A gauche, on a tracé le potentiel et les énergies, dont on note le caractère non équidistant. A droite, le tracé des fonctions d'onde (avec pour chacune un décalage vertical proportionnel à n), où l'on voit graduellement croître l'importance de l'onde évanescante lorsque l'énergie augmente.

1. Il existe bien un jeu de valeurs discrètes de u et donc de E . L'ensemble des solutions pour chaque valeur autorisée est de dimension 1 (pas de dégénérescence, puisque qu'on un seul rapport B/A pour un k donné).
2. Pour les valeurs autorisées, on peut rendre les fonctions d'onde réelles.
3. Les modes liés sont alternativement pairs et impairs lorsqu'on augmente u c'est dire l'énergie E (noter que les modes pairs un n impair et inversement).
4. L'état fondamental est un état pair, dépourvu de nœuds (énergie cinétique minimale). Même si L ou V_0 sont très petits, cet état existe toujours.
5. Le nombre N de modes liés est lié à W par la formule $N = \mathbb{E}(\frac{2}{\pi} W) + 1$ où \mathbb{E} désigne la partie entière.
6. Pour les modes d'ordre le plus faible (c'est à dire tels que $u \ll W$ et $n \ll N$) les valeurs de u_n sont quasiment sur l'asymptote, ce qui correspond à $u_n \approx n \times \pi/2$ (pour n entier petit devant N), soit $k_n \approx n \times \pi/L$ et on retrouve donc dans cette limite les valeurs de u_n et de E_n des états du puits infini. Plus précisément :
 - Les valeurs de u_n sont légèrement inférieures à celles u_n^∞ du puits infini. Cela tient à ce que les modes réels ont une extension effective L^* légèrement plus grande que L en raison de leur pénétration dans la zone classiquement interdite.
 - On peut, pour ces états, assimiler le cercle à sa tangente $v = W$, et approcher les fonctions de u dans (III.7) au voisinages de leurs pôles par $u/(n\pi/2 - u)$, ce qui conduit à une approximation $u_n \approx u_n^\infty \times (1 - 1/W)$.
 - On constate, la limite $W \rightarrow \infty$, que l'épaisseur $\kappa^{-1} \propto v^{-1}$ de l'épaisseur de l'onde de évanescante tend vers zéro, et que la valeur relative de l'onde aux point $x = \pm L/2$ tend vers zéro, ce qui valide *a posteriori* les conditions aux limites utilisées plus haut pour le puits de potentiel infini.

4.5 Puits de potentiel quelconque

La plupart des propriétés que nous avons observées dans le cas du puits fini se retrouvent pour le puits de potentiel *non-constant* le plus général :

11. Potentiel défini par $V(x) = -\lambda(\lambda+1)/\cosh^2(x)$, dont les énergies propres sont, pour λ entier, de la forme $E_n = -n^2/2$ où $n = \{1, 2, \dots, \lambda\}$.

Page Wikipedia :https://en.wikipedia.org/wiki/Pöschl-Teller_potential

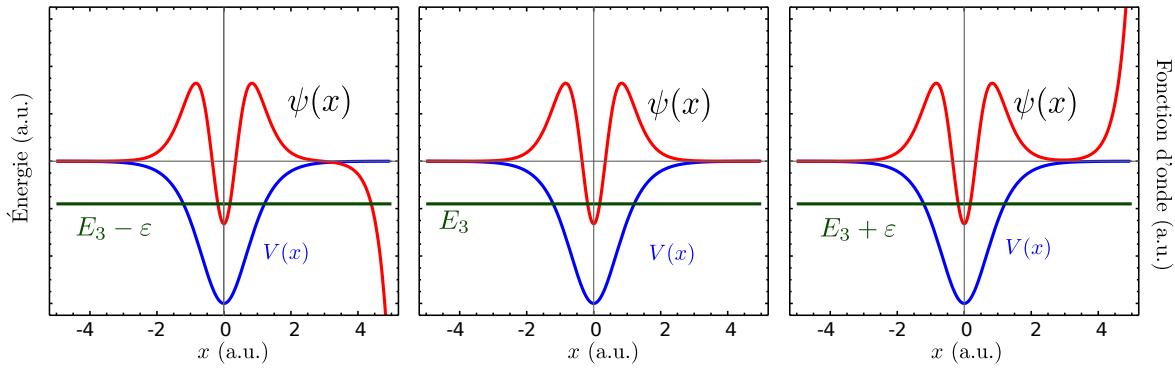


Fig. III.6 – Condition de quantification pour le potentiel de Pöschl–Teller¹¹, montrant la divergence exponentielle de la fonction d’onde pour une énergie ε légèrement inférieure (à gauche) ou légèrement supérieure (à droite) de $\varepsilon = 10^{-4}$ à l’énergie $E_3 = -9/2$ de l’état $n = 3$ représenté au centre.

- Si le potentiel n’a pas de maximum local, Les états liés ont une l’énergie comprise entre le minimum du potentiel V_{\min} et sa valeur asymptotique V_∞ pour $|x| \rightarrow \infty$.
- La zone classiquement autorisée est délimitées par les deux points où l’énergie cinétique $E - V(x)$ s’annule, appelés « points de retournement », ou plutôt, en français, « points de rebroussement ».
- Les fonctions propres sont oscillantes entre les points de rebroussement, et sont évanescentes (c’est-à-dire varient qualitativement comme une exponentielle réelle croissante ou décroissante, dans la zone classiquement interdite. L’oscillation dans la zone classiquement permise peut être vue comme résultant de interférence entre deux ondes progressives contrapropageantes qui sont réfléchies aux points de rebroussement.
- L’ensemble des solutions *mathématiques* est *a priori* de dimension 2 pour chaque valeur de $E \in [V_{\min}, V_\infty]$.
- La quantification résulte des conditions aux limites : l’imposition d’une onde évanescente d’un coté du puits fixe la phase de l’oscillation et ramène à 1 la dimension de l’espace des solutions. En général, après propagation à travers le puits de potentiel, la phase obtenue ne permet pas de se connecter à une onde purement évanescente de l’autre coté. Ce comportement est illustré sur la figure III.6 (pour un potentiel dont les solutions sont connues) en imposant la dérivée logarithmique au point de retournement gauche et en observant sa valeur à droite. Ainsi l’ensemble des solutions physiquement acceptables est-il généralement vide (si on exclut la fonction nulle) , sauf dans des cas particuliers discrets qui apparaissent successivement lorsque le nombre d’oscillations entre les deux point de retournement augmente de 1/2 (à la profondeurs de l’onde évanescente près).
- L’ensemble des solutions de l’équation de Schrödinger stationnaire est, pour chaque valeur autorisée, de dimension 1 (pas de dégénérescence)¹². Il en résulte que l’on peut choisir des fonction d’onde réelles. En effet, si φ vérifie l’équation de Schrödinger stationnaire et n’est pas réelle, alors sa conjuguée φ^* aussi, ainsi que les deux fonctions réelles $\varphi_r = (\varphi + \varphi^*)/2$ et $\varphi_i = (\varphi - \varphi^*)/2i$. En aucun cas ces deux fonctions ne peuvent être nulles en même temps, car on aurait $\varphi = 0$. On peut alors prendre l’une ou l’autre de ces fonctions (elles sont proportionnelles).
- Si le potentiel est pair, le hamiltonien aussi, et on peut diagonaliser simultanément H et Π , c’est à dire chercher séparément les fonctions d’onde propres paires et

12. Même si elle est naturelle compte tenu du décompte du nombre de degrés de libertés, cette propriété peut être démontrée de façon plus ferme en utilisant le théorème du wronskien et les conditions aux limites, cf. **MESSIAH**, § III.8 et **ASLANGUL**, II.15.1

impaires (dont les énergies sont alternées). L'état fondamental sera toujours un état pair. En effet un état impair qui possède forcément un zéro au centre, et présente donc davantage d'oscillations. L'état pair, avec un seul maximum, est donc celui dont l'énergie cinétique est la plus faible et est donc le plus profondément lié.

- Nous ne l'avons pas signalé pour le puits carré fini, mais la propriété suivante est tout à fait générale : si on classe les énergies propres en sens croissant et que leur attribue un numéro n entier, en partant de $n = 1$ pour l'état fondamental, alors :
 - L'état φ_n possède n extrema et $n - 1$ zéros, avec un unique extremum entre deux zéros, et inversement.
 - Soient $\{z_1^{(n)}, \dots, z_{n-1}^{(n)}\}$ l'ensemble ordonné de $n - 1$ zéros de φ_n ; si l'état lié φ_{n+1} existe, alors il possède un zéro dans chacun des intervalles $]z_p^{(n)}, z_{p+1}^{(n)}[$, ainsi que deux autres zéros, l'un inférieur à $z_p^{(n)}$ et l'autre supérieur à $z_{n-1}^{(n)}$ (On dit que les zéros sont alternés). Il existe aussi une propriété similaire pour les extrema.
- Tout puits de potentiel, *s'il est purement attractif*, possède au moins un état lié.

La plupart de ces propriétés peuvent être démontrées en étudiant les propriétés du wronskien¹³ et des dérivées logarithmiques. Cela sort cependant du cadre de ce cours.

Il existe toutefois des situations plus complexes, dans lesquelles il existe plus d'une zone classiquement autorisée, et plus de deux points de rebroussement. On doit alors considérer « l'effet tunnel » qui peut coupler les états liés de deux régions autorisées voisines mais non-adjacentes et qui résulte des ondes évanescentes dans la région classiquement interdite qui les sépare. C'est ce que nous allons étudier la section suivante.

5 Effet tunnel

5.1 Probabilité de franchissement

Pour mettre en évidence l'effet tunnel, on considère un problème de potentiel « carré » à trois zones, où les zones ① et ③ ont (pour simplifier) le même potentiel, choisi comme origine des énergies. La zone centrale ②, où le potentiel est $V_0 = \hbar^2 K^2 / 2m > 0$, est délimitée par les valeurs $x_1 = 0$ et $x_2 = a > 0$ et constitue la « barrière de potentiel ». Les états stationnaires d'énergie $E > V_0$ sont des états de diffusion, qui présentent des résonances de transmission liées aux réflexions sur les flancs de la barrière de potentiel (comme pour un interféromètre de Fabry–Perot) mais nous ne les étudierons pas ici.

Notons dès maintenant que la prétendue analogie avec l'effet de peau dans conducteur est *fausse* (pour plusieurs raisons relatives à la structure de l'onde). L'analogie électromagnétique correcte est avec la « réflexion totale interne frustrée » qui est présentée dans l'appendice [K_V](#).

5.1 a) Équations de raccordement

Nous nous concentrerons sur les états d'énergie $E \in]0, V_0[$. Dans les zones ① et ③ on a des solutions oscillantes de vecteur d'onde $k = \sqrt{2mE}/\hbar$, et dans la barrière des exponentielles réelles de paramètre $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. Contrairement au cas de la marche de potentiel du § 3.3, il n'y a plus de raison d'éliminer l'onde exponentiellement croissante, et on doit donc garder dans la zone ② la forme générale $\varphi_2(x) = A_2 e^{-\kappa x} + B_2 e^{\kappa x}$.

En prenant l'origine des ondes de la zone ③ sur la seconde interface, on peut écrire les 4 relations de continuité :

$$\begin{aligned} A_1 + B_1 &= A_2 + B_2 & A_2 e^{-\kappa a} + B_2 e^{\kappa a} &= A_3 + B_3, \\ ik(A_1 - B_1) &= -\kappa(A_2 - B_2) & -\kappa(A_2 e^{-\kappa a} - B_2 e^{\kappa a}) &= ik(A_3 - B_3). \end{aligned}$$

13. Le wronskien de deux fonctions $W(\varphi_1, \varphi_2)$ est le déterminant $\begin{vmatrix} \varphi_1 & \varphi_2 \\ \varphi'_1 & \varphi'_2 \end{vmatrix}$. Si φ_1 et φ_2 représentent des états stationnaires d'énergies respectives E_1 et E_2 , on a $W'(\varphi_1, \varphi_2) = (E_1 - E_2) W(\varphi_1, \varphi_2) \times 2m/\hbar^2$.

Ce que nous cherchons à résoudre est le cas de la diffusion d'une onde entrante $A_1 e^{ikx}$. Nous pouvons alors imposer $B_3 = 0$, et introduire les coefficients de réflexion $r_B = B_1/A_1$ et de transmission $t_B = A_3/A_1$. On peut alors tout diviser par A_1 en faisant apparaître

$$a_2 = A_2/A_1 \quad \text{et} \quad b_2 = B_2/A_1 . \quad (\text{III.8})$$

En introduisant en outre les abréviations $\eta = e^{\kappa a}$ et $q = -ik/\kappa$, ces équations prennent la forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ q & -q \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ r_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_2 \\ b_2 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{bmatrix} \eta^{-1} & \eta \\ \eta^{-1} & -\eta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_2 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t_B \\ q t_B \end{bmatrix} .$$

Nous pouvons éliminer (a_2, b_2) en les exprimant de deux façons en termes de r_B et t_B :

$$\begin{bmatrix} a_2 \\ b_2 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1+q & 1-q \\ 1-q & 1+q \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ r_B \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \eta & \eta \\ \eta^{-1} & -\eta^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t_B \\ q t_B \end{bmatrix} , \quad (\text{III.9})$$

$$\text{d'où} \quad \begin{cases} (1+q) + (1-q)r_B = \eta(1+q)t_B \\ (1-q) + (1+q)r_B = \eta^{-1}(1-q)t_B \end{cases} \implies \begin{cases} r_B + r^* \eta t_B = r^* \\ r_B + r\eta^{-1}t_B = r \end{cases} ,$$

où l'on a reconnu le coefficient de réflexion en amplitude de la marche $r = (q-1)/(q+1)$ établi plus haut (cf. (III.6)) et son conjugué $r^* = 1/r = (q+1)/(q-1)$. Si on résout enfin en t_B et r_B , on obtient :

$$t_B = \frac{r - r^*}{r\eta^{-1} - r^*\eta} \quad \text{et} \quad r_B = \frac{\eta^{-1} - \eta}{r\eta^{-1} - r^*\eta} .$$

Ces expressions relativement simples sont satisfaisantes, notamment parce que :

- si $a \rightarrow 0$, on a $\eta \rightarrow 1$ et donc $t_B \rightarrow 1$ et $r_B \rightarrow 0$, comme on attend en l'absence de barrière. ;
- à l'opposé, si V_0 ou a deviennent très grands, $\eta \rightarrow +\infty$, et donc t_B tend vers zéro, et $r_B \sim 1/r^* = r$, ce qui correspond à la marche simple comme si l'onde évanescante ne sondait pas l'épaisseur de la barrière.

En outre, en utilisant $|r|^2 = 1$, on vérifie :

$$|r_B|^2 + |t_B|^2 = \frac{|(r - r^*)|^2 + |\eta^{-1} - \eta|^2}{(r\eta^{-1} - r^*\eta)(r^*\eta^{-1} - r\eta)} = \frac{(2 - r^2 - r^{*2}) + (\eta^2 + \eta^{-2} - 2)}{\eta^{-2} + \eta^2 - r^2 - r^{*2}} = 1 ,$$

ce qui comme nous allons le montrer, exprime la conservation du courant (compte tenu ce de k est le même dans les zones ① et ③).

La situation qui nous intéresse est ici la situation intermédiaire dans laquelle $|t_B|$, bien que petit, n'est pas totalement négligeable. Le courant de probabilité qui résulte de la transmission « sous » la barrière de potentiel, lorsqu'on le calcule dans la zone ③, est évidemment $|A_3|\hbar k/m$. Le coefficient de transmission $\mathcal{T} = |A_3|^2/|A_1|^2 = |t_B|^2$, qui représente la probabilité de passage, s'écrit (en utilisant $r = ((k^2 - \kappa^2) - i(2k\kappa))/K^2$) :

$$\begin{aligned} \mathcal{T} &= \left| \frac{2i \Im(r)}{2\Re(r)\sinh(\kappa a) + 2i\Im(r)\cosh(\kappa a)} \right|^2 = \frac{\Im(r)^2}{\Re(r)^2 \sinh(\kappa a)^2 + \Im(r)^2 (1 + \sinh(\kappa a)^2)} \\ &= \frac{1}{1 + \left(1 + \frac{\Re(r)^2}{\Im(r)^2}\right) \sinh(\kappa a)^2} = \frac{1}{1 + \frac{K^4}{4k^2\kappa^2} \sinh(\kappa a)^2} . \end{aligned}$$

Dans la limite, souvent réalisée, dite de « barrière épaisse », où κa est assez grand, le « $\sinh(\kappa a) \approx e^{\kappa a}/2$ » domine les autres termes et on peut approcher \mathcal{T} par :

$$\mathcal{T} \approx \frac{16k^2\kappa^2}{K^4} \exp(-2\kappa a) . \quad (\text{III.10})$$

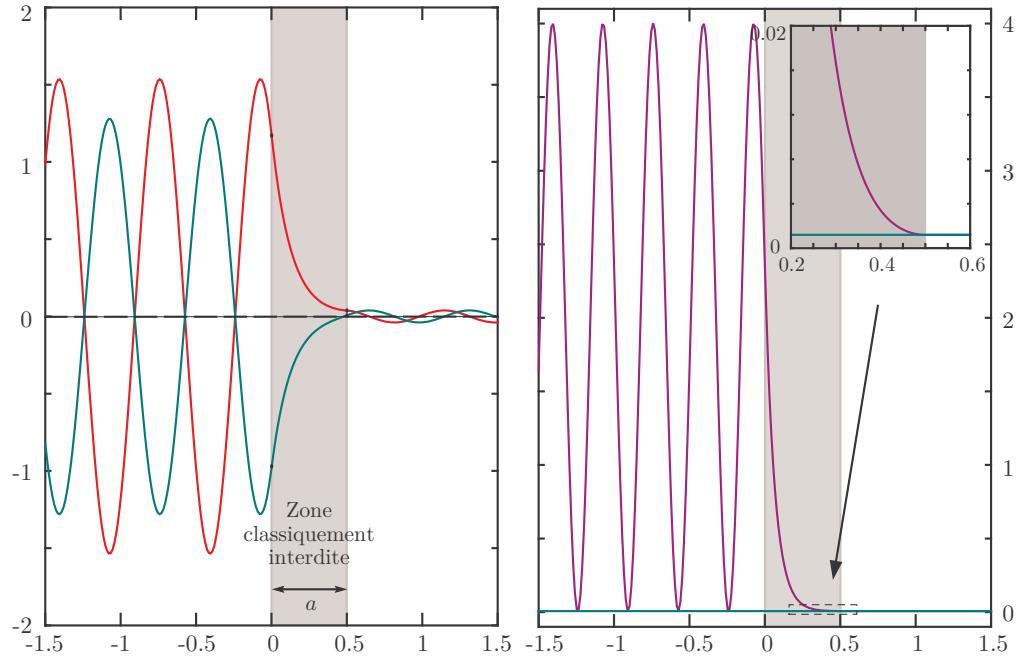


Fig. III.7 – Effet tunnel. À gauche : partie réelle (rouge) et partie imaginaire (vert) de la fonction d'onde. On observe que ces courbes sont presque en opposition de phase, ce qui montre que l'onde est quasiment une onde stationnaire. À droite : densité de probabilité (magenta) et courant de probabilité (en vert) divisé par $\hbar/k/m$. On vérifie aisément la continuité des fonctions d'onde aux deux interfaces (pas de points anguleux) et le caractère constant du courant. Dans l'encart qui présente une vue agrandie du petit rectangle pointillé, on observe que la densité de probabilité présente une tangente horizontale et coïncide avec le courant normalisé à partir de $x \geq a$. Paramètres choisis pour avoir $ka \sim 9$, $\kappa a \sim 4$, et $T \sim 1,5 \times 10^{-3}$.

Cette expression possède une interprétation relativement simple : l'amplitude de probabilité de l'onde évanescence d'un bord de la barrière à l'autre est en $e^{-\kappa a}$ et donc la probabilité associée est en $e^{-2\kappa a}$. Plus précisément, si on imagine la transmission en $x = 0$ qui donne une onde évanescante avec un coefficient de transmission *en amplitude* t_0 établi au § 3.3 (équation (III.6)), la propagation exponentielle de cette onde $x = 0$ à $x = a$ et sa transmission en $x = a$ avec le coefficient de transmission *en amplitude* aisément établi $t_a = 2i\kappa/(i\kappa + k)$, on obtient :

$$\mathcal{T} \approx |t_a e^{-\kappa a} t_0|^2 = \left| \frac{2i\kappa}{i\kappa + k} e^{-\kappa a} \frac{2k}{k + i\kappa} \right|^2 = \frac{16k^2\kappa^2}{K^4} e^{-2\kappa a}.$$

Ordres de grandeur La longueur caractéristique de décroissance de l'onde évanescante pour un métal est en général donnée par son potentiel d'extraction, souvent noté Φ et qui est de l'ordre de quelques eV (variable selon la force de la liaison). Avec $\Phi = 1$ eV, on obtient la longueur $d_T = 1/(2\kappa) = (\hbar^2/8m\Phi)^{1/2} \approx 0,1$ nm.

5.1 b) Courant : rôle de l'onde anti-évanescante

Toutefois cette interprétation semble suggérer que l'onde croissante ne joue aucun rôle, ce qui n'est pas vrai. On peut s'en douter en se souvenant que l'onde évanescante prise isolément ne contient aucun courant de probabilité. Évaluons donc le courant J_2 dans la barrière :

$$\begin{aligned} J_2(x) &= \frac{\hbar}{m} \Im \left(\varphi_2^*(x) \nabla \varphi_2(x) \right) = \frac{\hbar\kappa}{m} \Im \left((A_2^* e^{-\kappa x} + B_2^* e^{\kappa x})(-A_2 e^{-\kappa x} + B_2 e^{\kappa x}) \right) \\ &= \frac{\hbar\kappa}{m} \Im \left((A_2^* e^{-\kappa x})(B_2 e^{\kappa x}) - (B_2^* e^{\kappa x})(A_2 e^{-\kappa x}) \right) = \frac{2\hbar\kappa}{m} |A_1|^2 \Im \left(a_2^* b_2 \right) \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

où l'on a éliminé les deux termes *réels* en $|A_2|^2$ et $|B_2|^2$, qui sont précisément associés à l'absence de courant dans une onde purement évanescante. Les termes restants ont la propriété remarquable de faire disparaître la dépendance en x , ce qui est requis puisque ce courant doit être uniforme. Enfin ils sont complexes conjugués l'un de l'autre, ce qui permet d'écrire le dernière égalité, en factorisant en outre $|A_1|^2$ (cf. (III.8)).

Pour aller plus loin, il faut revenir aux équations (III.9) pour déterminer les coefficients a_2 et b_2 dans la barrière. On obtient ainsi $a_2 = \eta(1+q)t_B/2$ et $b_2 = \eta^{-1}(1-q)t_B/2$. Il vient alors, en utilisant le fait que q est imaginaire et donc $(1+q^*) = (1-q)$:

$$\begin{aligned} J_2(x) &= \frac{2\hbar\kappa}{m} |A_1|^2 \frac{1}{4} \Im(\eta(1+q^*)t_B^* \times \eta^{-1}(1-q)t_B) \\ &= \frac{\hbar\kappa}{2m} |t_B|^2 |A_1|^2 \Im((1-q)^2) = \frac{\hbar\kappa}{2m} |t_B|^2 |A_1|^2 \Im(-2q) = \frac{\hbar k}{m} |t_B|^2 |A_1|^2 \end{aligned}$$

qui est exactement le résultat attendu avec $\mathcal{T} = |t_B|^2$. Il apparaît ainsi que c'est le terme croisé entre les deux ondes évanescante et anti-évanescante qui a toutes les caractéristiques pour assurer le courant de probabilité : indépendance vis à vis de x et déphasage en a_2 et b_2 permettant que, dans (III.11), $\Im(a_2^* b_2)$ soit non nul.

On peut même aller plus loin en utilisant les expressions ci-dessus pour écrire :

$$\varphi_2(x) \propto a_2 e^{-\kappa x} + b_2 e^{\kappa x} \propto e^{-\kappa(x-a)} + \frac{1-q}{1+q} e^{\kappa(x-a)} = e^{-\kappa(x-a)} - r e^{\kappa(x-a)}.$$

L'onde anti-évanescante, qui est nécessaire pour assurer un courant de probabilité, peut donc être interprétée comme *une onde évanescante réfléchie* sur l'interface en $x = a$. Le coefficient $-r = (i\kappa - k)/(i\kappa + k)$ est le coefficient (de Fresnel) correspondant. C'est un nombre complexe de module 1, ce qui a deux conséquences essentielles :

- En $x = a$, l'onde évanescante et l'onde évanescante réfléchie ont le même module.
- Elles sont déphasées de $\Phi = \arg(-r) = 2 \arctan(-\kappa/k)$, résultant en $\Im(a_2^* b_2) \neq 0$.

5.1 c) Généralisation

On peut utiliser la forme exponentielle plus simple pour étendre le domaine de validité des formules précédentes au cas où le potentiel de la barrière n'est pas uniforme. On obtient ainsi un ordre de grandeur raisonnable du terme exponentiel dans la transmission tunnel (le préfacteur étant plus délicat à évaluer).

Limite de la barrière épaisse

Si la largeur a de la zone classiquement interdite (c'est-à-dire la largeur de la barrière à franchir) est très grande devant l'ordre de grandeur de κ^{-1} , on peut utiliser la limite exponentielle, c'est à dire la formule (III.10). On admet que la barrière peut être décomposée « micro-barrière », c'est à en tranches de largeur δx_i suffisamment petite pour que $V(x)$ soit « à peu près constant » sur la largeur δx_i , et *en même temps* suffisamment grandes être dans le domaine de la barrière épaisse. On postule enfin que la transmission totale est le produit des transmissions successives des micro-barrières, et on obtient (en omittant le préfacteur qui varie bien moins vite que l'exponentielle) :

$$\mathcal{T} \approx \prod_i e^{-2\kappa_i \delta x_i} = \exp\left(-2 \sum_i \kappa_i \delta x_i\right) \approx \exp\left(-2 \int_0^a \kappa(x) dx\right) \quad \text{où} \quad \kappa(x) = \sqrt{\frac{2m(V(x)-E)}{\hbar^2}}.$$

Cette approche a un côté paradoxal, et les hypothèses sont un peu étranges car elles dont des hypothèses un peu contradictoires sur l'épaisseur des tranches, et elle ignore totalement le rôle de l'onde réfléchie sur chaque marche entre deux micro-barrières adjacentes...

Limite semi-classique : approximation WKB

La limite semi-classique et celle où le potentiel varie lentement à l'échelle de la longueur d'onde de de Broglie, ou ici de κ^{-1} qui en tient lieu (soit $\kappa'/\kappa^2 \ll 1$). dans ce régime, la fonction d'onde peut être approchée par une exponentielle dont l'argument est l'action divisée par \hbar (cf. Appendice Lv), aussi bien dans la zone classiquement autorisée que dans la zone classiquement interdite (mais loin des points de rebroussement où κ'/κ^2 diverge).

Ici il s'agit bien sûr d'une action généralisée au cas où elle est imaginaire :

$$\mathcal{S} = \int^x p(x) dx = i \int \hbar \kappa(x) dx .$$

Cette méthode conduit à exactement la même expression que ci-dessus mais lui fournit un fondement plus ferme, tout en précisant la limite de validité de l'approximation faite. Elle peut aussi fournir dans une analyse relativement délicate, la valeur à donner à la constante en préfacteur devant l'exponentielle.

5.2 Exemples d'applications

Les situations dans lesquelles l'effet tunnel joue un rôle important sont très nombreuses. Nous étudions ci-dessous les applications importantes : à la théorie de Gamow de la radioactivité α (au § 5.2 a), au microscope à effet tunnel (STM) (au § 5.2 b), et au couplage de deux puits de potentiels (au § 5.2 c).

On doit aussi mentionner l'extension aux systèmes de $N > 2$ puits de potentiel, qui s'applique aux molécules et à la théorie des bandes dans les solides (effet tunnels successifs entre puits atomiques adjacents). Dans le domaines des applications technologiques, on peut citer outre le STM, les diodes laser à cascade quantique (QCL) dont le principe est illustré sur la figure III.8, les jonctions Josephson dans les supraconducteurs, etc.

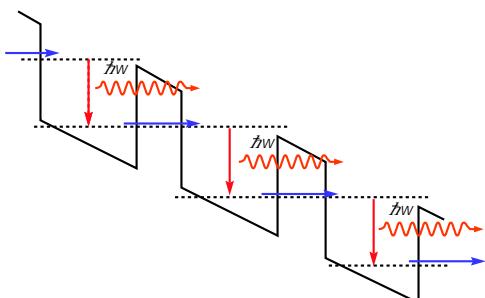


Fig. III.8 – Version simplifiée du principe de la diode à cascade quantique (QCL). Le trait noir continu présente le potentiel effectif vu par les électrons de conduction dans un multipuits quantique de semi-conducteur, polarisé en champ électrique. L'électron transite entre deux niveaux (quasi-)discrets des puits quantique (traits pointillés noir et flèches descendantes rouges) en émettant un photon. Grâce au champ électrique, le niveau fondamental d'un puits est résonnant avec le niveau excité du puits suivant, et peut y accéder par effet tunnel (flèche horizontale bleue).

5.2 a) Théorie de Gamow de la radioactivité alpha

La loi de GEIGER et NUTTALL relative au temps de vie des noyaux lourds qui se désintègrent par émission α , porte le nom des auteurs qui l'ont publiée en 1911 dans un article fameux [42]. Il s'agissait alors d'une loi phénoménologique qui a été interprétée en 1928, dans le cadre quantique, par G. GAMOW [43].

Dans le modèle de Gamow, on suppose que la particule α qui est émise par le noyau radioactif est préformée dans le noyau. Tant qu'elle est au contact de celui-ci, elle subit l'interaction forte qui la confine étroitement. Si elle s'en éloigne un peu, l'interaction forte s'évanouit, et la particule α est soumise au potentiel colombien répulsif du noyau fils, qui est très élevé car la distance de transition est de l'ordre de quelques dizaines de femtomètres. Ce potentiel, qui a la forme qualitative de la courbe en tirets bleus sur la figure III.10 sera modélisé par celui de la courbe rouge. Il n'est guère nécessaire de connaître le détail du mouvement dans le puits (mal connu en 1928) de l'interaction forte, car pour le calcul de la transition tunnel, seule compte l'énergie, qui est mesurée de l'extérieur, et l'ordre de grandeur du rayon du noyau $r_0 \sim$ quelques fm.

[42] H. GEIGER & J. NUTTALL ; « The ranges of the α particles from various radioactive substances and a relation between range and period of transformation » ; *Phi. Mag.* **22**, p. 613–621 (1911).

[43] G. GAMOW ; « Zur Quantentheorie des Atomkernes » ; *Z. Physik* **51**, p. 204–212 (1928).

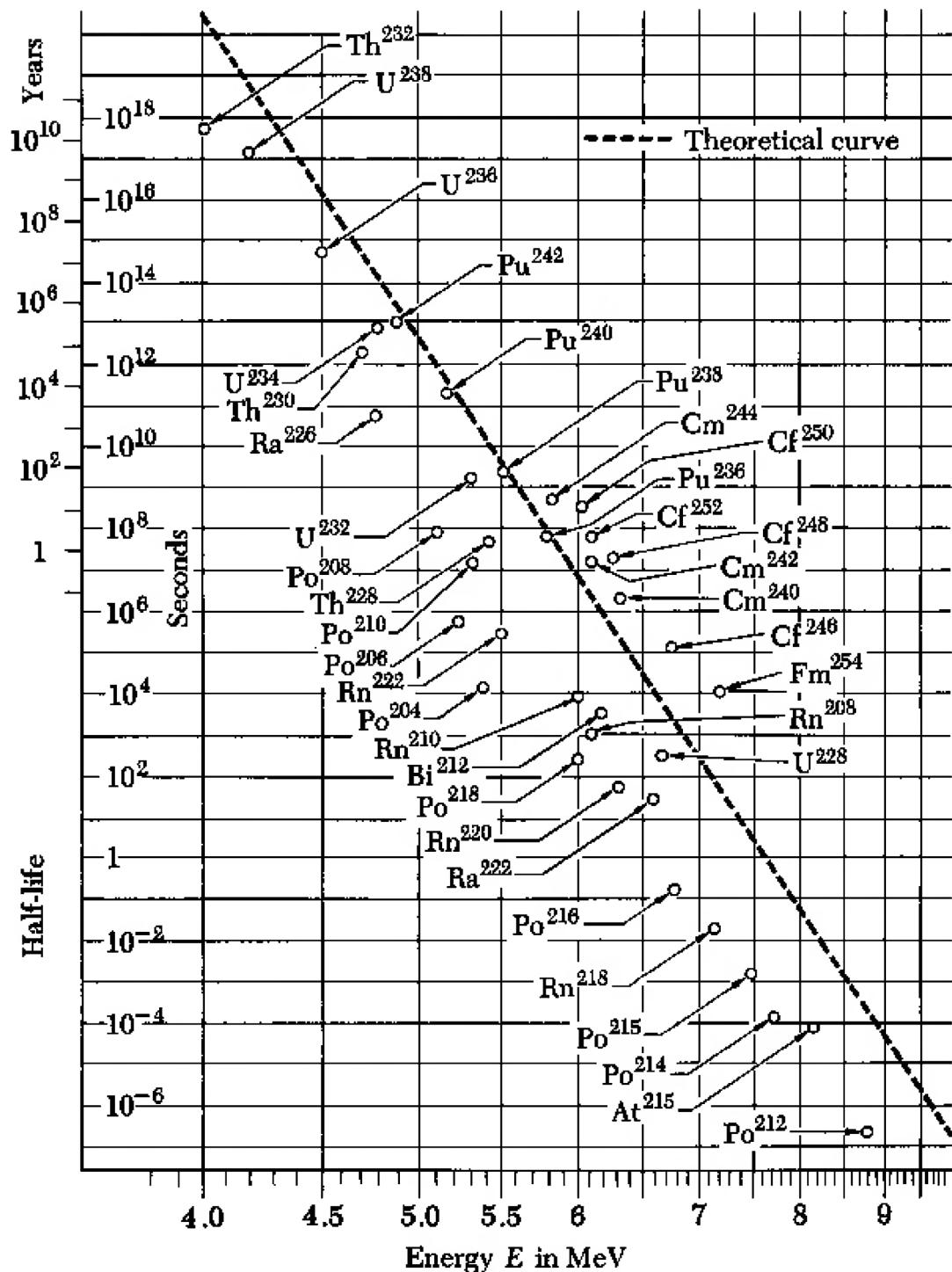


Fig. III.9 – Loi de Geiger et Nuttall : tracé de la période $T_{1/2}$ en fonction de l'énergie E de la particule α . Dans ce graphique, l'abscisse est $-1/\sqrt{E}$ (le moins est introduit pour obtenir une fonction croissante de E), et l'ordonnée est le logarithme décimal de la demi-vie $T_{1/2}$ du radio-nucléide considéré. On notera que, à de rare exception près, ne figurent sur ce graphe que des actinides de Z compris entre 90 et 98, ce qui permet de ne pas considérer la dépendance en \sqrt{Z} . La droite pointillée représente la loi $\log(T_{1/2}) = -56,5 - 148/(-\sqrt{E})$ où $T_{1/2}$ est exprimé en secondes et E en MeV. Les paramètres A et B de la droite sont obtenus en fixant arbitrairement les valeurs de Z , de r_0 et Ω à celles estimées pour le radium 226, soit $Z \approx 88$, $r_0 \approx 7,3$ fm et $\Omega \approx 10^{21}$ s.

Figure extraite de «Cours de physique de Berkeley, tome 4 : Physique quantique».

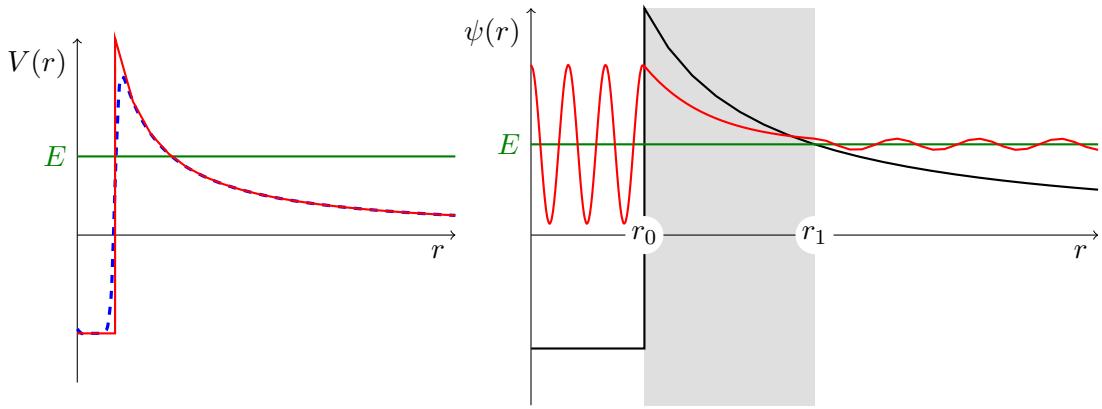


Fig. III.10 – À gauche, potentiel vu par la particule α (en tirets un potentiel physique, en rouge celui du modèle de Gamow). A droite, allure de la fonction d'onde dans ce modèle (pas à l'échelle).

En supposant que le problème est essentiellement à une dimension, le taux de transition tunnel Γ est donné par :

$$\Gamma \approx \Omega(E) \exp(-2 \int_{r_0}^{r_1} \kappa(r) dr) = \Omega(E) \exp(-2\mathcal{I}(r_0, r_1))$$

où les bornes de l'intégrale sont les points de rebroussement, intérieur r_0 et extérieur r_1 , et où Ω est la fréquence de Bohr dans le noyau. Le potentiel pour $r > r_0$ est le potentiel coulombien qui s'écrit, en notant $Z_\alpha = 2$ et Z_D les numéros atomiques de la particule α et du noyau fils ($D=\text{decay}$) :

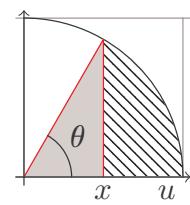
$$V(r) = \frac{K}{r} \quad \text{où} \quad K = \frac{q^2 Z_\alpha Z_D}{4\pi\epsilon_0} .$$

Le point de rebroussement extérieur r_1 est celui qui annule l'énergie cinétique, soit : $r_1 = K/E$, qui est typiquement de l'ordre de quelques dizaines de fm. Le point r_0 dépend du détail du potentiel nucléaire mais on n'aura pas vraiment besoin de sa valeur précise.

On peut calculer l'intégrale d'action \mathcal{I} comme suit :

$$\begin{aligned} \mathcal{I} &= \int_{r_0}^{r_1} \sqrt{\frac{2M}{\hbar^2} \left(\frac{K}{r} - \frac{K}{r_1} \right)} dr = \sqrt{\frac{2MK}{r_1\hbar^2}} \int_{r_0}^{r_1} \sqrt{\frac{r_1}{r} - 1} dr \\ \text{avec } r &= r_1 u^2 \quad = \sqrt{\frac{2MK}{r_1\hbar^2}} \int_{\sqrt{r_0/r_1}}^1 \sqrt{\frac{1}{u^2} - 1} 2r_1 u du = \sqrt{\frac{8MKr_1}{\hbar^2}} \int_{\sqrt{r_0/r_1}}^1 \sqrt{1-u^2} du . \end{aligned}$$

Le problème se réduit donc au calcul de l'intégrale classique $J(x) = \int_x^1 \sqrt{1-u^2} du$. On peut obtenir de façon géométrique en considérant le cercle unité : l'aire recherchée est l'aire hachurée, qui est l'aire $\theta/2$ du secteur d'angle $\theta = \arccos(x)$ moins celle du triangle grisé qui s'écrit $\cos\theta \sin\theta/2 = x\sqrt{1-x^2}/2$. D'où $J(x) = \frac{1}{2}(\arccos(x) - \sqrt{x(1-x)})$. Comme r_0/r_1 est petit, on ne change guère la valeur de l'intégrale en remplaçant sa borne inférieure par 0, ce qui sonne simplement $\pi/4$.



Le calcul donne :

$$\mathcal{I} = \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{8M_\alpha K^2}{\hbar E}} = \pi Z_D \sqrt{\frac{2M_\alpha}{m_e}} \sqrt{\frac{E_0}{E}} ,$$

où m_e est la masse électronique et $E_0 = m_e(q^2/4\pi\epsilon_0)^2/\hbar^2 \approx 27,2$ eV l'unité d'énergie atomique obtenue au chapitre I.

En définitive, on a pour Γ et pour la demi-vie $T_{1/2} = \ln(2)/\Gamma$:

$$\ln(\Gamma) \approx \ln(\Omega) - 2\pi Z_D \sqrt{\frac{2M_\alpha}{m_e}} \sqrt{\frac{E_0}{E}} \quad \text{soit} \quad \log(T_{1/2}) = A - B \times \frac{Z_D}{-\sqrt{E}}$$

Les mesures expérimentales pour quelques actinides sont données sur la figure III.9. Il y a visiblement des effets correctifs à ce modèle, dont certain sont encore des sujets de recherche actifs, mais la loi est globalement vérifiée, et cela sur 24 ordres de grandeur entre l'uranium 238 ($T_{1/2} \approx 4,5$ milliards d'années) et le polonium 212 ($T_{1/2} \approx 300$ ns) !!

5.2 b) Le microscope à effet tunnel

Voir la page de Wikipédia, la page web sur le site de l'INSP, ainsi que l'animation sur le site toutestquantique.fr¹⁴.

Le microscope à effet tunnel est un microscope à balayage (en anglais “*Scanning tunneling microscope*” qui exploite la variation exponentielle de l'effet tunnel, ce qui lui procure un très grande sensibilité et une excellente résolution.

Il est formé d'une pointe effilée, généralement en tungstène (symbole W, de l'allemand « Wolfram ») ou en platine iridié, que l'on déplace à l'aide d'actuateurs piézoélectriques (en anglais PZT) en face d'un échantillon conducteur plan, que l'on veut caractériser. En contrôlant ou en mesurant le courant tunnel qui s'établit à travers la barrière (constituée d'air, de gaz inerte, ou de vide) entre la pointe et l'échantillon, on accède aux propriétés locales de l'échantillon.

Pour un échantillon qui possède une certaine rugosité, on peut accéder à sa topographie dans le mode de fonctionnement « à courant constant » : en chaque point, on ajuste la distance de façon à avoir toujours le même courant tunnel, ce qui assure essentiellement une distance constante (il s'agit en fait d'un asservissement), et donne accès à la hauteur ou la profondeur des aspérités.

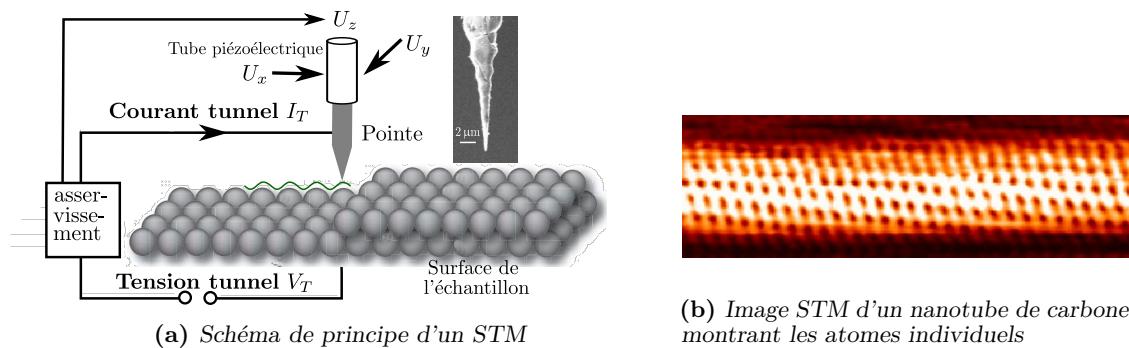


Fig. III.11 – Illustration, principe et exemple d'image du microscope à effet tunnel

Pour que le courant tunnel puisse s'établir, il n'est pas suffisant d'approcher suffisamment la pointe de l'échantillon pour rendre appréciable la transmission tunnel, mais il faut aussi que des électrons disponibles (au voisinage de du niveau de Fermi) soient à résonance avec des niveaux vides de l'autre côté. C'est pourquoi il est nécessaire d'appliquer une tension de quelques volts entre les deux matériaux, pour ajuster leur niveau de Fermi respectifs. Cette tension fournit un « bouton » supplémentaire qui permet de mesurer non seulement la topographie de la surface, mais aussi la distribution des états électroniques disponibles dans l'échantillon, donnant finalement accès à la densité d'états résolue spatialement appelée LDOS (pour “local density of states”). Si la résolution transverse est suffisante, on peut alors accéder à l'arrangement des atomes sur la surface, ainsi que le montre l'image ci-contre.

Dans ce microscope, le balayage de la surface et le contrôle de la hauteur de la pointe est réalisé avec des céramiques piézoélectriques, qui permettent avec un électronique

14. INSP : <https://www.insp.upmc.fr/Le-microscope-a-effet-tunnel-un.html>

toutestquantique.fr :<https://toutestquantique.fr>

Animation https://toutestquantique.fr/telechargement/index.php?document=19_stm_fr.mp4

ou la même sur <https://www.youtube.com/watch?reload=9&v=6i0Suqe52WE>

adaptée d'avoir un résolution de déplacement qui peut descendre notablement en dessous de 1 nm. Cette résolution est essentielle pour maintenir la pointe à une distance constante lors du balayage transverse, mais ce n'est en fait pas elle qui limite la résolution. En effet, il est essentiel de contrôler le plus efficacement possible les vibrations mécaniques, ce qui est un réel défi technologique quand il faut atteindre une stabilité à une fraction de nanomètre près. D'autre part, le prix à payer pour bénéficier de la sensibilité exponentielle est de pouvoir mesurer des courants qui sont de l'ordre du nA voire de quelques pA.

La géométrie de la pointe a un effet crucial pour atteindre la meilleure résolution (transverse) possible, comme on peut s'en convaincre par un modèle simple. Supposons que l'extrémité de la pointe puisse être décrite par une surface sphérique de rayon a et que la dépendance de l'effet tunnel soit caractérisée par une fonction d'onde de la forme $\psi(x, y, r) = A \exp(-\kappa(r - a))$ où $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ est la distance au centre de la sphère. Pour un échantillon placé dans le plan de cote $z = a + g$, comme $g \sim \kappa^{-1}$ est très petit, disons de l'ordre de 0,1 nm, on peut écrire $r \approx (a + g)(1 + (x^2 + y^2)/2(a + g)^2)$ et donc $\psi(x, y, r) \approx A \exp(-\kappa g) \exp(-\kappa(x^2 + y^2)/2a)$. Ainsi on obtient pour la distribution de l'onde sur le plan une fonction approximativement gaussienne de largeur $w \simeq \sqrt{a/\kappa}$. L'optimisation de la pointe appelle donc un rayon de courbure a aussi petit que possible. Le minimum étant le cas où la pointe se termine par un atome unique, soit $a \sim 150$ pm (pour le platine), d'où $w \sim \kappa^{-1}$. Dans ce régime, seuls contribuent réellement à l'effet tunnel les électrons qui sont liés à l'atome extrémal. La résolution latérale ultime peut donc descendre à l'échelle de quelques dizaine de picomètres, ce qui permet effectivement de résoudre les atomes individuels. En revanche la résolution selon z est au moins un ordre de grandeur plus petite, compte tenu de la variation beaucoup plus rapide de la fonction d'onde dans cette direction.

5.2 c) Couplage tunnel entre deux puits

Lorsque un système présente un paysage énergétique comportant deux puits de potentiels adjacents, comme représenté par la courbe continue bleue sur la partie gauche de la figure III.12, la physique classique prédit, pour une énergie inférieure à la hauteur de la barrière qui les sépare, deux orbites distinctes et indépendantes. Au contraire en physique quantique, l'existence de l'effet tunnel prévoit que ces deux puits – dans la mesure où la barrière n'est pas trop haute ou trop large – communiquer et que par conséquent faudra considérer des états stationnaires qui occupent l'ensemble des deux puits. En effet, si on prépare un état initialement localisé dans le puits de gauche, il peut, par effet tunnel, « fuir » vers celui de droite et inversement.

Ce problème peut être traité de façon approchée en introduisant dans un premier temps un potentiel « modèle » constant par morceaux comme celui tracé en tirets bleus sur la figure III.12. Dans le modèle puits adopté, l'utilisation de barrières infinies aux deux extrémités permet de réutiliser certains des résultats obtenus précédemment sur les puits fini et infini.

Dans un second temps, on fait une résolution approchée du problème en considérant que l'effet tunnel est suffisamment faible pour être traité comme un terme correctif (bien que crucial). On se ramène alors à étudier tout d'abord les états stationnaires confinés dans l'un des deux puits isolés de l'autre. Pour ce faire, il est commode de remplacer le potentiel modèle par les deux potentiels $V_1(x)$ et $V_2(x)$ tracés respectivement en rouge et en vert sur la figure III.12, dont on peut aisément déterminer les états stationnaires (fondamentaux) φ_1 et φ_2 de ces deux puits – tracés aussi sur la figure – en utilisant les méthodes présentées plus haut. Noter que la condition d'annulation sur les barrières infinies imposent d'utiliser un sinus dans le puits, comme pour les états impairs du puits infini, et dans la barrière une fonction *sinus hyperbolique* qui s'annule à l'autre extrémité.

On peut alors tenter de tenir compte de l'effet tunnel qui qualitativement rend dompte de ce que ces deux fonctions d'onde « se recouvrent ». Un erreur fréquemment rencontrée

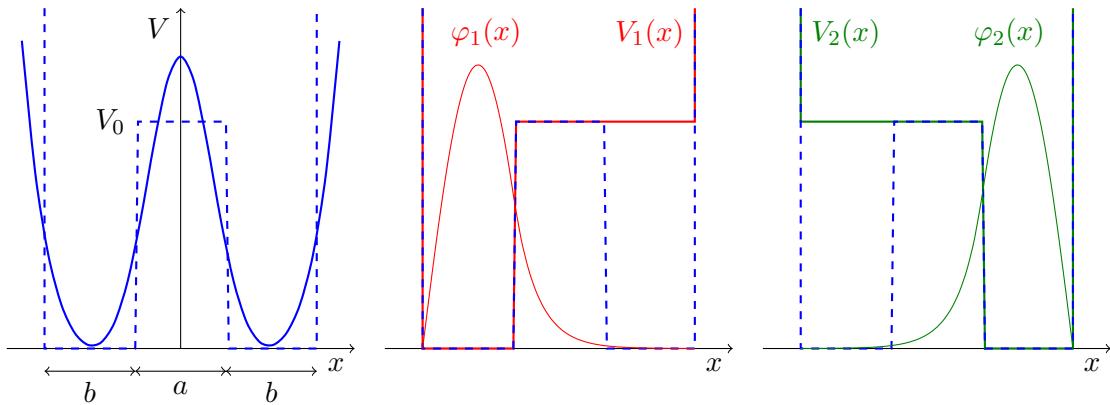


Fig. III.12 – Modèles du double puits et fonctions d’ondes localisées. A gauche, en traits pleins le potentiel en double puits, en tirets le « potentiel-modèle » constant par morceaux. Au centre et à droite les deux potentiels à un seul puits utilisés pour l’analyse.

est de supposer que, bien qu’elles se recouvrent, elles sont néanmoins orthogonales. c’est assez absurde puisque cela tend à négliger l’effet que l’on cherche à quantifier. En réalité, il est mathématiquement et physiquement plus légitime d’introduire les deux états $|\psi_{\pm}\rangle = (|\varphi_1\rangle \pm |\varphi_2\rangle)/\mathcal{N}_{\pm}$, où \mathcal{N}_{\pm} sont des coefficients de normalisation peu différents de $\sqrt{2}$. Ces deux états, dits symétrique et antisymétrique sont rigoureusement orthogonaux. Ils sont respectivement pair et impair, et ne sont donc pas couplés par le potentiel modèle, qui est pair. Tous deux représentent un état dans lequel la « particule » est délocalisée, à poids égaux, dans les deux puits. Ce sont donc, dans cette approche, les meilleures approximations possibles des états stationnaires du potentiel modèle (tirets bleus).

Les énergies correspondantes s’obtiennent simplement en calculant $E_{\pm} = \langle \psi_{\pm} | \mathcal{H} | \psi_{\pm} \rangle$ où \mathcal{H} est le vrai hamiltonien, contenant le potentiel modèle. Un calcul un peu délicat, détaillé dans l’annexe E_{IV}, conduit (dans la limite où le couplage tunnel est assez faible) à des énergies de la forme :

$$E_{\pm} = E_0 \pm V_0 \langle \varphi_1 | \chi_2 | \varphi_2 \rangle .$$

où E_0 est l’énergie en lactescence de couplage ; V_0 la hauteur de la barrière, et χ_2 est la fonction qui vaut 1 dans le second puits et 0 ailleurs. La levée de dégénérescence entre les deux états est donc proportionnelle au recouvrement des fonctions d’onde, non pas dans la barrière, mais au contraire à l’intérieur de l’un des puits individuels (par symétrie, on peut bien sûr remplacer χ_2 par χ_1). On constate quelle dépend de a comme $\exp(-\kappa a)$ (et non pas $\exp(-2\kappa a)$) comme on aurait pu l’attendre, car il s’agit bien d’une amplitude de probabilité.

Si on prépare le système à l’instant initial dans l’état $|\varphi_1\rangle$ qui est une combinaison linéaire des deux états stationnaires $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$, il va osciller entre les états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ à une fréquence $\Omega = 2V_0 \langle \varphi_1 | \chi_2 | \varphi_2 \rangle / \hbar$. Si on évalue le taux de fuite de $|\varphi_1\rangle$ vers $|\varphi_2\rangle$ pour des temps courts devant la période $T = 2\pi/\Omega$, on trouve une probabilité de transition qui est en $\Omega^2 t^2/4$, dont la dépendance en temps est délicate à interpréter, mais qui, étant proportionnelle à Ω^2 , dépend de a comme $e^{-2\kappa a}$, conformément à ce que l’on attend suite à la théorie générale.

IV – Formalisme et postulats

Sommaire

1	L'espace des états	68
1.1	Espace pré-hilbertien	68
1.1 a)	Produit hermitien	68
1.1 b)	Norme et distance	68
1.1 c)	Espace de Hilbert	69
1.2	Dualité	69
1.2 a)	Dual et notation de Dirac	69
1.2 b)	Exemples	69
1.2 c)	Bases hilbertiennes	70
1.3	Systèmes composites	72
2	Les grandeurs physiques	73
2.1	Éléments de matrice	73
2.2	Opérateur adjoint et conjugaison hermitique	73
2.3	Opérateurs auto-adjoints	74
2.3 a)	Définition	74
2.3 b)	Propriétés des opérateurs auto-adjoints	74
2.3 c)	Diagonalisation	75
2.3 d)	Représentations position et impulsion	75
2.4	Algèbre des opérateurs	76
2.4 a)	Quantification canonique	76
2.4 b)	Calcul opératorielle	78
2.4 c)	Opérateurs unitaires	78
2.4 d)	Diagonalisation simultanée	79
2.4 e)	Notion d'ECOC	80
3	La mesure	80
3.1	Les postulats	80
3.2	Contenu physique	81
3.3	Exemples	81
3.4	Moyenne et variance	83
3.5	Inégalités de Heisenberg	83
3.6	États intriqués et projection du paquet d'ondes	84
4	Évolution temporelle	85
4.1	Hamiltonien	85
4.2	Équation de Schrödinger	85
4.3	Équation de Heisenberg	86
4.4	L'opérateur d'évolution	88
4.5	Équivalence Schrödinger – Heisenberg	89
4.6	Théorème de Ehrenfest	89
5	Particules identiques	90
5.1	Position du problème	90
5.2	Postulat de symétrisation	91
6	Applications des postulats	92
6.1	Théorème du viriel	92
6.2	Force de Lorentz	92
6.3	Paquet d'onde libre dans le point de vue de Heisenberg	93

Pour ce chapitre, les références bibliographiques générales sont :

- *COHEN-TANNOUDJI* et al., chapitres II et ses appendices, et III, y compris C_{III} , F_{III} et G_{III} ;
- *ASLANGUL*, § 12.1 et 12.2, chapitre 13, § 14.1.
- *LE BELLAC*, chapitre 2, § 3.2, chapitre 4. Des références au chapitre 6 seront précisées localement.

En outre on ne saurait trop recommander de lire *FEYNMAN*, mais l'exposé des postulats y est dispersé dans tout le cours...

1 L'espace des états

COHEN-TANNOUDJI et al., § II.A, II.B
ASLANGUL, § 12.1.1
LE BELLAC, § 4.1

Les états quantiques sont des vecteurs unitaires d'un espace de Hilbert

1.1 Espace pré-hilbertien

1.1 a) Produit hermitien

Un espace pré-hilbertien ou hilbertien est avant tout un espace vectoriel complexe (un Cbb -espace vectoriel).

Le produit hermitien est une généralisation du produit scalaire usuel aux espaces vectoriels complexes. Nous l'avons rencontré incidemment dans le chapitre II et noté $(\psi|\varphi)$. Il vérifie les mêmes propriétés que le produit scalaire, à ceci près qu'il n'est pas exactement symétrique, mais vérifie $(\psi|\varphi) = (\varphi|\psi)^*$. Cela entraîne que $\langle u|u \rangle$ est réel, et il est notamment défini positif c'est à dire $\langle u|u \rangle \geq 0$, l'égalité n'étant réalisée que si $|u\rangle$ est le vecteur nul (noté 0).

En outre deux vecteurs non nuls u et v sont dits orthogonaux si $\langle u|v \rangle = 0$.

On dit que le produit produit hermitien est une forme sesqui-linéaire à symétrie hermitienne définie positive, c'est à dire que :

Forme : $\mathcal{H} \times \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C} : (u, v) \mapsto \langle u|v \rangle$.

Symétrie hermitienne : Pour tout couple $(u, v) \in \mathcal{H}^2$, on a $\langle v|u \rangle = \langle u|v \rangle^*$.

Sesqui-linéarité : Pour tout couple $(\lambda, \mu) \in \mathbb{C}^2$:

$$\langle u|\lambda v_1 + \mu v_2 \rangle = \lambda \langle u|v_1 \rangle + \mu \langle u|v_2 \rangle$$

linéarité à droite

$$\langle \lambda u_1 + \mu u_2 | v \rangle = \lambda^* \langle u_1 | v \rangle + \mu^* \langle u_2 | v \rangle$$

semi-linéarité à gauche

Définie positive Pour tout $u \in \mathcal{H}$ non-nul, on a $\langle u|u \rangle > 0$.

On notera que :

- La symétrie hermitienne combinée avec la linéarité à droite implique la semi-linéarité à gauche.
- La symétrie hermitienne implique que $\langle u|u \rangle$ soit réel, mais ne renseigne pas sur son signe. On notera que $\|u+v\|^2 = \|u\|^2 + \|v\|^2 + 2\Re(\langle u|v \rangle)$.
- Le caractère « défini » du produit signifie que vecteur nul est le seul vecteur de norme 0.

1.1 b) Norme et distance

L'application $\mathcal{H} \rightarrow \mathbb{R} : u \mapsto \sqrt{\langle u|u \rangle}$ définit une norme sur \mathcal{H} , qui permet de définir une distance et donc une topologie. Cette norme vérifie les relations habituelles usuelles :

- Pythagore : si u et v sont orthogonaux, $\|u+v\|^2 = \|u\|^2 + \|v\|^2$.
- Inégalité de Cauchy-Schwarz : $|\langle u|v \rangle| \leq \|u\| \cdot \|v\|$.
- Inégalité triangulaire : $\|u+v\| \leq \|u\| + \|v\|$.

L'inégalité de Cauchy-Schwarz, et son cas d'égalité ont une importance physique particulière, et méritent donc d'être détaillés.

Soient u et v deux vecteurs non-nuls de \mathcal{H} . L'application $T : \lambda \in \mathbb{R} \mapsto T(\lambda) = \|u+\lambda v\|^2$ est une application à valeurs réelles, et est positive ou nulle pour tout λ puisqu'il s'agit d'une norme. Or on a $T(\lambda) = \|u+\lambda v\|^2 = \|u\|^2 + \lambda^2 \|v\|^2 + 2\lambda \Re(\langle u|v \rangle)$. On peut supposer sans perte de généralité que $\langle u|v \rangle$ est réel, car si ce n'est pas le cas, on peut toujours multiplier u ou v par un facteur de phase adéquat, sans modifier ni $|\langle u|v \rangle|$, ni $\|u\|$ ou $\|v\|$. On alors un trinôme en λ à coefficients réels, qui ne peut être positif que si son discriminant est négatif ou nul, soit $(\langle u|v \rangle)^2 - \|u\|^2 \|v\|^2 \leq 0$, ce qui établit l'inégalité au sens large. Le cas d'égalité est celui le cas où il existe un λ_0 réel (racine double) pour lequel $T(\lambda) = \|u+\lambda_0 v\|^2 = 0$, ce qui implique $u+\lambda_0 v = 0$.

1.1 c) Espace de Hilbert

Un espace de Hilbert est un espace pré-hilbertien, qui possède en outre la propriété d'être complet (pour la topologie induite par le produit hermitien), c'est-à-dire que toute suite de Cauchy est convergente¹. C'est un cas particulier d'espace de Banach.

Tout espace pré-hilbertien, s'il est de dimension finie n , est isomorphe à \mathbb{C}^n doté du produit hermitien canonique $(x, y) = \sum_i x_i^* y_i$; il est donc complet en vertu de la complétude de \mathbb{C} lui-même, et constitue un exemple simple d'espace de Hilbert.

Dans le cas plus général de la dimension infinie, la complétude (propriété topologique sur la convergence des suites ou séries) est une hypothèse essentielle, notamment pour ce qui représente le dual de l'espace, et la notion de base hilbertienne.

1.2 Dualité

1.2 a) Dual et notation de Dirac

Le dual \mathcal{H}^* d'un espace vectoriel \mathcal{H} est l'ensemble des formes *linéaires* ($\varphi : \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}$) définies sur \mathcal{H} . La structure du dual dépend fortement de la dimension, finie ou infinie de l'espace \mathcal{H} .

On définit « l'injection canonique » $\varphi : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}^*$ qui à tout $u \in \mathcal{H}$ associe la forme φ_u , telle que $\varphi_u(v) = \langle u|v \rangle$. Il est alors commode d'introduire la **notation de Dirac** : le braket est scindé en deux parties, le « bra » $\langle u|$ et le « ket » $|v\rangle$. Le ket n'est visiblement qu'une notation nouvelle pour un vecteur de \mathcal{H} . Le bra définit une forme linéaire agissant sur \mathcal{H} et fondée sur u : c'est très exactement la forme φ_u . Le mot « injection » signifie qu'à tout ket on peut associer un bra, et que ce bra à un unique antécédent. Pour éviter les subtilités mathématiques, et nous admettrons que – même en dimension infinie – à tout bra $\langle u|$ il correspond un unique ket $|u\rangle$ dans \mathcal{H} . Ainsi le produit $\langle u|v \rangle$ peut être vu comme l'action de $\langle u|$ sur $|v\rangle$.

- Dans le cas de la dimension finie, toutes les formes linéaires sont continues (c'est-à-dire que $\mathcal{H}^* = \mathcal{H}'$) et l'injection canonique est une bijection, c'est-à-dire que \mathcal{H}' et \mathcal{H} sont isomorphes.
- Si \mathcal{H} est de dimension infinie, la structure du dual est plus compliquée, et on utilise en fait le dual topologique \mathcal{H}' , qui est le sous ensemble de \mathcal{H}^* ne contenant que les formes linéaires continues (c'est-à-dire bornées sur la boule unité). En général \mathcal{H}^* et même \mathcal{H}' sont beaucoup plus grand que \mathcal{H} , c'est à dire que $\varphi(\mathcal{H})$ est un petit sous ensemble de \mathcal{H}' . Toutefois, le « théorème de représentation de Riesz » nous assure, grâce à la complétude de \mathcal{H} , que toute forme de \mathcal{H}' a un (exactement) antécédent.

1.2 b) Exemples

Exemple 1 : système à deux niveaux Lorsqu'on considère le spin d'un électron, on a un espace \mathcal{H}_S sous-tendu par deux niveaux, correspondant à un spin polarisé vers le haut ou vers le bas, et donc \mathcal{H}_S est de dimension 2. Nous noterons ces deux états par les kets $|\uparrow\rangle$ pour le premier et $|\downarrow\rangle$ pour le second. Nous supposons en outre que ces deux situations sont incompatibles, ce qui se traduit (justification au § 3 consacré à la mesure) par le fait que ces deux kets sont *orthogonaux* : $\langle \uparrow|\downarrow \rangle = \langle \downarrow|\uparrow \rangle = 0$, et en imposant de plus $\langle \uparrow|\uparrow \rangle = \langle \downarrow|\downarrow \rangle = 1$, ils forment une base orthonormée de \mathcal{H}_S .

Compte tenu de la structure vectorielle, on peut considérer des états qui sont des combinaisons linéaires arbitraires de ces deux vecteurs, pourvu qu'on prenne soin de les normer. Ainsi les deux kets $|\psi_{\pm}\rangle = (|\uparrow\rangle \pm |\downarrow\rangle)/\sqrt{2}$ représentent des états possibles. Ils constituent de plus une base orthonormée, puisque :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle &= \frac{\langle \uparrow|\uparrow \rangle + (\pm)^2 \langle \downarrow|\downarrow \rangle}{2} = 1 , \\ \langle \psi_{\pm} | \psi_{\mp} \rangle &= \frac{(\langle \uparrow| + \langle \downarrow|)(|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle)}{2} = \frac{\langle \uparrow|\uparrow \rangle - \langle \downarrow|\downarrow \rangle}{2} = 0 . \end{aligned}$$

1. une suite de Cauchy est une suite $\{u_n\}$ telle que $\lim_{p,q \rightarrow \infty} \|u_p - u_q\| = 0$.

Exemple 2 en dimension infinie : fonctions de carré sommable

On montre en analyse que le dual topologique de $\mathcal{L}^p(\mathbb{R})$ (en gros, fonctions dont la puissance $p \in \mathbb{N}$ sommable sur \mathbb{R}) est l'espace $\mathcal{L}^q(\mathbb{R})$ et inversement, si $1/p + 1/q = 1$. Il s'ensuit que l'ensemble des fonctions de carré sommable $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ est isomorphe à son dual topologique. Muni du produit hermitien défini au chapitre II :

$$\langle f|g \rangle = \int_{\mathbb{R}} f^*(x) g(x) dx$$

c'est un espace de Hilbert² décrivant les fonctions d'onde pour une particule à une dimension, de masse non nulle et dépourvue de spin, comme étudié au chapitre II. Il n'est pas immédiat de savoir si on peut exhiber une base orthonormée dans cet espace. En réalité, la question ainsi posée est dépourvue de sens mathématique, et nécessite d'introduire la notion de base hilbertienne.

1.2 c) Bases hilbertiennes

Bases algébriques en dimension finie Considérons à titre heuristique une base orthonormée $\{\varphi_j\}$ pour $j \in \{1, \dots, n\}$ d'un espace de Hilbert de dimension finie n . Le caractère **orthonormé** s'écrit de façon synthétique, en utilisant le delta de Kronecker :

$$\boxed{\langle \varphi_j | \varphi_k \rangle = \delta_{jk}} \quad \text{pour tout couple d'indices } (j, k). \quad (\text{IV.1})$$

Tout ket $|\psi\rangle$ s'écrit de façon unique sous la forme :

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^n c_j |\varphi_j\rangle ; \quad \text{et en vertu de l'orthonormalisation} \quad \langle \varphi_j | \psi \rangle = c_j , \quad (\text{IV.2})$$

c'est-à-dire que la j -ème coordonnée s'obtient en projetant sur le ket de base correspondant. On peut alors écrire :

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^n \langle \varphi_j | \psi \rangle |\varphi_j\rangle = \sum_{j=1}^n |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j | \psi \rangle = \sum_{j=1}^n (|\varphi_j\rangle \langle \varphi_j|) |\psi\rangle = \left(\sum_{j=1}^n (|\varphi_j\rangle \langle \varphi_j|) \right) |\psi\rangle .$$

Dans cette équation, nous avons tiré parti de la flexibilité de la notation de Dirac, en transformant successivement l'équation comme suit :

1. Comme $\langle \varphi_j | \psi \rangle$ est un nombre et $|\varphi_j\rangle$ un vecteur, on peut les écrire dans l'ordre qu'on veut.
2. Pour un j donné, l'objet $|\varphi_j\rangle \langle \varphi_j|$ est un « opérateur », puisqu'il agit sur un ket et donne un nouveau ket. Il s'agit en fait du *projecteur* orthogonal sur le ket $|\varphi_j\rangle$ puisque il donne un vecteur porté par $|\varphi_j\rangle$ et dont la longueur (algébrique) est la projection de $|\psi\rangle$ sur $|\varphi_j\rangle$.
3. Puisque les n projecteurs $|\varphi_j\rangle \langle \varphi_j|$ agissent tous sur le même ket $|\psi\rangle$, on peut utiliser la linéarité pour factoriser la somme des projecteurs.

On arrive ainsi à l'égalité entre opérateurs, appelée « **relation de fermeture** » de la base considérée :

$$\boxed{\sum_{j=1}^n |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j| = \mathbb{1}} , \quad (\text{IV.3})$$

où $\mathbb{1}$ représente l'opérateur identité.

2. Il faut en fait considérer le quotient par la relation d'équivalence « égale presque partout », laquelle signifie « égale sauf sur un ensemble de mesure nulle ».

Bases hilbertiennes en dimension infinie La définition des bases en dimension infinie n'est pas aussi évidente, car la somme figurant dans (IV.2) devrait alors comporter une infinité de termes, et par conséquent il n'existe pas de bases à proprement parler dans un espace de dimension infinie. Toutefois sa généralisation à une base « dénombrable » $\{|\varphi_j\rangle\}$ pour $j \in \mathbb{N}$, qui s'écrit :

$$\sum_{j=1}^{\infty} c_j |\varphi_n\rangle$$

est en réalité une série. En vertu de la complétude de \mathcal{H} , elle est convergente dans \mathcal{H} si et seulement si la série numérique $\sum_{j=1}^{\infty} |c_j|^2$ est un nombre réel fini. Et si les coefficients c_j sont donnés par $c_j = \langle \varphi_j | \psi \rangle$, la limite en question est bien le ket $|\psi\rangle$. En bref, on généralise sans problème les relations (IV.2), et nous admettrons que les propriétés fondamentales de la base hilbertienne sont la généralisation des relations d'orthonormalisation (IV.1) et de la relation de fermeture (IV.3)³.

Bases continues En dimension infinie, il arrive assez souvent que l'on souhaite décomposer les états sur une famille *non-dénombrable* de vecteurs. Dans ce cas, la « base » a généralement la puissance du continu, et les vecteurs de base n'appartiennent pas *stricto-sensu* à l'espace \mathcal{H} . C'est notamment le cas de la mécanique ondulatoire des chapitres II et III, où la transformation de Fourier apparaît comme une décomposition sur une infinité continue de fonctions $e^{ipx/\hbar}$ qui ne sont pas de carré sommable, et qui, prises isolément, ne décrivent donc pas des états physiquement pertinents.

Les pseudo-états qui composent une telle base peuvent être caractérisés par un (ou plusieurs) indice(s) continu(s), que nous noterons α (par exemple α peut aussi bien être un nombre réel qu'un vecteur de \mathbb{C}^n). Nous écrirons simplement $|\alpha\rangle$ le ket associé à α . Ces vecteurs ne sont pas normalisables, mais on peut néanmoins imposer à la place de (IV.1) la relation d'orthonormalisation généralisée (en notant n la dimension de l'espace où « vit » α) :

$$\langle \alpha | \alpha' \rangle = \delta^{(n)}(\alpha - \alpha') \quad (\text{IV.4})$$

où $\delta^{(n)}$ est la distribution de Dirac de dimension n . Il importe de noter que si α est dimensionné, alors $\delta^{(n)}(\alpha - \alpha')$ l'est aussi, et $[\delta^{(n)}(\alpha - \alpha')] = [\alpha]^{-n}$, et donc $|\alpha\rangle$ est lui-même de dimension $[\alpha]^{-n/2}$. Cette dimension aura des conséquences importantes par la suite, mais elle assure déjà l'homogénéité de la relation de fermeture généralisée :

$$\int d\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha| = \mathbb{1} .$$

où l'intégrale des α est étendue au domaine nécessaire pour avoir une base complète, et on écrira donc (abusivement) :

$$|\psi\rangle = \mathbb{1}|\psi\rangle = \int d\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha | \psi \rangle .$$

On a alors la relation (dont la démonstration fait appel au notions de 2.2 ci-dessous) :

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int d\alpha |\langle \alpha | \psi \rangle|^2 .$$

Le caractère normalisable de l'état $|\psi\rangle$ est donc lié à la sommabilité de $|\langle \psi | \alpha \rangle|^2$, de façon très similaire à ce que l'on trouvé sous forme discrète pour les bases hilbertiennes, à savoir la convergence de $\sum_j^\infty |\langle \varphi_j | \psi \rangle|^2$.

En dimension finie comme infinie, le choix d'une base orthonormée est souvent appelé « représentation ». C'est notamment le cas des représentations positions et impulsions que nous avons introduites au chapitre II, et sur lesquelles nous reviendrons (voir aussi l'appendice G_V).

COHEN-TANNOUDJI
 et al., § II.A.3
 ASLANGUL, § 12.2.3
 LE BELLAC, § 6.1

³. Il s'agit d'une convergence « faible », puisque la série des opérateurs n'est probablement pas convergente, mais son action sur les kets de \mathcal{H} l'est.

1.3 Systèmes composites

COHEN-TANNOUDJI et al., § II.F
LE BELLAC, § 2.4,
2.5.12

Lorsqu'un système composite \mathcal{C} est formé de deux sous-systèmes 1 et 2, l'espace de Hilbert associé à \mathcal{C} est formé par le produit tensoriel : $\mathcal{H}_\mathcal{C} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$.

On rappelle que le produit tensoriel est une opération bilinéaire qui crée un espace beaucoup plus grand que \mathcal{H}_1 ou \mathcal{H}_2 ⁴. La définition intrinsèque du produit tensoriel est un peu compliquée⁵, mais d'un point de vue pratique il suffit de dire que l'on peut former une base de $\mathcal{H}_\mathcal{C} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ en faisant le produit cartésien d'une base de \mathcal{H}_1 et d'une base de \mathcal{H}_2 . Ainsi, si $\{\varphi_j\}$ est une base de \mathcal{H}_1 et $\{\chi_k\}$ est une base de \mathcal{H}_2 , un état $|\Psi\rangle$ de l'espace produit tensoriel peut se décomposer de façon unique en :

$$|\psi\rangle = \sum_j \sum_k \alpha_{jk} |\varphi_j\rangle \otimes |\chi_k\rangle , \quad (\text{IV.5})$$

où le produit $|\varphi_j\rangle \otimes |\chi_k\rangle$ des vecteurs de base est usuellement noté $|\varphi_j, \chi_k\rangle$, voire $|j, k\rangle$ si ce n'est pas ambigu. Dans cette approche, un produit tensoriel peut être vu comme la matrice $[\alpha_{ij}]$. Cette notion se généralise bien sûr aux bases continues en remplaçant l'une ou l'autre somme par une intégrale.

LE BELLAC, ch 11
(pour info)

Ce postulat est l'une des deux plus importantes différences entre la physique classique et la physique quantique, car elle permet l'existence d'états dits « intriqués » (en anglais « entangled » states), dans lesquels figurent des corrélations spécifiquement quantiques. Plus spécifiquement, on appelle état « factorisable » ou état « produit tensoriel » un état dans lesquels on peut écrire $\alpha_{ij} = a_i b_j$, l'équation (IV.5) pouvant être mise sous la forme très particulière :

$$|\psi\rangle = \sum_i \sum_j \alpha_{ij} |\varphi_i\rangle \otimes |\chi_j\rangle = \left(\sum_i a_i |\varphi_i\rangle \right) \otimes \left(\sum_j b_j |\chi_j\rangle \right) = |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle ,$$

c'est à dire des états qui appartiennent au produit cartésien $\mathcal{E}_1 \times \mathcal{E}_2$. Comme cet ensemble est très petit devant $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$, l'immense majorité des états sont des états intriqués, dépourvus d'une telle décomposition.

COHEN-TANNOUDJI et al.,
§ DIV LE BELLAC,
§ 2.5.13

Exemple 1 L'exemple le plus simple est celui des états de Bell, obtenus en considérant de deux spins 1/2. Les deux espaces \mathcal{H}_{S1} et \mathcal{H}_{S2} sont des espaces de dimension 2, introduits dans le premier exemple du § 1.2 b). En utilisant des indices pour identifier les deux spins (supposés discernables) on peut par exemple former les états :

$$|\Psi^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|1:\uparrow\rangle \otimes |2:\uparrow\rangle \pm |1:\downarrow\rangle \otimes |2:\downarrow\rangle \right) \quad \text{ou en abrégé} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\uparrow\rangle \pm |\downarrow\downarrow\rangle)$$

dont nous montrerons au chapitre IV qu'ils ne sont pas factorisables.

COHEN-TANNOUDJI et al., § F1

Exemple 2 Les systèmes 1 et 2 ne sont pas nécessairement des systèmes physiques au sens propre, mais peuvent représenter aussi des degrés de liberté indépendants d'un même système. Ainsi si \mathcal{H}_x est l'ensemble des fonctions d'onde décrivant une particule à 1 dimension, l'ensemble des fonctions d'onde à trois dimensions s'écrit $\mathcal{H}_{3D} = \mathcal{H}_x \otimes \mathcal{H}_y \otimes \mathcal{H}_z$. Cela se traduit ainsi : toute fonction $\psi(x, y, z)$, qui n'est pas nécessairement de la forme $\Xi(x)\Psi(y)Z(z)$ (fonction d'onde factorisée), peut toujours s'écrire sous la forme d'une somme de tels produits.

De même, si on veut décrire à la fois le mouvement d'une particule comme un électron et son degré de liberté de spin, on travaillera dans l'espace $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{3D} \otimes \mathcal{H}_S$. En termes de fonction d'onde, on utilise parfois une notation « spineurs à deux composantes », dans

4. En dimension finie, $\dim(\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2) = \dim(\mathcal{E}_1) \times \dim \mathcal{E}_2$.
5. On peut voir $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ comme l'ensemble des applications linéaires de \mathcal{E}'_1 dans \mathcal{E}_2 .

laquelle l'état de spin est représenté par un vecteur-colonne à deux dimensions, ce qui permet d'écrire de façon équivalente :

$$|\Psi\rangle = \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) |\uparrow\rangle + \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) |\downarrow\rangle \quad \text{ou} \quad |\Psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \rho(\mathbf{r}) = |\psi_{\uparrow}(\mathbf{r})|^2 + |\psi_{\downarrow}(\mathbf{r})|^2$$

(où ρ désigne la densité de probabilité spatiale). Un état factorisé est alors le cas particulier où $\psi_{\uparrow}(\mathbf{r})$ et $\psi_{\downarrow}(\mathbf{r})$ sont proportionnels, ce qui donne :

$$\Psi = \alpha\psi(\mathbf{r}) |\uparrow\rangle + \beta\psi(\mathbf{r}) |\downarrow\rangle \quad \text{soit} \quad \Psi = \psi(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \rho(\mathbf{r}) = (|\alpha|^2 + |\beta|^2) |\psi(\mathbf{r})|^2.$$

2 Les grandeurs physiques

Les grandeurs physiques sont décrites par une classe d'opérateurs qui sont définis ici.

Les grandeurs physiques sont représentées par des « observables », c'est à dire des opérateurs linéaires agissant sur l'espace des états, qui sont auto-adjoints et diagonalisables.

Le terme « opérateur » est ici synonyme de « endomorphisme », c'est à dire application linéaire de \mathcal{H} dans \mathcal{H} . L'ensemble de ces opérateurs forme une algèbre (non commutative) sur \mathbb{C} appelée $\text{GL}(\mathcal{H})$.

COHEN-TANNOUDJI
et al., II.B.3, II.D,
BII
ASLANGUL, § 12.1.2
et ch 14
LE BELLAC, § 2.2,
2.3 et 6.2

2.1 Éléments de matrice

Si A est un endomorphisme de \mathcal{H} , on peut calculer le produit scalaire $\langle u | (A|v)\rangle$ du bra $|u\rangle$ avec l'image de $|v\rangle$ par A . Cette quantité est appelée « élément de matrice de A entre u et v ». Il s'écrit plus simplement $\langle u | A | v \rangle$, en admettant, pour lever toute ambiguïté qu'il coïncide avec $(\langle u | A) | v \rangle$ (en étendant l'action de A sur le dual).

Plus spécifiquement, si on dispose d'une base (supposée discrète pour simplifier les notations) $\{|\varphi_j\rangle\}_{j \in \mathbb{N}}$, on peut représenter A par sa matrice (éventuellement infinie) dans cette base, composée des éléments de matrice $A_{ij} = \langle \varphi_i | A | \varphi_j \rangle$. Et la relation (IV.3) s'étendra à A en utilisant la relation de fermeture :

$$A = \mathbb{1} A \mathbb{1} = \left(\sum_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| \right) A \left(\sum_j |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j| \right) = \sum_{i,j} \langle \varphi_i | A | \varphi_j \rangle |\varphi_i\rangle \langle \varphi_j|$$

où la dernière expression utilise la flexibilité de la notation de Dirac.

Dans le cas d'une base continue, on aura de façon similaire :

$$A = \int d\alpha d\alpha' \langle \alpha' | A | \alpha \rangle | \alpha' \rangle \langle \alpha |,$$

avec les mêmes observations que ci-dessus sur le rôle des dimensions.

2.2 Opérateur adjoint et conjugaison hermitique

Définition

En mathématiques, l'opérateur adjoint de A , noté A^\dagger ou plus simplement A^+ (dague ou croix) est un endomorphisme du dual de \mathcal{H} : $A \rightarrow A^\dagger$ tel que pour tout $|v\rangle$ et tout $\langle u|$, $\langle A^\dagger u | v \rangle = \langle u | A v \rangle$. Et pour le définir dans \mathcal{H} il faut alors utiliser l'isomorphisme les deux espaces, en posant

$$\langle A^\dagger v | u \rangle = \langle v | Au \rangle \iff \langle A^\dagger v | u \rangle^* = \langle v | Au \rangle^* \iff \langle u | A^\dagger v \rangle = \langle Au | v \rangle,$$

où la seconde égalité se déduit de la première en utilisant la symétrie hermitienne.

Notons en passant qu'en dimension infinie, l'existence de l'adjoint est une question mathématiquement subtile, mais nous n'entrerons pas dans ces détails.

COHEN-TANNOUDJI
et al., § II.B.4
ASLANGUL, § 14.1,
14.3
LE BELLAC, § 6.2,
6.3

De façon pragmatique, nous adoptons une définition fondée sur les éléments de matrice :

$$\langle u | A^\dagger | v \rangle = \langle v | A | u \rangle^*.$$

Cela signifie la matrice de A^\dagger est la conjuguée de la transposée de celle de A .

On en déduit simplement les propriétés suivantes :

- l'adjoint de l'adjoint redonne l'opérateur de départ $(A^\dagger)^\dagger = A$
- l'application $A \mapsto A^\dagger$ est semi-linéaire (les scalaires sont conjugués),
- la relation générale $(A B)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$.

Conjugaison hermitique

Il est alors commode généraliser la notion d'adjoint en définissant comme suit ce que nous appellerons la conjugaison hermitique :

$z \in \mathbb{C}$	$z^\dagger = z^*$
$ u\rangle \in \mathcal{H}, \langle v \in \mathcal{H}'$	$ u\rangle^\dagger = \langle u , \langle v ^\dagger = v\rangle$ et $(v\rangle\langle u)^\dagger = u\rangle\langle v $
$A, B \in GL(\mathcal{H})$	$(A B)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$
$ u\rangle \in \mathcal{H}, A \in GL(\mathcal{H})$	$(A u\rangle)^\dagger = \langle u A^\dagger$ et $(\langle u A)^\dagger = A^\dagger u\rangle$
$\langle u A v \rangle \in \mathbb{C}$	$\langle u A v \rangle^\dagger = \langle u A v \rangle^* = \langle v A^\dagger u \rangle$

En d'autres termes, en plus de remplacer les opérateurs par leur adjoint, les scalaires sont conjugués, les kets deviennent des bras et inversement, et on renverse l'ordre des différents termes.

Ce qui complète l'ensemble des conventions définissant les « notations de Dirac ».

2.3 Opérateurs auto-adjoints

2.3 a) Définition

Un opérateur auto-adjoint est un opérateur qui coïncide avec son adjoint.

Il est aussi, de façon indifférente, désigné comme opérateur « hermitique » ou hermitien⁶.

On note que le groupe linéaire $GL(\mathcal{H})$ est un \mathbb{C} -espace vectoriel, et muni de la multiplication des opérateurs une \mathbb{C} -algèbre. Par contre, l'ensemble des opérateurs hermitiens *n'est pas* un espace vectoriel sur \mathbb{C} , mais seulement sur \mathbb{R} , car la multiplication d'un opérateur hermitien par un nombre non-réel est non-hermitien ; ce n'est pas non plus une algèbre, car le produit de deux opérateurs hermitiens n'est en général pas hermitien, en raison de la non-commutativité du produit des opérateurs.

2.3 b) Propriétés des opérateurs auto-adjoints

Un opérateur auto-adjoint acquiert de ce fait un bon nombre de propriétés :

1. Ses éléments diagonaux sont réels ; $\langle u | A | u \rangle^* = \langle u | A^\dagger | u \rangle = \langle u | A | u \rangle$.
2. Ses valeurs propres sont réelles ; si $A|u\rangle = \lambda|u\rangle$ alors $\langle u | A | u \rangle = \lambda \in \mathbb{R}$.
3. Ses éléments non-diagonaux sont tels que $A_{ij} = A_{ji}^*$.
4. Deux vecteurs propres associés à des valeurs propres distinctes sont orthogonaux :

En effet si $A|u_1\rangle = \lambda_1|u_1\rangle$ et $A|u_2\rangle = \lambda_2|u_2\rangle$, alors on peut écrire :

$$\begin{aligned} \langle u_1 | A | u_2 \rangle &= \lambda_2 \langle u_1 | u_2 \rangle \quad \text{et} \quad \langle u_1 | A^\dagger | u_2 \rangle = \langle u_2 | A | u_1 \rangle^* = \lambda_1^* \langle u_1 | u_2 \rangle = \lambda_1 \langle u_1 | u_2 \rangle \\ &\implies 0 = \langle u_1 | A - A^\dagger | u_2 \rangle = (\lambda_2 - \lambda_1) \langle u_1 | u_2 \rangle, \end{aligned}$$

et donc si $\lambda_1 \neq \lambda_2$, $\langle u_1 | u_2 \rangle = 0$.

⁶. En dimension infinie, les mathématiques font une distinction entre auto-adjoint et hermitique, mais ce n'est pas un problème en mécanique quantique

2.3 c) Diagonalisation

En dimension finie, un théorème bien connu assure que la matrice peut être diagonalisée dans une base orthonormée, et si $\{|\chi_i\rangle\}_{i=\{1,\dots,n\}}$ est cette base, et que les valeurs propres correspondantes sont $\{\lambda_i\}_{i=\{1,\dots,n\}}$, on peut alors écrire en utilisant la relation de fermeture :

$$A = \left(\sum_i |\chi_i\rangle\langle\chi_i| \right) A \left(\sum_i |\chi_j\rangle\langle\chi_j| \right) = \sum_{i,j} |\chi_i\rangle\langle\chi_j| \underbrace{\langle\chi_i|A|\chi_j\rangle}_{\lambda_i \delta_{ij}} = \sum_i \lambda_i |\chi_i\rangle\langle\chi_i|. \quad (\text{IV.6})$$

Si le spectre est dégénéré, c'est-à-dire si le s.e.v. propre associé à λ , \mathcal{F}_λ , est de dimension plus grande que 1, on remplacera chaque projecteur $|\lambda\rangle\langle\lambda|$ par le projecteur sur \mathcal{F}_λ :

$$P_\lambda = \sum_\mu |\lambda, \mu\rangle\langle\lambda, \mu|. \quad (\text{IV.7})$$

Nous admettrons que la même propriété est vérifiée en dimension infinie, et dans le cas des bases continues $\{\alpha\}$, on remplacera $A = \sum_i \lambda_i |\chi_i\rangle\langle\chi_i|$ par

$$A = \int d\alpha \alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| \quad (\text{IV.7})$$

où la valeur propre α est utilisée comme étiquette pour le ket propre correspondant.

En dimension infinie, la discussion mathématique est en fait nettement plus élaborée. Comme nous le verrons ci-dessous dans le cas particulier des opérateurs x et p , le caractère auto-adjoint des opérateurs dépend des fonctions considérées. Il en résulte que certains opérateurs n'ont pas *stricto sensu* de vecteurs propres dans l'espace \mathcal{H} complet. C'est dans ce cas que s'introduisent des états non-normalisables, et un spectre ayant la puissance du continu. Par abus de langage, on dénomme néanmoins ces fonctions comme « vecteurs propres », on leur impose la relation orthonormalisation généralisée de la forme de (IV.4), où l'étiquette α est cette fois la « valeur propre » de A .

Bien sûr, si le spectre de A comporte une partie discrète et une partie continue (c'est souvent le cas), on ajoutera une somme discrète comme (IV.6) et une somme continue comme (IV.7).

2.3 d) Représentations position et impulsion

L'étude de l'ensemble de définition et du caractère auto-adjoint des opérateurs s et p , agissant en principe sur $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$, conduit à définir une ensemble d'états physiques \mathcal{F} plus petit que $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$. En effet, les fonctions d'ondes représentant des états physiques doivent être au moins C^2 (sauf aux éventuelles discontinuités du potentiel) et tendre vers 0 plus rapidement que $1/|x|$ à l'infini. Ces conditions restrictives assurent que les deux observables auront les bonnes propriétés (cf. App. Fv). L'ensemble \mathcal{F} des fonctions d'ondes physiques étant plus petit que \mathcal{H} , son dual topologique est plus grand que \mathcal{H} car il contient des distributions qui ne sont définies que pour des fonction suffisamment régulières. On a ainsi $\mathcal{F} \subset \mathcal{H} \subset \mathcal{F}'$, et les pseudo-vecteurs propres sont alors définis par des bras, les pseudo-kets associés étant essentiellement une notation commode. Ces considérations font l'objet de la théorie des « rigged Hilbert spaces » (que l'on peut traduire par « espaces de Hilbert élargis ») que nous n'aborderons pas davantage dans ce cours.

COHEN-TANNOUDJI
et al., § II.E, D_{II}
ASLANGUL, § 13.7,
13.8
LE BELLAC, ch 8

Pour éluder les complications mathématiques, il faut admettre que les opérateurs x et p n'ont pas de vrais états propres, mais seulement des pseudo-vecteurs propres, qui forment un spectre continu, ne sont pas normalisables au sens strict et, pris isolément, ne peuvent représenter un état physique. Leur utilisation en tant que base ou « représentation » est néanmoins indispensable, entre autres pour retrouver la mécanique ondulatoire dans le cadre du formalisme général. Nous admettrons les résultats suivants, dont la plupart sont établis dans l'appendice § Gy.

- Les pseudo-valeurs propres de r forment un spectre continu non dégénéré, dont l'extension est \mathbb{R}^3 en entier, et on note $|r\rangle$ le pseudo-ket tel que $r|r\rangle = r|r\rangle$ (pseudo-vecteur-propres étiquetés par la valeur propre associée). Les relations d'orthonormalisation, de fermeture et de décomposition spectrale de l'opérateur r sont :

$$\langle r|r'\rangle = \delta^{(3)}(r - r'), \quad \mathbb{1} = \int_{\mathbb{R}^3} |r\rangle\langle r| d^3r \quad \text{et} \quad r = \int_{\mathbb{R}^3} |r\rangle\langle r| r d^3r$$

- Il en est exactement de même pour \mathbf{p} et on a :

$$\langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle = \delta^{(3)}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') , \quad \mathbb{1} = \int_{\mathbb{R}^3} |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| d^3\mathbf{p} \quad \text{et} \quad \mathbf{p} = \int_{\mathbb{R}^3} |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| \mathbf{p} d^3\mathbf{p}$$

- La représentation \mathbf{r} des états redonne la fonction d'onde habituelle, et la représentation \mathbf{p} sa transformée de Fourier, et on peut en déduire l'action des opérateurs :

$\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} \psi \rangle$	$\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p} \psi \rangle$
$\langle \mathbf{r} \mathbf{r} \psi \rangle = \mathbf{r} \psi(\mathbf{r})$	$\langle \mathbf{r} \mathbf{p} \psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}}$
$\langle \mathbf{p} \mathbf{p} \psi \rangle = \mathbf{p} \tilde{\psi}(\mathbf{p})$	$\langle \mathbf{p} \mathbf{r} \psi \rangle = +i\hbar \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial \mathbf{p}}$

- Les « fonctions d'onde » des pseudo-vecteurs propres $|\mathbf{r}\rangle$ en représentation \mathbf{r} et de $|\mathbf{p}\rangle$ en représentation \mathbf{p} sont conformément à la relation d'orthonormalisation données par des « fonctions » delta. Celles de $|\mathbf{r}\rangle$ en représentation \mathbf{p} et de $|\mathbf{p}\rangle$ en représentation \mathbf{r} vérifient :

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \frac{e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \quad \text{et} \quad \tilde{\psi}_{\mathbf{r}}(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle = \frac{e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$$

- la transformation de Fourier correspond à un simple changement de base, que l'on peut écrire (on a bien sûr une relation similaire pour la transformation inverse) :

$$\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p} | \mathbb{1} | \psi \rangle = \left\langle \mathbf{p} \left| \left(\int |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| d^3\mathbf{r} \right) \right| \psi \right\rangle = \int \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle d^3\mathbf{r} = \int \frac{e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} .$$

Lien avec le commutateur À partir de ce qui précède, on a, pour $|\varphi\rangle$ quelconque :

$$\langle \mathbf{r} | [r_i, p_j] | \varphi \rangle = i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r_j} (r_i \langle \mathbf{r} | \varphi \rangle) - r_i \frac{\partial}{\partial r_j} (\langle \mathbf{r} | \varphi \rangle) \right) = i\hbar \frac{\partial r_i}{\partial r_j} \langle \mathbf{r} | \varphi \rangle = i\hbar \delta_{ij} \langle \mathbf{r} | \varphi \rangle .$$

ce qui établit les « relations de commutation canoniques » entre les composantes de \mathbf{r} et celles de \mathbf{p} :

$$[r_i, p_j] = r_i p_j - p_j r_i = i\hbar \delta_{ij} \mathbb{1} .$$

Conformément aux règles de quantification introduites au § 2.4 a) ci-dessous, ces relations de commutation sont le prolongement direct des relations classiques entre crochets de Poisson, et sont les plus fondamentales. Ce sont elles qui permettent d'établir les résultats exposés ici, comme il est montré dans l'appendice § Gv.

2.4 Algèbre des opérateurs

2.4 a) Quantification canonique

Lorsqu'on étudie le mouvement d'un système ayant un équivalent classique, et notamment celui d'une particule dotée d'une masse finie, on dispose d'un certain nombre de règles permettant d'en construire la version quantique. Cette méthode, dite quantification canonique, repose sur le formalisme hamiltonien, et la transposition des crochets de Poisson des grandeurs classiques en commutateurs des opérateurs quantiques correspondants. Les règles essentielles sont les suivantes :

1. Les crochets de Poisson canoniques des variables de position et d'impulsion, pour une particule à trois degrés de liberté, se transposent comme suit :

$$\begin{aligned}\{r_i, r_j\} &= 0 \rightarrow [r_i, r_j] = 0 \\ \{p_i, p_j\} &= 0 \rightarrow [p_i, p_j] = 0 \\ \{r_i, p_j\} &= \delta_{ij} \rightarrow [r_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij} \mathbb{1}\end{aligned}$$

2. Si une quantité physique \mathcal{A} est définie comme une fonction de l'espace des phases $\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, sa version quantique s'obtiendra en remplaçant les variables classiques \mathbf{r} et \mathbf{p} par leurs versions quantiques \mathbf{r} et \mathbf{p} , et en symétrisant l'opérateur ainsi obtenu pour assurer son hermiticité, soit :

$$\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rightarrow \mathbf{A} = \frac{1}{2} (\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + (\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}))^\dagger)$$

Il en résulte que, bien souvent, une identité en termes de crochet de Poisson $\{\mathcal{A}, \mathcal{B}\} = \mathcal{C}$ donnera dans l'espace des opérateurs $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = i\hbar \mathbf{C}$, où \mathbf{C} est une version quantique et symétrisée de \mathcal{C} .

Exemples

- Un exemple simple et important est l'impulsion radiale définie en mécanique classique comme $p_r = \mathbf{u}_r \cdot \mathbf{p} = \mathbf{p} \cdot \mathbf{u}_r$, où \mathbf{u}_r est le vecteur unitaire radial. En mécanique quantique, l'ordre dans le produit scalaire est important, et on doit donc faire la demi-somme de $\mathbf{u}_r \cdot \mathbf{p}$ et $\mathbf{p} \cdot \mathbf{u}_r$:

$$\mathbf{p}_r = \frac{1}{2} (\mathbf{u}_r \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{u}_r) \quad (\text{IV.8})$$

- Un autre exemple important est celui du moment cinétique $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$. De façon générale, l'adjoint d'un produit vectoriel $\mathbf{A} \wedge \mathbf{B}$ est $-\mathbf{B}^\dagger \wedge \mathbf{A}^\dagger$. Mais dans le cas particulier de \mathbf{L} , outre l'hermiticité de \mathbf{r} et de \mathbf{p} , chaque composante comporte des produits d'une composante de \mathbf{r} avec une composante de \mathbf{p} sur un axe perpendiculaire, et donc ce produit particulier est commutatif :

$$\mathbf{L} = \frac{1}{2} (\mathbf{r} \wedge \mathbf{p} - \mathbf{p} \wedge \mathbf{r}) = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p} = -\mathbf{p} \wedge \mathbf{r}.$$

- Dans certains calculs, on peut avoir besoin du vecteur $\mathbf{r}^2 \mathbf{p}$. On pourrait l'écrire $\mathbf{r}^2 \mathbf{p}$ ou $\mathbf{p} \mathbf{r}^2$, lequel est visiblement l'adjoint du premier, mais aussi $\sum_i \mathbf{r}_i \mathbf{p} \mathbf{r}_i$, qui lui, est déjà symétrique. Dans ce cas particulier, on a la relation :

$$\mathbf{r}^2 \mathbf{p} \rightarrow \frac{1}{2} (\mathbf{r}^2 \mathbf{p} + \mathbf{p} \mathbf{r}^2) = \sum_i \mathbf{r}_i \mathbf{p} \mathbf{r}_i.$$

Remarque Le commutateur de deux opérateurs hermitiques \mathbf{A} et \mathbf{B} vérifie :

$$[\mathbf{A}, \mathbf{B}]^\dagger = (\mathbf{A} \mathbf{B} - \mathbf{B} \mathbf{A})^\dagger = \mathbf{B}^\dagger \mathbf{A}^\dagger - \mathbf{A}^\dagger \mathbf{B}^\dagger = \mathbf{B} \mathbf{A} - \mathbf{A} \mathbf{B} = [\mathbf{B}, \mathbf{A}] = -[\mathbf{A}, \mathbf{B}].$$

Un opérateur qui, comme ce commutateur, est l'opposé de son adjoint, est dit anti-hermitique. Il est immédiat de constater que si on le multiplie par $\pm i$, on obtient un opérateur hermitique.

2.4 b) Calcul opératoriel

La correspondance entre crochets de Poisson et commutateurs permet de simplifier les calculs de commutateurs qui sont constamment utilisés. Notamment les règles simples de dérivation sur les crochets de Poisson se transposent immédiatement en ⁷ :

$$\boxed{\begin{cases} \{\mathbf{r}, f(\mathbf{r}, \mathbf{p})\} = \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \\ \{\mathbf{p}, g(\mathbf{r}, \mathbf{p})\} = -\frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} [\mathbf{r}, f(\mathbf{p})] = i\hbar \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \\ [\mathbf{p}, g(\mathbf{r})] = -i\hbar \frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}} \end{cases}}.$$

Pour établir directement cette règle on peut utiliser la relations plus générales suivante :

$$\boxed{[\mathbf{A} \mathbf{B}, \mathbf{C}] = \mathbf{A} [\mathbf{B}, \mathbf{C}] + [\mathbf{A}, \mathbf{C}] \mathbf{B}} \quad (\text{IV.9})$$

et donc pour tout entier naturel n :

$$[\mathbf{A}, \mathbf{B}^n] = n[\mathbf{A}, \mathbf{B}] \mathbf{B}^{n-1} \quad \text{si } [\mathbf{A}, \mathbf{B}] \text{ commute avec } \mathbf{A} \text{ et avec } \mathbf{B},$$

Même si f et g ne sont pas analytiques, on peut toujours supposer qu'elles sont continues, et peuvent donc être approchées par des polynômes.

On notera que le commutateur est distributif vis-à-vis des produits scalaires et vectoriels. Par exemple on peut calculer sans recourir à l'expression des composantes :

$$[\mathbf{L}, F(\mathbf{r})] = [\mathbf{r} \wedge \mathbf{p}, F(\mathbf{r})] = \mathbf{r} \wedge [\mathbf{p}, F(\mathbf{r})] + \underbrace{[\mathbf{r}, F(\mathbf{r})]}_0 \wedge \mathbf{p} = -i\hbar \mathbf{r} \wedge \frac{\partial F(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}$$

De cette dernière équation, il résulte en particulier que ⁸

$$[\mathbf{L}, \mathbf{r} \cdot \mathbf{u}] = -i\hbar \mathbf{r} \wedge \mathbf{u}, \quad [\mathbf{L}, \mathbf{p} \cdot \mathbf{u}] = i\hbar \mathbf{p} \wedge \mathbf{u} \quad \text{et} \quad [\mathbf{L} \cdot \mathbf{u}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{v}] = i\hbar (\mathbf{u} \wedge \mathbf{v}) \cdot \mathbf{L}$$

Ces relations sont exploitées au chapitre V pour le moment cinétique et le champ central.

2.4 c) Opérateurs unitaires

Le spectre des observables joue un rôle important dans ce qui précède, et bien plus crucial encore dans les paragraphes suivants. Il est donc important d'étudier les opérateurs qui conservent ce spectre dans l'opération de conjugaison $\text{GL}(\mathcal{H}) \rightarrow \text{GL}(\mathcal{H})$ définie, pour un opérateur S inversible quelconque par :

$$T_S : A \mapsto A' = S A S^{-1}. \quad (\text{IV.10})$$

On montre que cette condition de conservation du spectre est réalisée par les opérateurs unitaires, c'est-à-dire qui vérifient les relations :

$$S^\dagger S = S S^\dagger = 1 \quad \text{soit} \quad S^{-1} = S^\dagger.$$

Justification : On sait que cette opération définit une relation de similitude entre A et A' , qui ont donc des spectres (ensemble des valeurs propres) identiques. Pour que les vecteurs propres aient les propriétés

7. Par contre, on n'a *pas* la généralisation complète du crochet : en règle générale,

$\frac{1}{i\hbar} [f(\mathbf{r}, \mathbf{p}), g(\mathbf{r}, \mathbf{p})] \neq \{f, g\} \equiv \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}}$

8. On pourrait les obtenir en utilisant le calcul tensoriel (en notations d'Einstein) :

$[\mathbf{L}_i, \mathbf{r}] = -i\hbar \frac{\partial \varepsilon_{ikl} r_k p_l}{\partial r_j} r_k = -i\hbar \varepsilon_{ikl} r_k \frac{\partial p_l}{\partial p_j} = i\hbar \varepsilon_{ijl} r_k$ soit $[\mathbf{L} \cdot \mathbf{u}, \mathbf{r}] = i\hbar \mathbf{u} \wedge \mathbf{r}$ et $[\mathbf{L} \cdot \mathbf{u}, \mathbf{p}] = i\hbar \mathbf{u} \wedge \mathbf{p}$

adéquates, il faut de plus imposer que A' soit une observable, et ce quelle que soit l'observable de départ A . On doit alors imposer à S la relation :

$$A' = A'^\dagger = (S A S^{-1})^\dagger = S^{-1\dagger} A^\dagger S^\dagger = S^{-1\dagger} A S^\dagger$$

Comme cela doit être vrai pour tout A , on en déduit la relation entre les opérateurs S^\dagger et S .

Ces opérateurs unitaires sont la généralisation pour un espace complexe de la notion d'opérateurs orthogonaux pour un espace euclidien réel. Ils représentent donc des isométries, et notamment transforment une base orthonormée en une autre base orthonormée. Vus comme des changements de base selon la relation (IV.10), ils représentent dans le cadre quantique des changements d'observateur ou de point de vue, et jouent un rôle central dans l'étude de l'évolution temporelle, laquelle fait l'objet du paragraphe 4 dans ce chapitre⁹.

Un opérateur unitaire S possède les propriétés suivantes :

- Deux vecteurs propres associés à des valeurs propres distinctes sont orthogonaux.
- Les valeurs propres sont des nombres complexes de module 1.
- Comme toute opérateur normal¹⁰, il est diagonalisable en base orthonormée¹¹.

Plus généralement, les opérateurs unitaires représentent des transformations liées aux propriétés de symétrie et invariances du système physique. À titre d'exemple fondamental, p étant l'opérateur associé à l'invariance par translation de l'espace physique, il permet de construire l'opérateur de translation $\mathbf{T}(a) = \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{a}/\hbar)$, qui translate les fonctions d'onde de a (point de vue actif), ou les systèmes de coordonnées de $-a$ (point de vue passif). En effet :

$$[\mathbf{r}, \mathbf{T}(a)] = i\hbar \frac{\partial \mathbf{T}(a)}{\partial \mathbf{p}} = \mathbf{a} \mathbf{T}(a) \quad \text{donc} \quad \mathbf{T}(a) \mathbf{r} \mathbf{T}^{-1}(a) = \mathbf{r} - \mathbf{a} .$$

On peut aussi voir cela en décrivant l'action de $\mathbf{T}(a)$ le point de vue de la mécanique ondulatoire, en reconnaissant un développement de Taylor :

$$\mathbf{T}(a) \psi(w) = \exp\left(-at \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) \psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-a)^n}{n!} \psi^{(n)}(x) = \psi(x - a) .$$

De la même façon, mais nous aurons l'occasion d'un revenir plus longuement, le moment cinétique $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$ permet de construire les opérateurs de rotation et le hamiltonien H les translations dans le temps.

Opérateurs Parité Un autre exemple d'opérateur unitaire est « l'opérateur parité » Π qui représente une symétrie centrale. Il est défini par :

$$\Pi \mathbf{r} \Pi = -\mathbf{r} , \quad \Pi \mathbf{p} \Pi = -\mathbf{p} \quad \text{et donc} \quad \Pi \mathbf{L} \Pi = \mathbf{L} .$$

Comme toute symétrie, cet opérateur est involutif (c'est à vérifier $\Pi^2 = 1$), et est à la fois unitaire et hermitique. Ses valeurs propres sont donc des nombres réels de module un, soit -1 et 1 .

2.4 d) Diagonalisation simultanée

Lorsque deux opérateurs ne commutent pas, il n'est pas possible trouver une *base* de vecteurs propres communs.

COHEN-TANNOUDJI
et al., § II.D.3a)
ASLANGUL, § 13.5

Justification : Si $[A, B] \neq 0$ et que $|u\rangle$ est tel que $A|u\rangle = a|u\rangle$ et $B|u\rangle = b|u\rangle$, on a $[A, B]|u\rangle = 0$, ce qui est tout à fait possible pour un vecteur donné, mais si c'est le cas pour *tous* les vecteurs d'une base, on aboutit à la conclusion absurde que $[A, B] = 0$.

Inversement, lorsque deux opérateurs commutent, ils peuvent être « simultanément diagonalisés », c'est-à-dire que l'on peut trouver une base de vecteurs propres communs, dans laquelle les deux opérateurs sont diagonaux. Cette propriété peut être démontrée simplement en dimension finie, et nous admettrons que c'est aussi le cas en dimension

9. Les transformations unitaires jouent vis à vis de la mécanique quantique le même rôle que celui des transformations canoniques pour la mécanique classique hamiltonienne.

10. Un opérateur normal est un opérateur N tel que $N^\dagger N = N N^\dagger$.

11. De façon très générale, si A est un opérateur hermitique, l'opérateur $S = \exp(iA)$ est un opérateur unitaire et la réciprocité réciproque est vraie.

infinie, même si les théorèmes mathématiques imposent des conditions spécifiques, de compacité ou de *vraie* diagonalisabilité.

Justification : Les sous-espaces propres de A sont stables par l'action de l'autre B . En vertu de la diagonalisabilité de A , on peut décomposer l'espace \mathcal{H} en somme directe orthogonale de ses sous-espaces propres : $\mathcal{H} = \bigoplus_a \mathcal{E}_a$. Il suffit alors de diagonaliser la restriction de B à chacun de ces sous-espaces.

Cette diagonalisation simultanée est indispensable chaque fois que l'on a des dégénérences (c'est-à-dire des espaces propres de dimension supérieure à 1), car alors la donnée *d'une* valeur propre ne suffit pas à caractériser un état de façon univoque. Si les deux opérateurs A et B suffisent à préciser l'état (à une phase près), celui-ci pourra être noté de façon synthétique $|a, b\rangle$ où a et b sont les valeurs propres respectivement associées à A et B pour ce vecteur.

2.4 e) Notion d'ECOC

COHEN-TANNOUDJI
et al., § II.D.3b)
ASLANGUL, § 12.1.3
LE BELLAC, § 2.3.3

Si la donnée des valeurs propres de deux opérateurs ne suffit pas, on pourra ajouter autant d'observables supplémentaires que nécessaire, à condition que celles-ci commutent avec toutes les autres. Un ensemble minimal de tels opérateurs (A, B, \dots, Z) permettant de caractériser de façon unique les états $|a, b, \dots, z\rangle$ est appelé « Ensemble complet d'observables qui commutent », en abrégé « ECOC ».

Exemples Un exemple élémentaire est fourni par l'opérateur x^2 . Ses sous-espaces propres sont de toute évidence de dimension 2, engendrés par $|x\rangle$ et $| - x\rangle$ pour chaque valeur propre $\lambda = x^2$. On peut alors introduire l'observable x lui-même, dont le signe permet de savoir si on a affaire à l'un ou à l'autre de ces deux états. On a bien sûr $[x, x^2] = 0$, et on écrira alors les états $|x^2, \pm\rangle$ pour l'ECOC $\{x^2, \text{sign}(x)\}$.

Un autre choix possible est d'utiliser la parité Π , telle que $[x^2, \Pi] = 0$. On aura alors les deux états propres communs pair : $(|x\rangle + | - x\rangle)/\sqrt{2}$ et impair : $(|x\rangle - | - x\rangle)/\sqrt{2}$. On peut écrire ces états $|x^2, \pm 1\rangle$ pour l'ECOC $\{x^2, \Pi\}$. Notons qu'il ne suffit pas de donner les valeurs propres mais il faut préciser quel ECOC est utilisé.

3 La mesure

3.1 Les postulats

Lors de la mesure d'une grandeur A , sur un état $|\psi\rangle$ normé :

1. Les résultats possibles sont les valeurs propres (réelles) de A , et lors d'une mesure unique, il apparaît aléatoirement une seule des valeurs propres.
2. Chaque valeur propre a apparaît avec une probabilité $^{12}\mathcal{P}(a) = \langle\psi|\mathsf{P}_a|\psi\rangle$, où P_a le projecteur sur l'espace propre \mathcal{E}_a associé à la valeur a .
3. Après la mesure, l'état $|\psi\rangle$ est projeté sur l'espace \mathcal{E}_a associé au résultat a , soit :

$$|\psi'\rangle \propto \mathsf{P}_a |\psi\rangle$$

Dans le cas où la valeur propre a est non dégénérée, le projecteur est simplement

$\mathsf{P}_a = |a\rangle\langle a|$, et en supposant $|a\rangle$ normé, on a aussi $\mathcal{P}(a) = |\langle a|\psi\rangle|^2$ et $|\psi'\rangle = |a\rangle$.

Dans le cas contraire, si $\{|a, i\rangle\}$ est une base (orthonormée) de l'espace \mathcal{E}_a , on a :

$$\mathsf{P}_a = \sum_i |a, i\rangle\langle a, i|, \quad \mathcal{P}(a) = \sum_i |\langle a, i|\psi\rangle|^2 \quad \text{et} \quad |\psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{P}(a)}} \sum_i \langle a, i|\psi\rangle |a, i\rangle.$$

Ces équations s'étendent assez naturellement au cas d'une base continue, si ce n'est bien sûr que l'on va obtenir un petit intervalle de valeurs propres, et la probabilité $\mathcal{P}(a)$

12. En supposant que l'on réitère la mesure sur des systèmes préparés dans l'état $|\psi\rangle$.

COHEN-TANNOUDJI
et al., § III.B.3
LE BELLAC, § 4.1.2
ASLANGUL, § 13.1.2,
13.14

est remplacée par une *densité* de probabilité :

$$\mathcal{P}(a < x < a + da) = p(a) da, \quad \text{où} \quad p(a) = |\langle a | \psi \rangle|^2$$

$$\text{et} \quad |\psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{P}(a < x < a + da)}} \int_a^{a+da} dx \langle x | \psi \rangle |x\rangle.$$

On notera que ces notations sont cohérentes avec le fait que, compte tenu de la relation d'orthonormalisation généralisée, la dimension de $|a\rangle$ est l'inverse de la racine de celle de a , et $p(a) = |\langle a | \psi \rangle|^2$ a donc bien de la dimension d'une densité en a . Bien sûr, dans un cas concret, l'instrument de mesure a une résolution finie, et on va donc obtenir un résultat dans un intervalle de largeur δa , et on devra sommer les probabilités associées aux intervalles infinitésimaux.

3.2 Contenu physique

Ces postulats sont certainement ceux qui posent le plus question quant à l'interprétation de la physique quantique.

En raison du rôle important qu'elle joue, la quantité complexe $\langle a | \psi \rangle$ est appelée « amplitude de probabilité » (par analogie à l'amplitude en optique), qu'il faut éléver au carré pour obtenir l'intensité.

Il est essentiel de bien voir ici que (i) le résultat d'une mesure n'est jamais certain (à moins qu'on ait déjà fait exactement la même un très court instant auparavant), ce qui heurte notre conception réaliste et déterministe, (ii) la mesure modifie l'état de l'objet mesuré, et cela d'une façon qui dépend du résultat obtenu pour la mesure !

Si une mesure a donné la valeur propre a , l'état quantique initial a été projeté en $|\psi_1\rangle$ sur l'espace \mathcal{E}_a , et une mesure réitérée de la même observable donnera à nouveau le résultat a . Il est remarquable que, si on a entre-temps mesuré une observable B incompatible, c'est-à-dire qui ne commute pas avec A , ce n'est plus le cas. En effet cette mesure de B aura généralement projeté le ket en $|\psi_2\rangle$ appartenant à un sev \mathcal{E}_b qui n'est ni parallèle ni orthogonal à \mathcal{E}_a et lors de la nouvelle mesure de A on pourra alors obtenir un autre résultat a' . Cette situation est illustrée en dimension 2 sur la figure IV.1 où les états projetés sont représentés normalisés, comme l'indique leur appartenance au cercle unité.

Le caractère contre-intuitif de ces postulats, en ce sens qu'ils heurtent notre sens physique éduqué à la physique classique, est un point essentiel qui a fait longtemps débat, notamment à cause des oppositions d'Einstein ou de de Broglie. Le caractère aléatoire du résultat et le principe de projection du paquet d'onde ont donné lieu à bien des interprétations étranges comme la théorie des mondes multiples d'Everett, et à des théories tendant à les éliminer comme les théories à variables cachées.

3.3 Exemples

Spin 1/2 Plaçons nous dans l'espace \mathcal{H}_S et supposons que l'on mesure les composantes cartésiennes S_x et S_z du spin. On introduit les 3 matrices de Pauli, qui s'écrivent :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

et on note $\boldsymbol{\sigma}$ le vecteur dont les trois composantes sont $(\sigma_z, \sigma_x, \sigma_y)$. Nous admettrons que dans la base $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$, l'opérateur spin \mathbf{S} est représenté par $\hbar\boldsymbol{\sigma}/2$.

On vérifie sans peine que les valeurs propres des composantes de \mathbf{S} sont $\pm\hbar/2$, et que les projecteurs associés sont $P_{\pm i} = (\mathbb{1} \pm \sigma_i)/2$ pour $i \in (x, y, z)$. Si l'état initial est de la forme $|\psi\rangle = \alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle$, les résultats de probabilités sont :

$$S_z : \begin{cases} \mathcal{P}(+z) = |\alpha|^2 & \rightarrow |\psi'\rangle = |\uparrow\rangle \\ \mathcal{P}(-z) = |\beta|^2 & \rightarrow |\psi'\rangle = |\downarrow\rangle \end{cases} \quad S_x : \begin{cases} \mathcal{P}(+x) = |\alpha + \beta|^2/2 & \rightarrow |\psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) \\ \mathcal{P}(-x) = |\alpha - \beta|^2/2 & \rightarrow |\psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle) \end{cases}$$

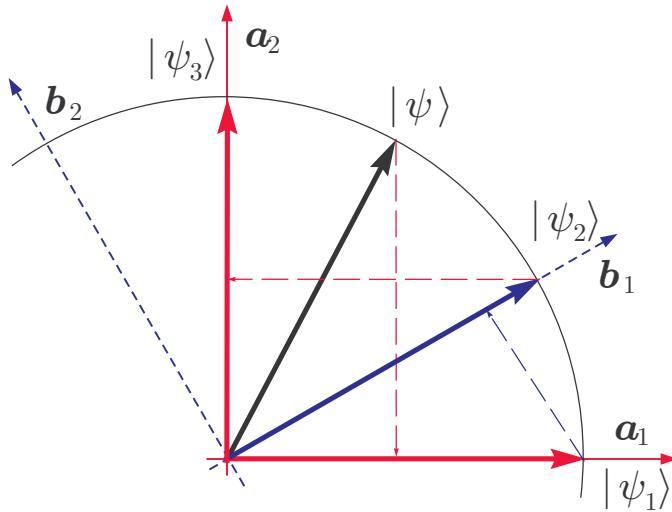


Fig. IV.1 – Illustration du postulat de projection du paquet d’onde, pour deux observables incompatibles A et B. Les axes propres de A sont en traits continus rouges, repérés par les valeurs propres a_1 et a_2 , tandis que ceux de B sont en tirets bleus et repérés par les valeurs propres b_1 et b_2 . L’état initial $|\psi\rangle$ (en noir) est de direction arbitraire. Un première mesure de A donnant le résultat a_1 projette le ket selon $|\psi\rangle \mapsto |\psi_1\rangle$ (horizontal rouge). Une mesure de B donnant le résultat b_1 projette l’état selon $|\psi_1\rangle \mapsto |\psi_2\rangle$ sur l’axe correspondant (en bleu). Enfin une seconde mesure de A peut donner a_2 et projette alors le ket selon $|\psi_2\rangle \mapsto |\psi_3\rangle$ (vertical rouge).

Le point notable de ce résultat est que la mesure de S_z ne dépend que des modules des amplitudes α et β , alors que celle de S_x implique de sommer des amplitudes avant de prendre le carré. De ce fait, le résultat dépend de la phase relative des amplitudes, ce qui est le mécanisme de base pour faire apparaître des interférences.

COHEN-TANNOUDJI
et al., § II.E.2b)

Mesure de position On se place dans \mathcal{H}_x , et on mesure x sur un paquet d’onde de fonction d’onde $\varphi(x)$, caractérisée par un écart-type largeur Δx . On suppose que l’appareil de mesure a une résolution δx , avec une fonction de réponse $\eta(x)$ normée, c’est à dire que $\int dx \eta(x) = \delta x$. D’après ce qui précède, la densité $p(x)$ est $|\langle x | \varphi \rangle|^2 = |\varphi(x)|^2$. En appliquant les formules précédentes, la probabilité de trouver x_0 à δx près est :

$$\mathcal{P}(x_0 - \delta x/2 < x < x_0 + \delta x/2) = \int dx' \eta(x' - x_0) |\varphi(x')|^2 .$$

Si δx est assez petit, c’est-à-dire $\delta x \ll \Delta x$, on peut négliger la variation de $|\varphi(x)|^2$ sur l’étendue δx , d’où simplement :

$$\mathcal{P}(x_0 - \delta x/2 < x < x_0 + \delta x/2) = \int |\varphi(x')|^2 \eta(x' - x_0) dx' \approx |\varphi(x_0)|^2 \underbrace{\int \eta(x' - x_0) dx'}_{\delta x} = |\varphi(x_0)|^2 \delta x ,$$

qui est bien une quantité sans dimension, proportionnelle à l’ouverture δx du détecteur et à la densité de probabilité $|\varphi(x_0)|^2$.

Mesure de la probabilité d’être dans un état Il est fréquent que, suite à un processus aléatoire, on s’intéresse à la probabilité d’être dans un état ou un groupe d’états voisins. Cela ne semble pas être une mesure au sens usuel du terme. Toutefois, lors d’une « vraie » mesure, pour une valeur non-dégénérée, le postulat nous donne la probabilité de trouver a , qui peut être comprise comme celle d’être dans le « bon » état $|a\rangle$. Avec les règles générales, nous dirons que la probabilité d’être dans un groupe d’états $\{| \varphi_i \rangle\}$ est celle de trouver la valeur propre 1 dans la mesure du projecteur $P = \sum_i | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i |$. Un exemple important d’application est la notion de « fidélité » : dans une expérience fondée sur un protocole devant conduire à préparer un état « théorique » donné $|\psi_0\rangle$, la qualité de chaque

réalisation expérimentale $|\varphi_i\rangle$ est caractérisée par le nombre $f = \mathcal{P}(|\psi_0\rangle) = |\langle\psi_0|\varphi_i\rangle|^2$, ou sa valeur moyenne sur un grand nombre de réalisations.

3.4 Moyenne et variance

Dans bien des cas, on s'intéresse davantage à la valeur moyenne des résultats de mesure, soit parce que l'on n'a expérimentalement accès qu'à celle-ci, soit parce que la mesure est réalisée un grand nombre de fois sur des systèmes identiques initialement préparés dans le même état.

En application directe du postulat, la valeur moyenne de A dans l'état $|\psi\rangle$ s'écrit :

$$\langle A \rangle = \sum_a a \mathcal{P}(a) = \sum_a a \langle \psi | P_a | \psi \rangle = \left\langle \psi \left| \left(\sum_a a P_a \right) \right| \psi \right\rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle ,$$

où l'on a utilisé le caractère complet et orthogonal de la familles des $\{P_a\}$, c'est à dire le fait que $P_a P_{a'} = 0$ si $a \neq a'$ et $\sum_a P_a = \mathbb{1}$, c'est à dire en fait la diagonalisabilité de A . Comme la valeur moyenne dépend de $|\psi\rangle$, elle sera notée $\langle A \rangle_\psi$ lorsqu'il peut y avoir une ambiguïté.

La valeur moyenne est évidemment réelle, puisque A est autoadjoint. On notera à cet égard que pour deux opérateurs autoadjoints ne commutant pas, $\langle AB \rangle$ est le complexe conjugué de $\langle BA \rangle$, qui sont généralement complexes. En revanche la valeur moyenne de l'opérateur symétrisé $(AB + BA)/2$ est bien réelle puisque cet opérateur est hermitique.

La valeur moyenne $\langle A \rangle$ est en outre nécessairement comprise entre la plus faible valeur propre de A (si le spectre est borné inférieurement) et la plus élevée (si le spectre est borné supérieurement).

On peut alors utiliser les règles usuelles des probabilités pour calculer les moments centrés d'ordre plus élevé, et notamment la variance $\text{var}(A)$ et l'écart-type ΔA :

$$\text{var}(A) = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = (\Delta A)^2$$

En application du cas d'égalité du théorème de Cauchy-Schwarz, $\text{var}(A)$ s'annule si et seulement si $|\psi\rangle$ (non nul) est un vecteur propre de A , et la valeur propre est alors le nombre $\langle A \rangle$. On peut le voir de façon plus simple en notant que $\text{var}(A) = \| (A - \langle A \rangle) |\psi\rangle \|^2 = 0$ implique que le ket $(A - \langle A \rangle) |\psi\rangle$ soit nul, d'où le résultat.

Exemple important : La densité de probabilisé de présence $\mathcal{P}(r) = |\langle r | \psi \rangle|^2$ est elle-même la valeur moyenne du projecteur $|r\rangle\langle r|$, où r désigne un point d'observation particulier. De même, le courant de probabilité est aussi une valeur moyenne :

$$\mathcal{P}(r) = \langle \psi | |r\rangle\langle r| | \psi \rangle \quad \text{et} \quad \mathcal{J}(r) = \langle \psi | \mathbf{J} | \psi \rangle \quad \text{où} \quad \mathbf{J} = \frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{p}}{m} |r\rangle\langle r| + |r\rangle\langle r| \frac{\mathbf{p}}{m} \right) .$$

3.5 Inégalités de Heisenberg

Au chapitre II nous avons introduit l'inégalité de Heisenberg comme résultant du caractère ondulatoire de la mécanique, et plus spécifiquement de la transformation de Fourier. Nous allons la reprendre ici dans un cadre algébrique plus général et établir rigoureusement la borne inférieure.

Considérons donc un état $|\psi\rangle$ donné et deux opérateurs A et B ne commutant pas. On se convainc que, $\langle A \rangle$ et $\langle B \rangle$ étant des simples nombres réels, $A' = A - \langle A \rangle$ et $B' = B - \langle B \rangle$ sont deux opérateurs hermitiques, de moyenne nulle, tels que :

$$[A', B'] = [A, B] = iC \quad \text{où } C \text{ est hermitique, et} \quad \text{var}(A) = \langle A'^2 \rangle , \text{var}(B) = \langle B'^2 \rangle$$

Évaluons alors, pour λ réel quelconque, la norme $N(\lambda)$ définie par :

$$N^2(\lambda) = \|(A' - i\lambda B')\|^2 = \langle \psi | (A + i\lambda B')(A' - i\lambda B') | \psi \rangle = \langle A'^2 \rangle - \underbrace{i\lambda \langle [A', B'] \rangle}_{\lambda \langle C \rangle} + \lambda^2 \langle B'^2 \rangle$$

Cette norme étant réelle et positive, on en déduit que son discriminant est négatif, soit :

$$\langle C \rangle^2 - 4\langle A'^2 \rangle \langle B'^2 \rangle \leq 0 \quad \text{c'est-à-dire} \quad \boxed{\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{|[A, B]|}{2}}.$$

Pour x et p , tels que $[x, p] = i\hbar \mathbb{1}$, on obtient bien l'inégalité donnée au chapitre II.

Cas d'égalité Un cas intéressant est celui où l'inégalité est une égalité (« saturation » de l'inégalité). Un vecteur $|\psi\rangle$ qui réalise ce minimum est appelé « état minimal » ou « état cohérent ». Cela correspond clairement au cas où le discriminant est nul, ce qui signifie qu'il existe un nombre réel λ_0 pour lequel la norme $N(\lambda)$ s'annule. Le vecteur $|\psi\rangle$ doit donc satisfaire l'égalité :

$$\left((A - \langle A \rangle) - i\lambda_0 (B - \langle B \rangle) \right) |\psi\rangle = 0 .$$

Dans le cas de x et p , en notant $x_0 = \langle x \rangle$, $p_0 = \langle p \rangle$, cette équation s'écrit et en termes de fonction d'onde :

$$(x - x_0)\psi(x) - i\lambda_0 \left(-\frac{\hbar}{i} \psi'(x) - p_0 \psi(x) \right) = 0 \iff \frac{\psi'}{\psi} = -\frac{(x - x_0)}{\hbar\lambda_0} + i \frac{p_0}{\hbar} .$$

En supposant $\lambda_0 > 0$, et en posant $w = \sqrt{\hbar\lambda_0}$, cette équation différentielle (linéaire du premier ordre à variables séparées) s'intègre en :

$$\psi(x) = A \exp \left(-\frac{(x - x_0)^2}{2w^2} \right) e^{ip_0 x / \hbar} .$$

L'état cohérent est donc exactement le paquet d'onde gaussien que nous avons postulé au § 2.4. Il vérifie $\Delta x = w/\sqrt{2}$ et $\Delta p = \sqrt{\hbar/2\lambda_0}$ et on a donc bien $\Delta x \times \Delta p = \hbar/2$.

3.6 États intriqués et projection du paquet d'ondes

Le postulat relatif à la projection du paquet d'onde a des conséquences bien plus importantes que celles liées aux observables incompatibles relevées au § 3.1. On considère un système de deux spins 1/2 préparés dans l'état non séparable (état de Bell) :

$$|\Phi\rangle = \frac{|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle}{\sqrt{2}} .$$

Même si les deux spins sont très éloignés l'un de l'autre, et que deux opérateurs distants peuvent chacun mesurer le spin dont ils disposent localement, on a la prédiction intriguante : quel que soit le résultat obtenu par le premier opérateur, le second opérateur, même très distant, devra obtenir le même résultat, car la première mesure projettera l'état en $|\uparrow\uparrow\rangle$ ou (exclusif) en $|\downarrow\downarrow\rangle$. Ce qui signifie que la projection du paquet d'onde pour le premier spin affecte de façon instantanée le second : la physique quantique et non-locale !

Des états intriqués de ce type sont à la base de la reformulation faite en 1951 par David BOHM du fameux paradoxe EPR (Einstein, Podolsky, Rosen, 1935). C'est sur cette base que John BELL, en 1964, établit les inégalités éponymes permettant, selon qu'elles sont vérifiées ou violées, une vérification expérimentale de cette prédiction.

4 Évolution temporelle

4.1 Hamiltonien

Le dernier postulat est celui qui décrit l'évolution temporelle. Nous allons en donner les deux formulations et montrer leur équivalence. On doit dans les deux cas utiliser le hamiltonien H du système. Lorsque ce dernier possède un équivalent classique (particule dans puits, moment magnétique dans un champ, etc.) on peut l'obtenir à partir du hamiltonien classique par la procédure de quantification canonique décrite au § 2.4 a). Quand H est indépendant du temps, il représente l'énergie du système, mais ce n'est pas toujours le cas.

Ainsi pour un système mécanique, on obtiendra généralement un « hamiltonien standard », qui est la somme d'une forme quadratique positive en \mathbf{p} (énergie cinétique) et d'une fonction de \mathbf{r} (énergie potentielle) :

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{ij} a_{ij} \mathbf{p}_i \mathbf{p}_j + V(\mathbf{r}) ,$$

où \mathbf{p} et \mathbf{r} peuvent être relatifs à plusieurs particules, et les coefficients a_{ij} sont liés aux masses des composantes du système.

Pour une particule de masse m et de charge q dans un champ électromagnétique imposé de l'extérieur, décrit par les potentiels $\Phi(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, on a :

$$H = \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2}{2m} + q\Phi(\mathbf{r}, t) .$$

Pour un spin, on aura souvent un couplage linéaire de la forme $\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\Omega}$, mais on rencontre aussi des couplages d'ordre plus élevé, ou des hamiltoniens de la forme $f(\mathbf{r}) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ qui intervient dans la description du couplage spin-orbite dans un atome.

4.2 Équation de Schrödinger

Dans le point de vue dit « de Schrödinger », le principe d'évolution est le suivant :

Les kets évoluent selon l'équation : $i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = H |\psi\rangle$

et les opérateurs n'évoluent que s'ils dépendent explicitement du temps

Dans le cas le plus simple d'une particule dans un potentiel, on a ainsi :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t) \right) |\psi\rangle(t)$$

soit en termes de fonction d'onde :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} (\mathbf{r}, t) = - \frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right)}_{\Delta \psi} + V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) . \quad (\text{IV.11})$$

Une propriété essentielle, qui est intimement liée à l'existence des états formés par combinaison linéaire, est la *linéarité* $|\psi\rangle$ de l'équation de Schrödinger : si l'évolution de l'état initial $|\varphi_1\rangle$ est donnée par $|\psi_1\rangle(t)$ et de même pour $|\varphi_2\rangle$ et $|\psi_2\rangle(t)$, alors l'évolution d'une combinaison linéaire de la forme $|\Phi\rangle = \alpha|\varphi_1\rangle + \beta|\varphi_2\rangle$ à l'instant initial est donnée par $|\Psi\rangle(t) = \alpha|\psi_1\rangle(t) + \beta|\psi_2\rangle(t)$.

Lorsque le hamiltonien est constant (indépendant du temps), on peut simplifier cette équation en séparant la variable temps des variables d'espace. Comme nous l'avons vu au

chapitre II (§ 2.5) on est conduit à rechercher les états « stationnaires » définis comme les états propres de l'observable H , vérifiant l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = H |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (\text{IV.12})$$

où la valeur propre est l'énergie E de l'état considéré. L'évolution temporelle des ces états est alors de la forme simple $|\psi\rangle(t) = e^{-iEt/\hbar} |\psi\rangle(0)$, ce qui assure la caractère constant de $|\langle r|\psi\rangle|^2$ ainsi que de nombreuses autres quantités comme nous le verrons plus loin. La détermination des états stationnaires, qui forment une base orthonormée $\{|\varphi_j\rangle\}$, fournit une solution formelle de l'équation de Schrödinger pour n'importe quel état initial $|\psi\rangle$, en utilisant la linéarité soulignée précédemment :

$$|\psi\rangle(t_0) = \sum_j c_j(t_0) |\varphi_j\rangle \implies |\psi\rangle = \sum_j c_j(t_0) e^{-iE_j(t-t_0)/\hbar} |\varphi_j\rangle. \quad (\text{IV.13})$$

La détermination des états stationnaires est donc en principe suffisante pour connaître la dynamique de tout état, si du moins on est en mesure d'extraire la signification physique de la sommation au second membre de (IV.13).

Toutefois, l'EDP indépendante du temps à laquelle se réduit l'équation aux valeurs propres (IV.12) dans le cas du hamiltonien standard (IV.11) est – sauf circonstances exceptionnelles – impossible à résoudre exactement de façon analytique. Grâce à la linéarité et à la forme relativement simple du laplacien, il est en revanche relativement aisément de le faire de façon numérique. Nous étudierons cependant quelques cas particuliers, importants pour leur contenu physique, où la résolution peut être faite exactement, notamment grâce à la simplification obtenue par la méthode de « séparation des variables », lorsqu'elle est possible.

Pour séparer les variables d'espace, on pourra utiliser les coordonnées cartésiennes si le potentiel est la somme de deux (ou trois) potentiels dépendant chacun d'un jeu réduit de variables. C'est notamment le cas dans les « puits quantiques » de semi-conducteurs, où le potentiel ne confine les particules que dans une direction de l'espace (disons z). Le mouvement est alors décrit par le produit tensoriel d'un mouvement libre dans les directions x et y et d'un puits de potentiel 1D dans la direction z . De façon plus générale, on peut choisir l'un des 12 systèmes de coordonnées curvilignes pour lequel le laplacien peut être séparé, à condition que la symétrie du potentiel s'y prête aussi. C'est notamment le cas pour le mouvement d'une particule dans un potentiel central, où les coordonnées sphériques sont les plus adaptées, comme nous montrerons dans paragraphe du chapitre V consacré à ce problème.

4.3 Équation de Heisenberg

Dans le point de vue dit « de Heisenberg » le rôle des kets et des opérateurs est inversé :

Les opérateurs évoluent selon l'équation : $\frac{dA}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [A, H] + \frac{\partial A}{\partial t}$
--

Les kets n'évoluent pas

Nous admettrons ici, et montrerons un peu plus loin (§ 4.5) que cette forme du postulat d'évolution est strictement équivalente à celle fondée sur l'équation de Schrödinger.

Un intérêt évident de cette équation est qu'elle est le pendant exact de l'équation d'évolution des variables classiques en utilisant la correspondance $\{ , \} \rightarrow [,] / i\hbar$ précédemment introduite. Elle permet souvent d'accéder à l'évolution des grandeurs physiques de façon plus générale que si l'on fixe un état en particulier. Elle donne aussi une signification au calcul des différents commutateurs sur lesquels nous avons insisté au paragraphe précédent.

États stationnaires Les états stationnaires sont définis, comme précédemment, comme les états propres de l'opérateur \mathbf{H} . L'équation de Heisenberg nous indique qu'ils n'ont pas seulement une densité de probabilité $\mathcal{P}(\mathbf{r})$ constante, mais que les valeurs moyennes de *tous* les opérateurs — sans dépendance explicite par rapport au temps — sont constantes. En effet si nous évaluons la valeur moyenne de l'équation de Heisenberg dans un état stationnaire $|\varphi\rangle$ d'énergie E , en faisant $\partial\mathbf{A}/\partial t = 0$, on a :

$$\frac{d}{dt} \langle \varphi | \mathbf{A} | \varphi \rangle = \langle \varphi | \frac{d\mathbf{A}}{dt} | \varphi \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi | \mathbf{A} \mathbf{H} - \mathbf{H} \mathbf{A} | \varphi \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi | \mathbf{A} E - E \mathbf{A} | \varphi \rangle = 0$$

Notons bien que nous avons ici utilisé l'herméticité de \mathbf{H} pour écrire $\langle \varphi | \mathbf{H} = \langle \varphi | E$ et non $\langle \varphi | \mathbf{H}^+ = \langle \varphi | E^*$ comme le vérifierait un opérateur quelconque ; en revanche, l'éventuelle herméticité de \mathbf{A} ne joue ici aucun rôle.

On peut reprendre la même approche pour calculer l'évolution temporelle d'un élément de matrice non-diagonal de \mathbf{A} (avec toujours $\partial\mathbf{A}/\partial t = 0$) :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \varphi_j | \mathbf{A} | \varphi_k \rangle &= \langle \varphi_j | \frac{d\mathbf{A}}{dt} | \varphi_k \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_j | \mathbf{A} \mathbf{H} - \mathbf{H} \mathbf{A} | \varphi_k \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_j | \mathbf{A} E_k - E_j \mathbf{A} | \varphi_k \rangle = i\omega_{jk} \langle \varphi_j | \mathbf{A} | \varphi_k \rangle, \end{aligned} \quad (\text{IV.14})$$

où $\omega_{jk} = (E_j - E_k)/\hbar$ est la fréquence de Bohr entre les niveaux $|\varphi_j\rangle$ et $|\varphi_k\rangle$, ce qui montre que $\langle \varphi_j | \mathbf{A} | \varphi_k \rangle(t) = e^{i\omega_{jk}t} \langle \varphi_j | \mathbf{A} | \varphi_k \rangle(0)$. Cette évolution temporelle est exactement celle que Heisenberg avait pressenti dès 1925 et formulée avec Pauli et Born sous le nom de « mécanique des matrices ». Cette formulation de la mécanique quantique est donc la solution de l'équation de Heisenberg dans la base particulière des états propres de \mathbf{H} ¹³.

Constantes du mouvement Le commutateur présent dans l'équation de Heisenberg prévoit (pour des opérateurs indépendants du temps) $\langle \mathbf{A} \rangle(t) = \text{Cste}$ pour deux types d'états : (i) les vecteurs propres de \mathbf{H} (états stationnaires) et (ii) états propres de \mathbf{A} (états ayant une valeur de \mathbf{A} bien définie, avec $\Delta\mathbf{A} = 0$).

Pour un état quelconque $|\psi\rangle$ hors de ces cas particuliers, la valeur moyenne de l'opérateur $\langle \mathbf{A} \rangle(t)$ ne sera généralement pas constante, car $|\psi\rangle$ peut avoir une amplitude non nulle sur des états stationnaires d'énergie différente, et la valeur moyenne implique alors des termes oscillants.

Il existe toutefois une exception notable : les observables \mathbf{A} qui commutent avec le hamiltonien \mathbf{H} . Si ces opérateurs ne dépendent pas explicitement du temps, ils sont strictement constants. Ces opérateurs qui n'évoluent au cours du temps sont appelés, comme en mécanique classique, « constantes du mouvement » ou « intégrales premières ». Dans le point de vue du paragraphe précédent, et en utilisant l'idée de la diagonalisation simultanée de \mathbf{H} et de la constante du mouvement \mathbf{A} , on constate que les termes qui oscillent à la fréquence de Bohr (cf. (IV.14) ci-dessus) sont en fait identiquement nuls, car \mathbf{A} ne peut pas coupler pas des états d'énergies différentes.

En conséquence, la recherche d'un ECOC utile comportera généralement le hamiltonien, assorti d'un nombre suffisant de constantes du mouvement « compatibles » (c'est à dire commutant entre elles) et indépendantes. Pour une particule à 3D dépourvue de spin, le nombre de constantes additionnelles nécessaires est exactement 2.

13. Dans le point de vue de Schrödinger, on aurait $|\varphi_k(t)\rangle = e^{-iE_k t/\hbar} |\varphi_k(0)\rangle$ et $\langle \varphi_j(t)| = e^{iE_j t/\hbar} \langle \varphi_j(0)|$, dont on déduit :

$$\langle \varphi_j(t) | \mathbf{A} | \varphi_k(t) \rangle = e^{iE_j t/\hbar} \langle \varphi_j(0) | \mathbf{A} | \varphi_k(0) \rangle e^{-iE_k t/\hbar} = e^{i\omega_{jk} t} \langle \varphi_j(0) | \mathbf{A} | \varphi_k(0) \rangle$$

qui donne exactement le même résultat.

4.4 L'opérateur d'évolution

Nous revenons ici au point de vue de Schrödinger. La linéarité de l'équation de Schrödinger et le fait que l'évolution d'un état $|\psi\rangle$ quelconque soit donnée par la transformation explicitée à l'équation (IV.13) signifie que le passage de $|\psi(t_0)\rangle$ à $|\psi(t)\rangle$ est une application linéaire, ce qui permet d'écrire :

$$|\psi\rangle(t) = U(t_0, t)|\psi\rangle(t_0) \quad \text{où } U(t_0, t) \text{ est l'opérateur d'évolution de } t_0 \text{ à } t. \quad (\text{IV.15})$$

On peut se convaincre de diverses façons de ce que l'opérateur d'évolution U doit être *unitaire*.

L'argument le plus simple et le plus fondamental porte sur la conservation de la probabilité, qui suppose que le produit hermitien soit conservé. Les autres arguments sont fondés soit sur les développements du § 2.4 c) relatifs aux opérateurs unitaires (conservation du spectre et du caractère autoadjoint des opérateurs), soit sur la « micro-réversibilité de la mécanique quantique », c'est à dire le fait que l'évolution prédicta par l'équation de Schrödinger est invariante par renversement du temps (en changeant i en $-i$), c'est à dire en prenant le conjugué : on peut alors en déduire que $U(t, t_0)$ qui est visiblement l'inverse de $U(t_0, t)$, est aussi obtenu par conjugaison hermitique de ce dernier.

On peut établir l'équation d'évolution de $U(t_0, t)$, obtenue en reportant la définition (IV.15) dans l'équation de Schrödinger (dérivation par rapport à l'instant final t) :

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

et comme l'égalité vectorielle doit être vérifiée quel que soit le ket initial $|\psi\rangle(t_0)$, on a l'identité entre opérateurs :

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t_0, t) = H(t) U(t_0, t) \quad \text{avec la condition initiale } U(t_0, t_0) = \mathbb{1}. \quad (\text{IV.16})$$

Cette équation est une équation différentielle linéaire pour l'opérateur U .

Si $U(t)$ était un nombre complexe et H une constante réelle, la solution de $i\hbar dU/dt = HU$ serait $U(t_0, t) = \exp(-iH(t-t_0)/\hbar)$, ou plus généralement $U(t) = \exp(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(t') dt')$ si H dépend du temps.

Selon les circonstances, la généralisation aux opérateurs peut être vraie ou fausse :

- Si H est constant, en utilisant $U(t_0, t_0) = \mathbb{1}$, on a effectivement :

$$U(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)\right) \quad \text{pour } H \text{ constant.}$$

Cela peut se vérifier en dérivant explicitement cette expression par rapport à t .

- Lorsque H dépend du temps, l'égalité :

$$U(t_0, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(t') dt'\right). \quad (\text{IV.17})$$

ne sera vérifiée que si $H(t')$ commute avec $H(t)$ pour chaque couple (t, t') .

C'est visiblement une condition suffisante, car on peut alors se placer dans la base commune de tous les $H(t)$ et on obtient pour chaque coefficient diagonal une équation différentielle linéaire scalaire avec un taux variable $-iE_j(t)/\hbar$, dont la solution ligne par ligne donne bien l'expression (IV.17) ci-dessus.

Pour montrer que cette condition de commutation est bien nécessaire, on recourt à la solution formelle de (IV.16) :

$$U(t_0, t) = \mathbb{1} + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') U(t') = \mathbb{1} + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') U(t_0, t') - \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' H(t') \int_{t_0}^{t'} dt'' H(t'') U(t_0, t'')$$

où la seconde égalité est obtenue en reportant la première dans elle-même (cette méthode récursive porte le nom de « développement de Dyson ») Dans le troisième terme, on voit que l'ordre compte puisque l'on intègre le produit $H(t')H(t'')$ avec $t_0 \leq t'' \leq t' \leq t$, ce qui correspond à un triangle rectangle de coté $t - t_0$ dans le plan (t', t'') .

En conclusion, l'ensemble des solutions du problème de l'évolution temporelle pour un hamiltonien donné est en principe contenu dans l'opérateur d'évolution correspondant. Toutefois la détermination exacte de celui-ci n'est possible que dans une classe relativement restreinte de problèmes, ceux où les vecteurs propres de H ne dépendent pas du temps.

4.5 Équivalence entre les points de vue de Schrödinger et de Heisenberg

En première lecture, on pourra passer cette section, assez technique, en admettant le résultat, qui a d'ailleurs été montré indirectement au § 4.3 en ce qui concerne les éléments de matrice, et sera vérifié, en ce qui concerne l'évolution des valeurs moyennes, au § 4.6 ci-dessous, consacré au théorème de Ehrenfest.

Nous avons indiqué sans justification que ces deux approches étaient équivalentes. Nous allons montrer ici qu'elles ne diffèrent en effet que par une transformation unitaire, en l'occurrence celle qui est décrite par l'opérateur d'évolution. Le point subtil dans cette étude est l'effet produit par une transformation unitaire dépendant du temps, qui induit une modification non-triviale des équations d'évolution. L'étude générale de ce problème est renvoyée en appendice (cf. Hy) mais nous allons l'écrire ici dans le cas particulier qui nous intéresse.

Partant du point de vue de Schrödinger, impliquant un hamiltonien H , nous transformons les états quantiques par l'application de l'adjoint de l'opérateur d'évolution :

$$|\psi(t)\rangle \rightarrow |\tilde{\psi}(t)\rangle = U(t, t_0)^\dagger |\psi(t)\rangle = U(t, t_0)^\dagger U(t, t_0) |\psi(0)\rangle = |\psi(0)\rangle ,$$

ce qui a bien pour effet de rendre les kets indépendants du temps. Ce résultat est naturel, puisque $U(t, t_0)^\dagger$ « efface » en quelque sorte l'évolution due à H .

Pour que les prédictions physiques soient inchangées dans la transformation unitaire, il faut aussi transformer les observables. Cette transformation sera réalisée par la correspondance :

$$A \rightarrow \tilde{A}(t) = U(t, t_0)^\dagger A U(t, t_0) ,$$

qui conserve les valeurs moyennes car :

$$\langle \tilde{\psi} | \tilde{A}(t) | \tilde{\psi} \rangle = \langle \psi(t) | U(t, t_0) \left(U(t, t_0)^\dagger A U(t, t_0) \right) U(t, t_0)^\dagger | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle .$$

Pour l'étude des équations d'évolution, nous utiliserons notamment l'égalité :

$$i\hbar \frac{d}{dt} U^\dagger(t, t_0) = -U(t, t_0)^\dagger H ,$$

qui découle de (IV.16) par simple conjugaison hermitique.

En ce qui concerne l'évolution des kets transformés, on vérifie que comme attendu :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\tilde{\psi}(t)\rangle &= \left(i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0)^\dagger \right) |\psi(t)\rangle + U(t, t_0)^\dagger \left(i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \right) \\ &= -U(t, t_0)^\dagger H |\psi(t)\rangle + U(t, t_0)^\dagger H |\psi(t)\rangle = 0 . \end{aligned}$$

Pour les observables, on obtient (dépendance de U en (t, t_0) implicite pour abréger) :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{A}(t) &= i\hbar \frac{dU^\dagger}{dt} A U + i\hbar U^\dagger \frac{\partial A}{\partial t} U + i\hbar U^\dagger A \frac{dU}{dt} \\ &= U^\dagger H U + i\hbar U^\dagger \frac{\partial A}{\partial t} U - U^\dagger A H U \\ &= [\tilde{A}, \tilde{H}] + i\hbar \frac{\partial \tilde{A}}{\partial t} , \end{aligned} \tag{IV.18}$$

qui n'est autre que l'équation de Heisenberg pour les observables transformées (c'est-à-dire écrites dans le point de vue de Heisenberg).

4.6 Théorème de Ehrenfest

Un point clé de l'étude du mouvement quantique est l'équation d'évolution des valeurs moyennes. En prenant la valeur moyenne dans un état quantique quelconque décrit un ket $|\psi\rangle$, constant dans le point de vie de Heisenberg, nous obtenons directement les équations d'évolution dites de Ehrenfest :

$$\boxed{\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle + \frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t}} .$$

Bien sûr, le point de vue de Schrödinger conduit à la même équation, en appliquant les mêmes idées que celles conduisant à l'équation (IV.18) ci-dessus. Plus précisément, dans le point de vue de Schrödinger, on peut écrire :

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \underbrace{\left(\frac{d}{dt} \langle \psi | \right) A |\psi\rangle}_{-1/i\hbar \langle \psi | H} + \langle \psi | A \underbrace{\left(\frac{d}{dt} |\psi\rangle \right)}_{1/i\hbar H |\psi\rangle} + \langle \psi | \frac{\partial A}{\partial t} |\psi\rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | [A, H] |\psi\rangle + \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi | A |\psi\rangle .$$

Appliqué au cas du hamiltonien standard $\mathbf{H} = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r})$, il donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\langle \mathbf{r} \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \left[\mathbf{r}, \frac{\mathbf{p}}{2m} \right] = \frac{\langle \mathbf{p} \rangle}{m} , \\ \frac{d\langle \mathbf{p} \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \left[\mathbf{p}, V(\mathbf{r}) \right] = -\langle \nabla V(\mathbf{r}) \rangle . \end{array} \right.$$

Il est remarquable que ces équations soient très similaires aux équations du mouvement classique, et suggèrent que le barycentre du paquet d'onde $\langle \mathbf{r} \rangle$ se déplacerait comme la particule classique. Mais ce n'est en fait le cas que si l'on peut identifier $-\langle \nabla V(\mathbf{r}) \rangle$ c'est-à-dire la force moyenne à la force évaluée à la position moyenne, soit $-\nabla V(\langle \mathbf{r} \rangle)$.

Cette condition exigeante est réalisée dans deux situations :

- L'égalité stricte entre $-\langle \nabla V(\mathbf{r}) \rangle$ et $-\nabla V(\langle \mathbf{r} \rangle)$ est réalisée si la force est une fonction *linéaire* de la position, ce qui suppose un hamiltonien au plus quadratique en \mathbf{r} . Cette situation peut représenter un oscillateur harmonique, une particule dans un champ de gravitation uniforme, une particule chargée dans un champ magnétique uniforme, un moment magnétique couplé à un champ magnétique, etc...
- Un égalité approchée est aussi réalisée si $V(\mathbf{r})$ et $\nabla V(\mathbf{r})$ varient lentement à l'échelle caractéristique de la variation de la fonction d'onde, c'est à dire de l'extension de la fonction d'onde ou de la longueur d'onde de de Broglie. Cette situation est celle de la limite semi-classique de la mécanique quantique.

5 Particules identiques

5.1 Position du problème

En physique microscopique il arrive fréquemment que l'on ait affaire à un ensemble de particules identiques en tout point indiscernables (électrons, nucléons, atomes, etc.)¹⁴. Dans pareil cas, le hamiltonien \mathbf{H} ne peut en aucun cas dépendre de façon différente des variables de position, impulsion ou spin d'une particule à l'autre. Il s'ensuit que le hamiltonien doit impérativement être invariant par les opérations de transposition de deux particules. Et par conséquent qu'il commute avec tout le groupe symétrique $\mathcal{S}(N)$ de permutations des N particules composant le système. Il doit être possible de diagonaliser simultanément \mathbf{H} et chacune de ces transpositions (prises individuellement car en général elles ne commutent pas deux à deux). Comme une transposition est, de même que la parité, unitaire, hermitique et involutive, ses valeurs propres sont ± 1 .

Pour fixer les idées, considérons un système de trois particules en interaction dont le hamiltonien s'écrit :

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 + \mathbf{p}_3^2}{2m} + V(\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|) + V(\|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3\|) + V(\|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1\|)$$

Il est facile de voir que \mathbf{H} est invariant par les 3 transpositions \mathcal{T}_{ij} de deux indices, par les deux permutations circulaires $\mathcal{P}_+ = (1, 2, 3) \rightarrow (2, 3, 1)$ et $\mathcal{P}_- = (1, 2, 3) \rightarrow (3, 1, 2)$ ainsi bien sûr qu'avec l'identité, soit les $3! = 6$ permutations du groupe symétrique $\mathcal{S}(3)$. C'est évidemment la seule forme possible si les particules sont indiscernables. La commutation des permutations avec \mathbf{H} entraîne la commutation avec l'opérateur d'évolution \mathbf{U} et il ne résulte qu'un état propre de l'un quelconque des permutations va le rester au cours de l'évolution temporelle

¹⁴. L'indiscernabilité suppose pour des photons qu'ils partagent la même fréquence, le même mode spatial, la même polarisation. Pour des particules matérielles, il ne faut pas qu'elles aient des sites de localisation spatiale assignés, car alors on pourrait les distinguer...

5.2 Postulat de symétrisation

C'est ici que s'introduit un nouveau postulat, venant infléchir ce que nous avions dit au § 1.3, qui fait tous les états du produit tensoriel *n'existent pas* :

Lorsqu'un système est constitué de N systèmes indiscernables, l'espace des états physiques n'est pas $\mathcal{E} = \bigotimes_{j=1}^N \mathcal{H}_j$ en entier, mais est réduit à l'un des deux sous-espaces vectoriels formés des états :

- totalement symétriques, c'est-à-dire invariants par toutes les permutations de $\mathcal{S}(N)$;
- totalement antisymétriques, c'est-à-dire dont la parité est donnée par la signature de la permutation considérée.

Dans le premier cas, les particules sont appelées des « bosons », car ils suivent la statistique de Bose-Einstein, et dans le second cas, elles sont appelées « fermions » car suivent la statistique de Fermi.

S'y ajoute une règle, qui peut être démontrée dans le cadre que la théorie quantique relativiste (*théorème spin-statistique*), mais que nous prendrons comme un postulat :

Les particules de spin entier sont des bosons, celles de spin demi-entier des fermions.

Ces deux nouveaux postulats appellent de nombreux commentaires :

- Ce postulat de symétrisation ne résulte aucunement des considérations du paragraphe ci-dessus, lequel montre simplement que les nouveaux postulats sont *compatibles* avec l'équation de Schrödinger, si et seulement si le hamiltonien commute avec toutes les permutations, ce qui est une *exigence* évidente de l'indiscernabilité.
- Un état antisymétrique est impair pour toute transposition, et est donc pair pour les permutations paires, c'est à dire obtenues par le produit d'un nombre pair de transpositions.
- Dans le modèle standard, toutes les particules matérielles « élémentaires » (leptons et quarks) ont un spin 1/2 et sont donc des fermions, alors que les particules associées aux interactions fondamentales (photons, bosons W^\pm et Z_0 , gluons, et sans doute, gravitons) sont des bosons.
- Un assemblage stable de p bosons est toujours un boson, car son spin, somme de p spins entiers, est lui-même entier. *A contrario* un assemblage de p fermions est un fermion si p est impair et un boson si p est pair. Notons que cette règle montre que l'on ne peut pas échanger les rôles dans le théorème spin-statistique sans tomber sur une contradiction. Il en résulte une flopée de résultats d'une grande importance physique :
 - Les nucléons formé de 3 quarks sont des fermions, les mésons formé de 2 quarks sont des bosons
 - Les atomes comptent Z protons, $A - Z$ neutrons et Z électrons, soit $A - Z + 2Z$ particules de spin 1/2. Ce sont donc des bosons si leur nombre de neutrons $A - Z$ est pair et des fermions s'il est impair. C'est notamment ce qui explique les propriétés fondamentalement différentes de l'hélium 4 qui est bosonique et de l'hélium 3 qui est fermionique.
 - Les lacunes d'électrons dans les semi-conducteurs, appelé « trous » ont le même spin 1/2 que l'électron manquant, et se comportent comme des fermions. Ils forment dans bien des cas des paires électrons-trous liés par l'interaction coulombienne, appelés « excitons », qui sont donc des bosons. Dans des cavités optiques, les excitons peuvent à leur tour former des états mixtes les associant avec des photons. Les quasi-particules ainsi formées, appelées « polaritons de cavité » sont des bosons car le photon, de spin 1, est aussi un boson.

- Dans les supraconducteurs, l'interaction avec le réseau cristallin permet, à température suffisamment basse, de former des états liés de deux électrons, appelés « paires de Cooper ». Ces paires, étant bosoniques, peuvent subir une forme de condensation de Bose, laquelle donne lieu à la superfluidité du gaz d'électrons.
- Le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund, qui sont à la base de la chimie, résultent directement du principe d'anti-symétrisation pour les fermions, qui du coup explique l'organisation de la matière de l'échelle nanométrique jusqu'à l'échelle macroscopique. C'est notamment la raison pour laquelle la matière bien que fortement lacunaire soit relativement rigide et ne s'effondre pas totalement.
- Bien qu'impliquant des contraintes conjointes sur des opérateurs qui ne commutent pas, les espaces symétriques et antisymétriques ne sont jamais vides. En dimension finie n , en utilisant le fait que tous les espaces \mathcal{H}_j sont identiques on peut considérer les bases identiques $\{\varphi_k^j\}_{k=1 \dots n}$ des N espaces \mathcal{H}_j .
- les n kets de la forme $\Psi_k = |\varphi_k^1\rangle \otimes |\varphi_k^2\rangle \otimes \dots \otimes |\varphi_k^N\rangle$ sont bien symétriques.
- si le nombre n d'états indisponibles est supérieur ou égal à N , les n kets de la forme (déterminant de Slater) :

$$\Psi_k = \sum_{\sigma \in S(N)} \varepsilon(\sigma) |\varphi_k^{\sigma(1)}\rangle \otimes |\varphi_k^{\sigma(2)}\rangle \otimes \dots \otimes |\varphi_k^{\sigma(N)}\rangle ,$$

où $\varepsilon(\sigma)$ est la signature de σ , sont bien antisymétriques et non nuls.

6 Applications des postulats

Ces applications, non exigibles, peuvent être considérées comme des exercice corrigés

6.1 Théorème du viriel

Les valeurs moyennes quantiques (de la forme $\langle \psi | A | \psi \rangle$, donc liées à un état $|\psi\rangle$ donné) sont dites « *moyennes d'ensemble* », car elle correspondent au résultat escompté si on réitère la même mesure sur un ensemble important de « particules » toutes préparées dans le même état $|\psi\rangle$.

Dans certains cas, la moyenne d'ensemble dans un état *stationnaire*, se comporte de façon similaire à la *moyenne temporelle* en mécanique classique. Ainsi, par exemple, il est possible de démontrer, dans le cas d'un hamiltonien standard $\mathbf{H} = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r})$, une version quantique du théorème du viriel. Naturellement, le viriel $\mathcal{V} = \mathbf{r} \cdot \mathbf{v}$ de la mécanique classique soit être représenté par sa version quantique ¹⁵ $\mathbf{V} = (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})/2m$.

Or pour un état stationnaire, les valeurs moyennes n'évoluent pas (cf. 4.3 § « états stationnaires », page 87), et donc le théorème d'Ehrenfest pour \mathcal{V} s'écrit, en utilisant la commutation de \mathbf{r} avec $V(\mathbf{r})$ et de \mathbf{p} avec $\mathbf{p}^2/2m$, ainsi que la relation (IV.9) :

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{V} \rangle = 0 = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{V}, \mathbf{H}] \rangle = \left\langle \frac{1}{2mi\hbar} \left(\mathbf{r} \cdot \underbrace{[\mathbf{p}, V(\mathbf{r})]}_{-i\hbar \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}}} + \underbrace{[\mathbf{r}, \frac{\mathbf{p}^2}{2m}] \cdot \mathbf{p}}_{i\hbar \mathbf{p}/m} + h.c. \right) \right\rangle = \frac{1}{m} \left\langle \frac{\mathbf{p}^2}{m} - \mathbf{r} \cdot \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right\rangle$$

On en déduit :

$$2 \left\langle \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \mathbf{r} \cdot \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right\rangle$$

Dans le cas d'un état lié, et pour un potentiel homogène de degré λ on retrouve donc, comme dans le cas classique, $2\langle E_c \rangle = \lambda \langle E_p \rangle$.

6.2 Force de Lorentz

En partant du Hamiltonien d'une particule dans un champ électromagnétique :

$$\mathbf{H} = \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2}{2m} + q\Phi(\mathbf{r}, t) ,$$

15. On pourrait montrer simplement que $\mathbf{V} = [\mathbf{r}^2, \mathbf{H}]/2i\hbar$.

on a d'une part $\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, \mathbf{H}] = \frac{1}{2mi\hbar} [\mathbf{r}, (\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2] = \frac{\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{m} \neq \frac{\mathbf{p}}{m}$.

et en utilisant ce résultat, et l'identité $\nabla(\mathbf{a}^2)/2 = \mathbf{a} \wedge \text{rot } \mathbf{a} + (\mathbf{a} \cdot \nabla)\mathbf{a}$, on a d'autre part :

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{p}, \mathbf{H}] = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(q\Phi(\mathbf{r}) + \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2}{2m} \right) = -q\nabla\Phi + q\mathbf{v} \wedge (\text{rot } \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)) + q\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$$

Or, en développant le membre de gauche :

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \frac{d(m\mathbf{v} + q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))}{dt} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} + q \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}(\mathbf{r}, t) + q(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t).$$

En rapprochant les deux, les termes en $q\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ s'éliminent et on obtient, comme attendu :

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q \underbrace{\left(-\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}(\mathbf{r}, t) - \nabla\Phi(\mathbf{r}, t) \right)}_{\mathbf{E}} + q\mathbf{v} \wedge \underbrace{\text{rot } \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}_{\mathbf{B}} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \wedge \mathbf{B}).$$

6.3 Évolution d'un paquet d'onde libre dans le point de vue de Heisenberg

Cette étude, présentée ici à une dimension, généralise à un paquet d'onde quelconque nombre de résultats obtenus pour un paquet d'onde gaussien. Elle permet aussi de mettre en évidence le caractère « chirpé » du paquet d'onde.

Nous considérons un paquet d'onde à une dimension dont l'évolution est régie par le hamiltonien $\mathbf{H} = \mathbf{p}^2/2m$, pour lequel l'impulsion \mathbf{p} est évidemment une constante du mouvement, ce qui permettra de noter simplement \mathbf{p} l'opérateur $\mathbf{p}(t)$. Les équations d'évolution de \mathbf{x} et \mathbf{p} et leur solutions sont élémentaires :

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = 0 \implies \mathbf{p} = \mathbf{p}(0) \quad \text{et} \quad \frac{d\mathbf{x}}{dt} = \frac{\mathbf{p}}{m} \implies \mathbf{x} = \mathbf{x}(0) + \frac{\mathbf{p}}{m} t$$

Ceci permet de calculer les valeurs moyennes, purement classiques, $\langle \mathbf{p} \rangle(t) = \langle \mathbf{p} \rangle = p_0$ et $\langle \mathbf{x} \rangle(t) = \langle \mathbf{x} \rangle(0) + \frac{p_0}{m} t$.

Ce qui nous intéresse ici, c'est l'évolution des dispersions $\Delta\mathbf{x}$ et $\Delta\mathbf{p}$. Compte tenu de ce que \mathbf{p} est une constante du mouvement, \mathbf{p}^2 et $\Delta\mathbf{p}$ sont eux aussi constants. Pour simplifier cette étude, nous allons utiliser les opérateurs « centrés » $\mathbf{x}'(t) = \mathbf{x}(t) - \langle \mathbf{x} \rangle(t)$ et $\mathbf{p}' = \mathbf{p} - \langle \mathbf{p} \rangle$. On a de façon évidente $[\mathbf{x}', \mathbf{p}'] = [\mathbf{x}, \mathbf{p}] = i\hbar$, $\langle \mathbf{x}' \rangle(t) = 0$, $\langle \mathbf{p}' \rangle(t) = 0$ et $\Delta\mathbf{x}^2(t) = \langle \mathbf{x}'^2 \rangle(t)$ et $\Delta\mathbf{p}^2 = \langle \mathbf{p}'^2 \rangle$.

On peut alors réécrire les équations du mouvement en termes des nouvelles variables opérationnelles :

$$\frac{d\mathbf{p}'}{dt} = 0 \implies \mathbf{p}' = \mathbf{p} - p_0 = \text{Cste} \quad \text{et} \quad \frac{d\mathbf{x}'}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{x}', \mathbf{H}] + \frac{\partial \mathbf{x}'}{\partial t} = \frac{\mathbf{p}}{m} - \frac{p_0}{m} = \frac{\mathbf{p}'}{m}$$

On a alors pour les grandeurs quadratiques :

$$\frac{d}{dt} \mathbf{x}'^2 = \frac{\mathbf{x}' \mathbf{p}' + \mathbf{p}' \mathbf{x}'}{m} \quad \text{et} \quad \frac{d}{dt} \frac{\mathbf{x}' \mathbf{p}' + \mathbf{p}' \mathbf{x}'}{m} = 2 \frac{\mathbf{p}'^2}{m^2}$$

Le terme intéressant est terme de covariance de \mathbf{x} et de \mathbf{p} , $\mathcal{C}(t) = \langle \mathbf{x}' \mathbf{p}' + \mathbf{p}' \mathbf{x}' \rangle / 2$. Selon la seconde équation :

$$\frac{d}{dt} \frac{\mathbf{x}' \mathbf{p}' + \mathbf{p}' \mathbf{x}'}{2m} = \frac{\mathbf{p}'^2}{m^2} = \frac{\Delta\mathbf{p}^2}{m^2} = \text{Cste}$$

et c'est donc un fonction affine du temps. En choisissant l'origine des temps à l'instant où sa valeur moyenne $\mathcal{C}(t)$ s'annule, on obtient :

$$\mathbf{x}'^2(t) = \frac{\mathbf{p}'^2 t^2}{m^2} + \mathbf{x}'^2(0) \quad \text{et donc en valeur moyenne} \quad \Delta\mathbf{x}^2(t) = \frac{\Delta\mathbf{p}^2 t^2}{m^2} + \Delta\mathbf{x}^2(0).$$

On a donc établi avec des hypothèses minimales la loi d'élargissement énoncée au § 2.3, et observée sur l'exemple explicite du § 2.4.

Interprétation Ce calcul met surtout en évidence le fait que le paquet d'onde ne s'élargit pas toujours : il passe par sa valeur minimale à l'instant où les corrélations entre x et p s'annulent ($\mathcal{C}(t)$ est croissant de pente positive), ce que traduit la forme simple de la phase du paquet d'onde gaussien (III.2), par rapport à la forme générale (III.5). On passe alors d'un régime d'anti-corrélation ($\mathcal{C}(t) < 0$) où le paquet d'onde se contracte à un régime de corrélation positive ($\mathcal{C}(t) > 0$) où il s'élargit¹⁶.

Ces corrélations (pour $t > 0$) et anti-corrélations (pour $t < 0$) résultent du caractère non linéaire de la relation de dispersion $\omega = \hbar k^2/2m$. En effet, la vitesse de groupe $v_g(k) = \hbar k/m$ étant plus grande pour les plus grandes valeurs de k , on prévoit que les composantes de $k > p_0/m$ se déplacent plus vite que celles pour $k < p_0/m$. Cela donne un paquet d'onde avec du *chirp* (en français glissendo) où pour $t > 0$, la fréquence spatiale instantanée est plus grande à l'avant du paquet d'onde, comme montré sur la figure IV.2.

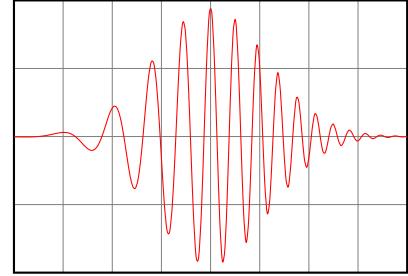


Fig. IV.2 – Paquet d'onde chirpé

Si on part d'une situation où toutes les ondes sont en phase et qu'il n'y a pas de corrélations, celles-ci vont apparaître du fait de cette différence de vitesse classique.¹⁷ L'élargissement est alors tout à fait analogue à l'étalement du peloton d'une course cycliste. Si on contraire on part d'une situation de corrélations négatives (les cyclistes les plus rapides sont placés à l'arrière du peloton), on s'attend à ce que ces corrélations s'annulent à un certain instant (celui où la dispersion Δx est minimal) avant de croître comme précédemment.

En définitive, ce comportement est tout à fait classique, à une exception près : en mécanique classique Δp et $\Delta x(0)$ peuvent être pris arbitrairement petits indépendamment l'un de l'autre, alors qu'en mécanique quantique ils sont contraints par l'inégalité de Heisenberg, avec un Δp qui est au minimum de $\hbar/2\Delta x(0)$.

16. Ce comportement est en tout point analogue à celui qu'on observe en optique avec un faisceau convergent, qui commence par se concentrer avant de s'élargir.

17. C'est cette indépendance initiale qui permet de sommer les variances $\Delta x^2(0)$ et $(\Delta p t/m)^2$.

V – Quantification du moment cinétique

Sommaire

1	Théorie générale	95
1.1	Introduction	95
1.2	Construction de la base standard	96
1.2 a)	Choix d'un ECOC	96
1.2 b)	Opérateurs d'échelle	96
1.2 c)	Valeurs possibles de λ et μ	97
1.2 d)	Résultat	98
2	Application au spin 1/2	98
2.1	Base standard et matrices de Pauli	98
3	Harmoniques sphériques	99
3.1	Contexte : particule dans un potentiel central	99
3.2	Définitions et propriétés	99
3.2 a)	Définition des harmonique sphériques	99
3.2 b)	Propriétés	100
3.2 c)	Exemples	101
4	L'atome d'hydrogène	101
4.1	Retour sur le potentiel central	101
4.1 a)	Équation radiale générale	101
4.1 b)	Formes asymptotiques	102
4.2	Équation radiale pour l'atome d'hydrogène	103
4.2 a)	Changements de fonction	103
4.2 b)	Comportement asymptotique et quantification	104
4.2 c)	Conséquences	105
4.3	Récapitulation	105
4.4	Effet d'entraînement du noyau	106

1 Théorie générale

1.1 Introduction

Nous avons vu au chapitre IV que le moment cinétique orbital $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$ d'une « particule » satisfait aux relations de commutation¹ :

$$[\mathbf{L}_i, \mathbf{L}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \mathbf{L}_k$$

Les crochets de Poisson des variables classiques correspondantes satisfont exactement aux mêmes relations ($\{L_i, L_j\} = \varepsilon_{ijk} L_k$). En fait ces relations ne dépendent pas de la nature du moment cinétique, mais découlent de ce que \mathbf{L} est le générateur des rotations (pour la particule sans spin), et elles reflètent donc simplement la structure du groupe SO_3 . Le moment cinétique \mathbf{S} propre d'un électron ou d'un noyau, appelé spin, obéit aux mêmes lois, ainsi que la somme $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ dans un atome.

Nous appellerons donc « moment cinétique » toute observable vectorielle \mathbf{J} dont les composantes satisfont à ces relations de commutation. L'objet de ce chapitre est de

1. Que l'on peut aussi écrire $[\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2] = i\hbar \mathbf{L}_3$ en ajoutant que cette relation est invariante par permutation circulaire des indices (1, 2, 3), ou encore sous la forme condensée $\mathbf{L} \wedge \mathbf{L} = i\hbar \mathbf{L}$

construire une base d'états, dite « base standard », satisfaisant un certain nombre de propriétés communes découlant simplement de ces relations de commutation. Dans second temps nous appliquerons plus spécifiquement ces méthodes générales au moment cinétique *orbital* afin de mettre en évidence les fonctions d'onde associées. Enfin, nous utiliserons ces résultats pour étudier les propriétés générales du mouvement à force centrale, et plus spécifiquement le cas de l'atome d'hydrogène.

1.2 Construction de la base standard

1.2 a) Choix d'un ECOC

Il n'est pas possible de diagonaliser simultanément les trois composantes (ni même deux d'entre elles) en raison de leur non-commutation. En revanche, il est aisément de voir que l'observable $\mathbf{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ commute avec les trois composantes de \mathbf{J} (on dit alors que \mathbf{J}^2 est une observable « scalaire »)². Une base standard est une base qui diagonalise simultanément \mathbf{J}^2 et la projection de \mathbf{J} sur un axe quelconque, que nous pouvons toujours définir comme l'axe z d'un repère orthonormé. Cet axe sera appelé « axe de quantification » ; dans les applications il sera souvent imposé par une symétrie moindre du hamiltonien, qui peut par exemple n'avoir qu'une symétrie de révolution autour de l'axe z . Nous allons donc rechercher des bases de diagonalisation simultanée de \mathbf{J}^2 et J_z dont les valeurs propres respectives seront notées³ $\lambda(\lambda+1)\hbar^2$ et $\mu\hbar$.

Le choix d'une telle base ne suffit généralement pas à fixer un unique vecteur d'état caractérisé par les deux valeurs propres. C'est notamment le cas pour une particule matérielle, pour laquelle il faut généralement spécifier une troisième observable relative à son mouvement, et le cas échéant des variables de spin. Il faut former un ECOC, c'est à dire choisir, parmi les variables dynamiques possibles, un groupe de variables qui commutent entre elles ainsi qu'avec \mathbf{J}^2 et J_z . Nous noterons l'ensemble de ces variables sous la forme générique K , associées à un ensemble de nombres quantiques k . Nous allons alors étudier la diagonalisation simultanée de \mathbf{J}^2 et J_z dans un sous-espace \mathcal{E}_k associé à une valeur de k .

Les états recherchés peuvent être représentés par l'ensemble de valeurs propres qui les caractérisent, et peuvent être notés $|k, \lambda(\lambda+1)\hbar^2, \mu\hbar\rangle$, ou plus simplement $|k, \lambda, \mu\rangle$. Nous allons établir ci-dessous que 2λ et 2μ sont donnés par des entiers vérifiant un certain nombre de conditions.

Notons que chacun des opérateurs J_i^2 est un opérateur positif, et comme $\mathbf{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$, on a $\mathbf{J}^2 \geq J_z^2 \geq 0$. Cela assure que les valeurs propres de \mathbf{J}^2 peuvent effectivement être écrites $\lambda(\lambda+1)\hbar^2$ avec λ réel positif ou nul⁴. On en déduit que les nombres λ et μ vérifient $\mu^2 \leq \lambda(\lambda+1)$ soit $-\sqrt{\lambda(\lambda+1)} \leq \mu \leq \sqrt{\lambda(\lambda+1)}$ et donc *a fortiori* :

$$-(\lambda + \frac{1}{2}) \leq \mu \leq (\lambda + \frac{1}{2}) \quad (V.1)$$

1.2 b) Opérateurs d'échelle

Il est utile de remplacer les opérateurs J_x et J_y par les deux opérateurs :

$$J_+ = J_x + iJ_y \quad \text{et} \quad J_- = J_+^\dagger = J_x - iJ_y$$

2. On a en effet $[J_i J_j, J_k] = J_i [J_j, J_k] + [J_i, J_k] J_j = i\hbar \epsilon_{ijk} (J_i J_k + J_j J_k)$ ce commutateur est la contraction du tenseur antisymétrique ϵ_{ijk} avec le tenseur symétrique qui figure dans la parenthèse. Le résultat est donc nul.

3. Le choix de $\lambda^2\hbar^2$ serait bien plus naturel que $\lambda(\lambda+1)\hbar^2$, mais il conduit à des calculs nettement plus compliqués, pour aboutir au même résultat.

4. Tout réel positif ou nul x se met sous la forme $\lambda(\lambda+1)$ en posant $\lambda = \sqrt{x + \frac{1}{4}} - \frac{1}{2} \geq 0$

$$\begin{array}{c}
 \xleftarrow{\hspace{1cm}} \quad k = 0 \quad \xrightarrow{\hspace{1cm}} \quad \xleftarrow{\hspace{1cm}} \quad k = 1 \quad \xrightarrow{\hspace{1cm}}
 \\[10pt]
 \left. \begin{array}{c|cc|ccc|c}
 & 0 & & & & & \\
 & \frac{1}{2} & 0 & & & & \\
 & 0 & -\frac{1}{2} & & & & \\
 \hline
 & & & 1 & 0 & 0 & \\
 & & & 0 & 0 & 0 & \\
 & & & 0 & 0 & -1 & \\
 \hline
 & & & \frac{1}{2} & 0 & & \\
 & & & 0 & -\frac{1}{2} & & \\
 & & & & & 1 & 0 & 0 \\
 & & & & & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & 0 & 0 & -1 \\
 \hline
 & & & & & \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\
 & & & & & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\
 & & & & & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}
 \end{array} \right) \\
 \mathbf{J}_z = \hbar
 \end{array}$$

Fig. V.1 – Exemple de structure de la matrice \mathbf{J}_z en supposant qu'il existe deux valeurs de k , et que $k = 0$ correspond à $j = 0, 1/2$ et 1 , et $k = 1$ à $j = 1/2, 1$ et $3/2$. Les éléments non remplis sont tous égaux à zéro.

qui sont appelés « opérateurs d'échelle » pour des raisons qui apparaîtront bientôt. On prouve aisément les relations :

$$\mathbf{J}_{\pm}\mathbf{J}_{\mp} = \mathbf{J}_x^2 + \mathbf{J}_x^2 \pm \hbar\mathbf{J}_z = \mathbf{J}^2 - \mathbf{J}_z^2 \pm \hbar\mathbf{J}_z \quad \text{et donc} \quad [\mathbf{J}_+, \mathbf{J}_-] = 2\hbar\mathbf{J}_z \quad (\text{V.2})$$

En outre les opérateurs \mathbf{J}^2 \mathbf{J}_z et \mathbf{J}_{\pm} vérifient les relations de commutation suivantes :

$$[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_{\pm}] = 0 \quad (\text{V.3a})$$

$$[\mathbf{J}_z, \mathbf{J}_{\pm}] = \pm\hbar\mathbf{J}_z \quad (\text{V.3b})$$

Considérons alors un vecteur quelconque $|k, \lambda, \mu\rangle$ donné. La relation (V.3a) permet d'affirmer que le vecteur $|\psi_+\rangle = \mathbf{J}_+|k, \lambda, \mu\rangle$ vérifie $\mathbf{J}^2|\psi_+\rangle = \lambda(\lambda + 1)\hbar^2|\psi_+\rangle$, c'est à dire que λ est inchangé, et d'après (V.3b) vérifie $\mathbf{J}_z|\psi_+\rangle = (\mu + 1)\hbar|\psi_+\rangle$. Cela signifie que $|\psi_+\rangle$ est proportionnel au vecteur $|k, \lambda, \mu + 1\rangle$, s'il existe⁵. De même, le vecteur $|\psi_-\rangle = \mathbf{J}_-|k, \lambda, \mu\rangle$ est proportionnel au vecteur $|k, \lambda, \mu - 1\rangle$, s'il existe. Les opérateurs d'échelle font donc augmenter ou diminuer d'une unité la valeur de μ , comme s'ils faisaient gravir ou descendre les barreaux d'une échelle, d'où leur nom.

1.2 c) Valeurs possibles de λ et μ

L'application réitérée de \mathbf{J}_+ semble permettre d'augmenter μ indéfiniment à λ constant (et inversement avec \mathbf{J}_-), ce qui (dans les deux cas) est en contradiction avec le fait que $|\mu|$ soit borné, comme indiqué par (V.1). Cette contradiction n'en est plus une si l'échelle est limitée en hauteur, c'est-à-dire qu'arrivé au dernier barreau on ne puisse plus monter avec \mathbf{J}_+ , et que sur un autre barreau on ne puisse plus descendre avec \mathbf{J}_+ . En pratique, la seule façon d'interrompre l'échelle est que les vecteurs $|\psi_{\pm}\rangle$, qui vérifient dans tous les cas $\mathbf{J}_z|\psi_{\pm}\rangle = (\mu \pm 1)|\psi_{\pm}\rangle$, soient nuls. Pour étudier cette condition, nous allons calculer la norme des vecteur $\mathbf{J}_{\pm}|k, \lambda, \mu\rangle$. En utilisant (V.2) on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{N}_{\pm}^2(\mu) &= \|\mathbf{J}_{\pm}|k, \lambda, \mu\rangle\|^2 = \langle k, \lambda, \mu | \mathbf{J}_{\mp}\mathbf{J}_{\pm}|k, \lambda, \mu\rangle \\
 &= \langle k, \lambda, \mu | \mathbf{J}^2 - \mathbf{J}_z^2 \pm \hbar\mathbf{J}_z | k, \lambda, \mu \rangle = (\lambda(\lambda + 1) - \mu^2 \pm \mu)\hbar^2 \langle k, \lambda, \mu | k, \lambda, \mu \rangle .
 \end{aligned} \quad (\text{V.4})$$

5. C'est ici qu'intervient le fait que la donnée de k , λ et μ détermine un ket unique (à un facteur multiplicatif près) et que \mathbf{J}_{\pm} commute avec \mathbf{J}^2 et \mathbf{K} .

les valeurs extrémales de μ sont alors telles que $\mathcal{N}_+^2(\mu_{\max}) = 0$ et de $\mathcal{N}_-^2(\mu_{\min}) = 0$, soit

$$\mu_{\min}(\mu_{\min} - 1) = \mu_{\max}(\mu_{\max} + 1) = \lambda(\lambda + 1)$$

Chacune de ces deux équations possède deux solutions réelles, dont une seule acceptable car elle est dans l'intervalle $[-(\lambda + \frac{1}{2}), (\lambda + \frac{1}{2})]$. On obtient ainsi les $\mu_{\max} = -\mu_{\min} = \lambda$.

On en déduit que les états extrêmes en J_z sont de la forme $|k, \lambda, \lambda\rangle$ et $|k, \lambda, -\lambda\rangle$. On doit en outre pouvoir passer de $|k, \lambda, -\lambda\rangle$ à $|k, \lambda, \lambda\rangle$ en appliquant un certain nombre de fois l'opérateur J_+ . En d'autres termes, il doit exister un entier naturel n tel que $(J_{\pm})^n |k, \lambda, \mp\lambda\rangle \propto |k, \lambda, \pm\lambda\rangle$. On peut alors en déduire que $n = 2\lambda \in \mathbb{N}$, ce qui signifie de λ est soit un entier, soit un demi-entier, positif ou nul. Comme μ prend les valeurs extrêmes $\pm\lambda$, on en déduit que μ est entier ou demi-entier en même temps que λ , et que $-\lambda \leq \mu \leq \lambda$.

1.2 d) Résultat

En définitive, on a établi qu'une base qui vérifie l'ensemble des conditions imposées par les conditions de commutation et la positivité des J_i^2 est caractérisée par un nombre entier ou demi-entier $j = n/2$ (avec $\lambda = j$) tel que la base recherchée doit composée des $2j + 1$ états :

$$|k, j, -j\rangle \quad |k, j, -j + 1\rangle, \quad \dots \quad |k, j, m\rangle \quad \dots \quad |k, j, j\rangle$$

avec m entier ou demi-entier, variant par pas de 1, de $-j$ à j , vérifiant $J^2 |k, j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2$ et $J_z |k, j, m\rangle = m\hbar |k, j, m\rangle$. Compte tenu de (V.4), et en n'introduisant pas de facteurs de phase superflu, ces vecteurs sont en outre liés par les conditions⁶ :

$$J_{\pm} |k, j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |k, j, m \pm 1\rangle \quad \text{pour } m \in \{-j, \dots, j\},$$

étant entendu que si $m = \pm j$, la racine carrée s'annule, et donc le ket obtenu aussi, ce qui ne nécessite donc pas de considérer $|k, j, \pm(j+1)\rangle$ qui n'existe pas. Notons tout de même que le choix de phase fait ici est lié à la direction choisie pour l'axe x : une rotation dans le plan $x-y$ autour de z d'un angle θ induit un déphasage de $e^{im\theta}$ sur les vecteurs de la base standard.

Bien sûr, dans le cas le plus général, rien ne fixe la valeur de j , et l'espace \mathcal{E}_k serait alors décomposé en une somme directe de « multiplicités » (sev) de moment j bien définies. Toutefois, nous avons supposé que l'ajout de k suffisait pour avoir un ECOC, ce qui implique que dans chaque \mathcal{E}_k , une valeur de j apparaît au plus une fois.

La structure ainsi mise en évidence donne par exemple à la matrice de J_z la forme représentée par l'équation de la figure V.1.

2 Application au spin 1/2

2.1 Base standard et matrices de Pauli

La notion de spin 1/2, généralement noté \mathbf{S} , fait référence à une situation où le nombre j prend la valeur non-nulle minimale $j = \frac{1}{2}$. On a alors un espace à $2j+1 = 2$ dimensions, engendré par les deux états $|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ et $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$, qui sont vecteurs propres de l'observable \mathbf{S}^2 avec la valeur propre $j(j+1)\hbar^2 = 3/4\hbar^2$, et de S_z avec les valeurs propres $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$ respectivement. Ces états sont souvent notés $|+\rangle$ et $|-\rangle$, ou $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$, ou encore $|0\rangle$ et $|1\rangle$ en informations quantique.

Dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$, les trois composantes S_i sont représentées par les trois matrices de Pauli :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

6. Ces conditions sont les plus simples permettant que les ket soient normés en accord avec (V.4).

ce qui est généralement exprimé soit la forme $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$ où $\boldsymbol{\sigma}$ est un opérateur vectoriel dont les composantes sont σ_x , σ_y et σ_z .

Ces matrices de Pauli peuvent être construites en observant que $\sqrt{j(1+j) - m(m \pm 1)}$ ne peut prendre que les valeurs 0 et 1, et que dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ les opérateurs S_{\pm} s'écrivent simplement :

$$S_+ = \hbar |+\rangle\langle-| = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad S_- = \hbar |-\rangle\langle+| = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

d'où

$$S_x = \frac{S_+ + S_-}{2} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

Elles vérifient de nombreuses relations utiles, qui peuvent être condensées en :

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} \mathbb{1} + i \varepsilon_{ijk} \sigma_k.$$

et qui sont d'un intérêt particulier notamment parce que le système le plus simple en mécanique quantique est le « système à deux niveaux », lequel peut toujours être décrit comme un spin 1/2.

3 Harmoniques sphériques

Le cas particulier du moment cinétique orbital est d'une importance cruciale pour la structure des atomes, des noyaux atomiques et des molécules, ou l'étude des collisions.. Nous allons étudier ici les conséquences de la théorie générale et les particularités de ce moment cinétique. Nous esquisserons ensuite la description des fonctions d'ondes correspondant à la base standard.

3.1 Contexte : particule dans un potentiel central

La situation physique la plus courante dans laquelle la quantification du moment cinétique intervient est celle d'une particule en mouvement dans un potentiel $V(\mathbf{r})$ « central », c'est-à-dire qui ne dépend que de \mathbf{r} que par l'intermédiaire de sa norme $\mathbf{r} = \|\mathbf{r}\|$ et pas de sa direction. Dans ce cas, comme en mécanique classique, le moment cinétique est une « constante du mouvement », c'est à dire que les trois composantes de \mathbf{L} commutent avec la hamiltonien standard $\mathbf{H} = \mathbf{p}^2/2m + V(\|\mathbf{r}\|)$, et il sera possible de diagonaliser simultanément \mathbf{H} , \mathbf{L}^2 et L_z , qui forment un ECOC si on ne tient pas compte du spin.

Dans cette situation, pour déterminer les états stationnaires de \mathbf{H} , on peut écrire l'équation de Schrödinger stationnaire en coordonnées sphériques (r, θ, φ) , en utilisant $\mathbf{p}^2 = -\hbar^2 \Delta$, ce qui donne :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) + \frac{\mathcal{L}\psi}{r^2} \right) + V(r)\psi = E\psi \quad \text{où} \quad \mathcal{L}\psi = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial\psi}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\psi}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}.$$

3.2 Définitions et propriétés

3.2 a) Définition des harmonique sphériques

On peut montrer que le terme purement angulaire $-\hbar^2 \mathcal{L}$ est simplement le résultat de l'action de \mathbf{L}^2 sur ψ et que le terme $-\hbar^2/\sin^2\theta \partial^2\psi/\partial\varphi^2$ qu'il contient n'est autre que la contribution de $L_z^2 = (-i\hbar/\sin\theta \partial/\partial\varphi)^2$. La séparation des variables r et (θ, φ) permet ainsi de se ramener d'une part à une équation purement angulaire, et d'autre part à une équation différentielle radiale sur laquelle nous reviendrons au § 4.1. On est ainsi conduit à rechercher les fonctions angulaires, notées $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$, qui sont des fonctions propres

communes de \mathbf{L}^2 et de \mathbf{L}_z , qui sont appelées « harmoniques sphériques ». *Attention :* ces fonctions ne sont absolument pas « harmoniques », puisque leur laplacien est, par définition, non-nul.

En tant que fonctions propres de \mathbf{L}^2 et de \mathbf{L}_z , elles vérifient les deux relations :

$$\frac{\mathbf{L}_z}{\hbar} Y_\ell^m = -i \frac{\partial Y_\ell^m}{\partial \varphi} = m Y_\ell^m$$

$$\frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2} Y_\ell^m = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y_\ell^m}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y_\ell^m}{\partial \varphi^2} = \ell(\ell + 1) Y_\ell^m$$

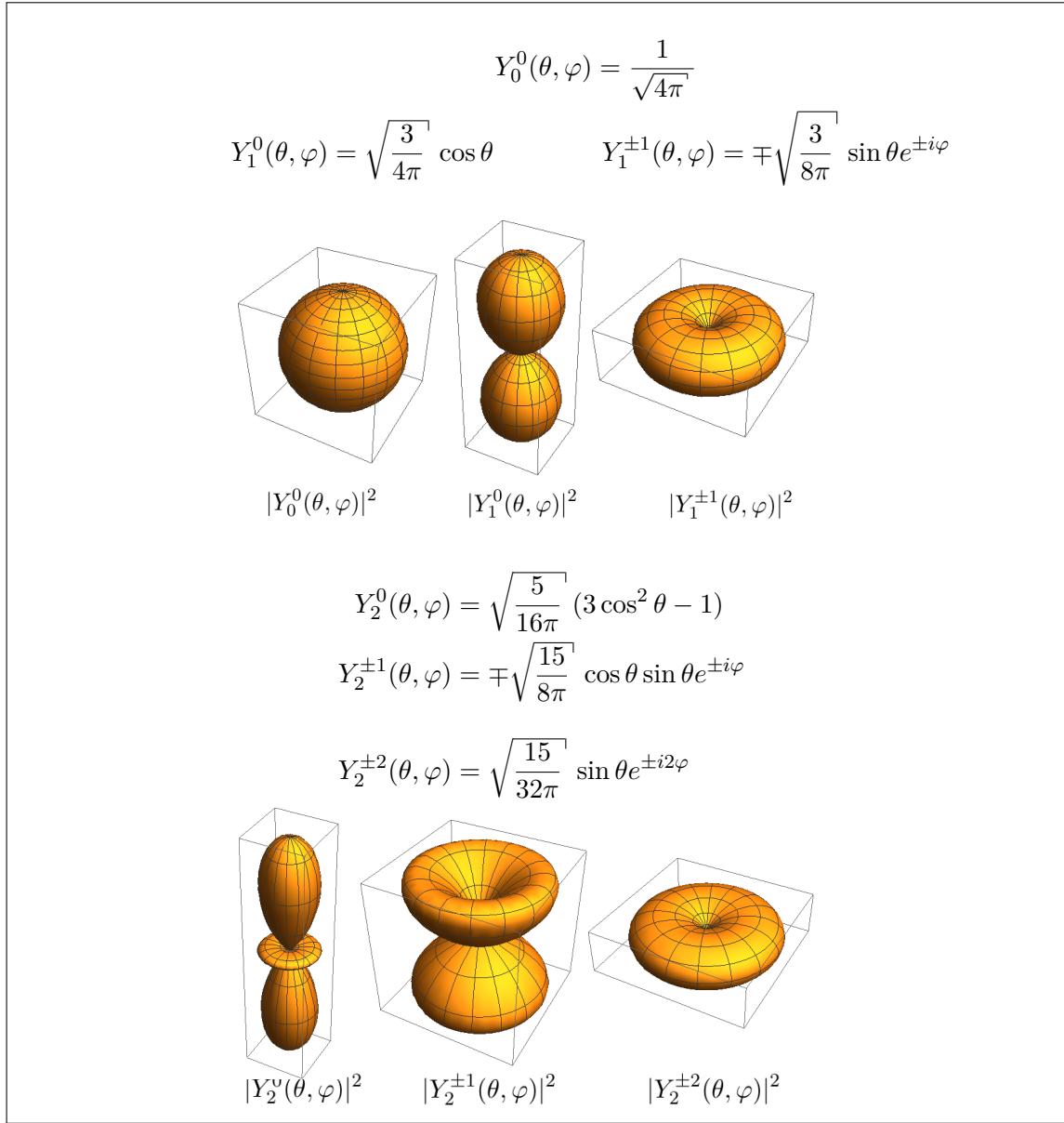


Fig. V.2 – Expression et forme polaire des premières harmoniques sphériques

3.2 b) Propriétés

En cherchant des solutions à variables séparées $Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \Theta_\ell^m(\theta) \times \Phi_m(\varphi)$, on est conduit aux deux équations :

$$\frac{d\Phi_m}{d\varphi} = im \quad \text{et} \quad -\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta_\ell^m}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta_\ell^m = \ell(\ell + 1) \Theta_\ell^m ,$$

où ℓ et m sont à priori des entiers ou demi-entiers tels que $\ell \geq 0$ et $m \in \{-\ell, -\ell+1, \dots, \ell\}$.

L'équation relative à Φ_m s'intègre immédiatement en $\Phi_m(\varphi) = A e^{im\varphi}$, et comme on doit avoir $\Phi_m(\varphi + 2\pi) = \Phi_m(\varphi)$ pour que la fonction d'onde soit univaluée, on doit restreindre m à des valeurs entières. Par conséquent, ℓ est lui-même entier.

Pour déterminer les fonctions Θ_ℓ^m , plutôt que de résoudre l'équation du second ordre ci-dessus, on peut utiliser le résultat général, selon lequel $\mathcal{L}_+ |\ell, \ell\rangle = 0$. Or, comme le donne un calcul pénible mais sans réelle difficulté, l'action des opérateurs d'échelle en représentation position s'écrit :

$$\mathcal{L}_\pm \psi = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cotan \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi .$$

Il s'ensuit que Θ_ℓ^ℓ soit vérifier l'équation :

$$\frac{d\Theta}{d\theta} - \ell \cotan \theta \Theta = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{d\Theta}{\Theta} = \ell \cotan \theta d\theta = \ell \frac{d(\sin \theta)}{\sin \theta} \implies \Theta_\ell^\ell = B (\sin \theta)^\ell$$

En appliquant de même $\mathcal{L}_- |\ell, -\ell\rangle = 0$, on obtiendrait la même expression pour $\Theta_\ell^{-\ell}$. On peut alors déterminer les fonctions Θ_ℓ^m pour $-\ell < m < \ell$ par application successive des l'opérateur \mathcal{L}_\pm , avec les récurrences :

$$\begin{aligned} \Theta_\ell^{m-1} &= -\frac{1}{\sqrt{\ell(\ell+1)-m(m-1)}} \left(\frac{d}{d\theta} + m \cotan \theta \right) \Theta_\ell^m , \\ \Theta_\ell^{m+1} &= +\frac{1}{\sqrt{\ell(\ell+1)-m(m+1)}} \left(\frac{d}{d\theta} - m \cotan \theta \right) \Theta_\ell^m . \end{aligned}$$

En définitive, les harmoniques sphériques sont de la forme :

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = A_\ell^m P_\ell^{|m|}(\cos \theta) (\sin \theta)^{|m|} e^{im\varphi}$$

où $P_\ell^{|m|}$ est un polynôme de degré $\ell - |m|$, appelé « fonction de Legendre associée », et A_ℓ^m un coefficient de normalisation défini par la condition : $\int |Y_\ell^m|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1$. Notons en passant que P_ℓ^0 est le polynôme de Legendre usuel.

On démontre de plus que Y_ℓ^m possède la parité de ℓ , et comme l'opération de parité $\mathbf{r} \mapsto -\mathbf{r}$ se traduit pour les angles par $(\theta, \varphi) \mapsto (\pi - \theta, \varphi + \pi)$, on a $Y_\ell^m(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^\ell Y_\ell^m(\theta, \varphi)$.

Enfin, les harmoniques sphériques forment une base hilbertienne (infinie mais discrète) de l'espace des fonctions de carré sommable sur la sphère unité, dont les relations d'orthogonalité et de fermeture s'écrivent respectivement :

$$\begin{aligned} \langle \ell, m | \ell', m' \rangle &= \iint Y_\ell^{m*}(\theta, \varphi) Y_{\ell'}^{m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \\ \sum_{\ell,m} Y_\ell^m(\theta, \varphi) Y_\ell^{m*}(\theta', \varphi') &= \delta(\cos \theta - \cos \theta') \delta(\varphi - \varphi') \end{aligned}$$

3.2 c) Exemples

On donne sur la figure V.2 l'expression des premières harmoniques sphériques et une représentation polaire de la densité de probabilité associée $|Y_\ell^m|^2$.

4 L'atome d'hydrogène

4.1 Retour sur le potentiel central

4.1 a) Équation radiale générale

Au § 3.1 nous avions écrit l'énergie cinétique :

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) + \frac{\mathcal{L}\psi}{r^2} \right) \quad \text{avec} \quad \mathcal{L}\psi = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2}$$

et nous avons étudié ci-dessus le terme $\mathcal{L}\psi$ dont nous avions affirmé (sans démonstration) qu'il était proportionnel à \mathbf{L}^2 . Nous ne reviendrons pas sur cette justification qui est un peu technique, mais dont le résultat sous forme opératorielle est particulièrement simple : $\mathbf{p}^2 = \mathbf{p}_r^2 + \mathbf{L}^2/r^2$, où \mathbf{p}_r est l'impulsion radiale que nous avions introduite au § IV.2.4 a) (équation (IV.8)). On notera que les deux opérateurs hermitiques \mathbf{L}^2 et r^2 commutent, ce qui donne un sens univoque à leur rapport.

Avec cette identité, on a donc :

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) + \frac{\mathbf{L}^2}{r^2} \psi \right)$$

et la diagonalisation simultanée de \mathbf{H} et de \mathbf{L} et \mathbf{L}_z se fait donc en cherchant des états stationnaires de la forme $\psi(r, \theta, \varphi) = \mathcal{R}(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi)$. Ce qui conduit pour \mathcal{R} à l'équation différentielle ordinaire :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r \mathcal{R}) - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} \mathcal{R}(r) + V(r) \mathcal{R}(r) = E \mathcal{R}(r). \quad (\text{V.5})$$

On peut alors se débarrasser de la forme compliquée de la dérivée radiale (c'est \mathbf{p}_r^2) en posant $u(r) = r\mathcal{R}$, ce qui donne :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_\ell(r) u = E u \quad \text{où} \quad V_\ell(r) = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r).$$

Cette équation est une équation de Schrödinger (stationnaire) pour un problème à une dimension, pour lequel la fonction d'onde serait u et faisant apparaître un potentiel effectif dépendant de ℓ : $V_{\text{eff}} = V_\ell(r)$, qui est la somme du vrai potentiel central $V(r)$ et d'un terme répulsif appelé « barrière centrifuge », lequel résulte de la conservation du moment cinétique.

Dans le cas d'un potentiel central attractif quelconque, la somme de ces deux termes fera apparaître un puits de potentiel présentant un minimum au voisinage duquel on peut chercher un ou plusieurs, voire une infinité de niveaux liés. Comme le potentiel effectif dépend de ℓ , on s'attend à retrouver des énergies de la forme $E = E(\ell, k)$, c'est à dire dépendant à la fois de ℓ via la forme du potentiel V_ℓ et du nombre quantique radial k qui vient de la numérotation à partir de 1 des états propres du puits de potentiel V_ℓ .

Pour ce qui suit, il sera utile de réécrire l'équation (V.5) en la multipliant par $-2m/\hbar^2$, et si on se limite aux états liés ($E < 0$), en introduisant la constante (encore inconnue) $\kappa = \sqrt{-2mE/\hbar^2}$. On obtient ainsi :

$$u''(r) + \left(-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} V(r) - \kappa^2 \right) u(r) = 0. \quad (\text{V.6})$$

Notons que $\psi(r)$ doit être de carré localement sommable au voisinage de l'origine, ce qui requiert que $r^2|\psi^2(r)| \propto u^2(r)$ soit fini ou au moins ne diverge pas plus vite que $1/r$. Nous allons voir qu'en fait la condition au limite en 0 est $u(0) = 0$, qui est d'ailleurs la conditions pour que \mathbf{p}_r soit hermitique. De façon plus élémentaire, le fait que r doive rester positif ou nul se traduit par une barrière de potentiel infinie pour $r < 0$, laquelle impose en effet $u(0) = 0$.

4.1 b) Formes asymptotiques

Cas $r \rightarrow \infty$ Dans la limite où $r \rightarrow \infty$, il est tentant de considérer que le terme centrifuge et le potentiel sont négligeables, devant l'énergie E , et on obtient

$$u''(r) - \kappa^2 u(r) \approx 0$$

ce qui conduit à $u(r) \approx Ae^{-\kappa r} + Be^{\kappa r}$, dans laquelle on voudrait, pour éviter une divergence non-sommable, ne conserver que la forme évanescante en $e^{-\kappa r}$.

Cas $r \rightarrow 0$ A l'inverse, pour $r \rightarrow 0$, c'est le terme centrifuge qui domine (au moins si $\ell > 0$) les termes contenant l'énergie ou le potentiel $V(r)$, et l'on a :

$$u''(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \approx 0$$

Si l'on cherche une solution à cette équation sous la forme d'une loi de puissance $u(r) = r^\alpha$, on en déduit la condition $\alpha(\alpha-1) = (\ell+1)\ell$, dont les solutions sont $\alpha = \ell + 1$ ou $\alpha = -\ell$, et dont seule la première convient. En effet la seconde donnerait $\psi = Y_\ell^m/r^{\ell+1}$ n'est pas de laplacien nul (il est nul en r fini mais singulier⁷ en $r = 0$) et n'est pas non plus de carré localement sommable. On en déduit que pour $r \rightarrow 0$, la fonction, $u(r)$ est de l'ordre de $u^{\ell+1}$, et donc vérifie effectivement $u(0) = 0$, même si $\ell = 0$.

Il résulte cette analyse que l'on aura bien, dans tous les cas, une onde évanescante de part et d'autre de la région classiquement autorisée.

Néanmoins il y a peu de potentiels pour lesquels une solution analytique explicite complète de l'équation (V.5) peut être obtenue. Nous allons, dans ce qui suit nous intéresser à l'atome d'hydrogène, ou plus généralement au potentiel central en $V(r) \propto 1/r$.

4.2 Équation radiale pour l'atome d'hydrogène

Si on note K la constante de force⁸ $K = Ze^2/4\pi\varepsilon_0$, on a $V(r) = -K/r$. Dans ce qui suit nous prendrons $Z = 1$ et le cas d'un atome hydrogénoidé de $Z > 1$ s'obtiendra simplement en multipliant les valeurs de K par Z (énergies en Z^2 , rayon de Bohr en $1/Z$).

Nous considérons donc l'équation (V.6) dans laquelle on a reporté l'expression du potentiel, en notant que l'expression $2m V(r)/\hbar^2$ fait apparaître le rayon de Bohr $a_0 = \hbar^2/mK$, on a :

$$u''(r) + \left(-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{2}{a_0 r} - \kappa^2 \right) u(r) = 0 .$$

Nous allons résoudre cette équation par la « méthode polynomiale », qui est une méthode relativement générale qu'il est utile de connaître.

Notons que l'on pourrait adimensionner en introduisant $\rho = r/a_0$, mais ce n'est pas indispensable, et il est utile de pouvoir s'appuyer sur l'homogénéité des expressions manipulées.

4.2 a) Changements de fonction

On cherche $u(x) = v(x) e^{-\kappa a}$ ce qui donne pour v :

$$v''(x) - 2\kappa v'(x) + \left(\frac{2}{a_0 r} - \frac{(\ell+1)}{r^2} \right) v(r) = 0$$

On cherche ensuite $v = w(r) r^{\ell+1}$; en reportant et simplifiant par $r^{\ell-1}$, on obtient :

$$r^2 w(r) + 2((\ell+1)r - \kappa r^2) w'(r) + 2\left(\frac{1}{a_0} - (\ell+1)\kappa\right) r w(r) = 0$$

Il est alors possible de chercher la forme de $w(r)$ comme une série entière :

$$w(r) = \sum_{p=0}^{\infty} c_p r^p \quad \text{avec} \quad c_0 \neq 0$$

7. Plus précisément $\Delta\psi$ implique des dérivées ℓ -ièmes de la distribution de Dirac $\delta^{(3)}(\mathbf{r})$.

8. Cette constante est souvent notée simplement Ze^2 car $4\pi\varepsilon_0 = 1$ dans le systèmes d'unités CGS utilisé aux États-unis

En reportant on obtient :

$$\underbrace{\sum_{p=0}^{\infty} p(p-1) c_p r^p}_{\text{ordre } r^2} + 2(\ell+1) \underbrace{\sum_{p=0}^{\infty} p c_p r^p}_{\text{ordre } r} - 2\kappa \underbrace{\sum_{p=0}^{\infty} p c_p r^{p+1}}_{\text{ordre } r^2} + 2\left(\frac{1}{a_0} - (\ell+1)\kappa\right) \underbrace{\sum_{p=0}^{\infty} c_p r^{p+1}}_{\text{ordre } r} = 0$$

Le terme d'ordre le plus bas dans cette équation est d'ordre 1, et son coefficient est $2(\ell+1)c_1 + 2\left(\frac{1}{a_0} - (\ell+1)\kappa\right)c_0$ et on peut en déduire l'expression de c_1 en fonction de c_0 . De même le coefficient de r^2 vaut $2(2\ell+3)c_2 + 2\left(\frac{1}{a_0} - (\ell+2)\kappa\right)c_1$, qui donne c_2 en fonction de c_1 . Soit :

$$c_1 = -2 \frac{\frac{1}{a_0} - (\ell+1)\kappa}{2\ell+2} c_0 \quad \text{et} \quad c_2 = -2 \frac{\frac{1}{a_0} - (\ell+2)\kappa}{2(2\ell+3)} c_1 \quad (\text{V.7})$$

En ré-indexant les deux derniers termes ($p \rightarrow q = p+1$), et en regroupant on obtient :

$$\sum_{q=1}^{\infty} \left(q(q+2\ell+1) c_q + 2\left(\frac{1}{a_0} - (\ell+q)\kappa\right) c_{q-1} \right) r^q = 0 \quad (\text{V.8})$$

qui doit être identiquement nul, d'où la relation de récurrence :

$$c_q = - \frac{2\left(\frac{1}{a_0} - (\ell+q)\kappa\right)}{q(q+2\ell+1)} c_{q-1},$$

dont celles de l'équation (V.7) sont visiblement des cas particuliers.

4.2 b) Comportement asymptotique et quantification

Cette relation de récurrence nous donne *a priori* tous les termes de la série. Il faut cependant regarder quel est son comportement. Pour cela on peut considérer la forme asymptotique pour $q \rightarrow \infty$ de :

$$\frac{c_q}{c_{q-1}} = - \frac{2\left(\frac{1}{a_0} - (\ell+q)\kappa\right)}{q(q+2\ell+1)} \sim \frac{2\kappa}{q} \rightarrow 0 \quad (\text{V.9})$$

ce qui prouve la série est absolument convergente (critère de d'Alembert).

En outre, son comportement pour r grand ne saurait différer beaucoup de celle qui vérifie exactement :

$$\frac{a_q}{a_{q-1}} = \frac{2\kappa}{q} \implies a_q = \frac{(2\kappa)^q}{q!} a_0,$$

ce qui correspond à $e^{2\kappa r}$ qui, multiplié par $e^{-\kappa r}$, redonne $e^{+\kappa r}$ que nous pensions avoir éliminé !

Il y a toutefois une parade : la série peut n'être qu'un polynôme si la récurrence s'interrompt à un moment donné. Ce sera le cas si le numérateur de (V.9) vient à s'annuler en un certain rang q_0 car les coefficients d'ordre $q \geq q_0$ seront alors tous nuls. On en déduit qu'il doit exister un certain $q_0 \geq 1$ tel que $c_{q_0} = 0$, c'est-à-dire $\frac{1}{a_0} - (\ell+q)\kappa = 0$, soit $\kappa = 1/(\ell+q_0)a_0$. De cette condition, on déduit :

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \times \left(\frac{1}{(\ell+q_0)a_0} \right)^2 = -\frac{mK^2}{2\hbar^2} \times \frac{1}{(\ell+q_0)^2} \quad \text{avec} \quad \ell \geq 0 \quad \text{et} \quad q_0 \geq 1.$$

Cette énergie est visiblement une fonction croissante de q_0 et celui-ci est donc exactement le nombre quantique radial k pour la valeur de ℓ considérée.

Le point remarquable est que l'énergie $E_{\ell,k}$ ne dépend pas individuellement de ℓ et de k , mais seulement de leur somme. De ce fait, on introduit le nombre quantique principal $n = \ell + k$, qui est un entier non nul, tel que $E = -E_0/2n^2$, où $E_0 = mK^2/\hbar^2$ est l'échelle

d'énergie obtenue par l'analyse dimensionnelle au chapitre I. C'est ce que l'on appelle parfois la dégénérescence « accidentelle » de l'atome d'hydrogène, par opposition à la dégénérescence « essentielle » selon laquelle l'énergie dépend de ℓ mais pas de m . Cette dénomination est impropre car cette dégénérescence n'est en fait pas du tout accidentelle, mais résulte la haute symétrie⁹ du problème du champ en $1/r$. En mécanique classique cette symétrie se manifeste par le fait que les orbites soient fermées, ce qui signifie que la fréquence du mouvement radial coïncide avec celle des angles θ et φ (c'est la définition classique de la dégénérescence).

4.2 c) Conséquences

Forme des fonctions d'onde D'après l'équation (V.8), le degré du polynôme $w(x)$ est visiblement $k - 1$, et $u(r)$ est alors de la forme :

$$u(r) \propto r^{\ell+1} P_{\ell,k}(r) e^{-\kappa_n a} \quad \text{avec} \quad \kappa_n = 1/na_0 ,$$

ce qui donne un degré total en r égal à $\ell + 1 + (k - 1) = n$, et le terme de plus bas degré est $\ell + 1$ ce qui fait que hors de $r = 0$ la fonction u s'annule $n - (l + 1) = k - 1$ fois.

On montre enfin, mais c'est hors de la portée de ce cours, que le polynôme $P_{\ell,k}$ vérifie :

$$P_{\ell,k}(r) \propto L_{k-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

où les L_n^α sont les « polynômes de Laguerre généralisés » ou « associés ».

Niveaux d'énergie et dégénérescence L'énergie étant de la forme $E = -E_0/2n^2$, on peut en déduire qu'il existe une infinité de niveaux d'énergie correspondant à des états liés, qui sont de moins en moins liés et de plus en plus serrés lorsque n augmente (les états de n élevé sont dits « états de Rydberg »). Ils ne forment cependant pas une base complète, car il y aussi une infinité continue d'états « libres » (aussi appelés « états de diffusion ») d'énergie positive.

On peut aussi en déduire que chaque potentiel V_ℓ possède une infinité de niveaux indexés par un nombre quantique radial k variant de 1 à ∞ , qui ont tous des énergies différentes $E_{\ell,k}$, la plus basse étant $-E_0/2(\ell + 1)^2$.

Si maintenant on classe les états par leur niveau d'énergie, il y a un nombre fini d'états par valeurs de n . On doit en effet considérer les valeurs de ℓ qui vérifient $\ell + k = n$ avec $k \geq 1$, soit $\ell = 0, \dots, n - 1$. Ainsi une énergie donnée, par exemple pour $n = 4$, sera obtenue pour le premier niveau du potentiel V_3 , le 2^e de V_2 , le 3^e de V_1 et le 4^e de V_0 . Pour obtenir la dégénérescence du niveau n on doit donc calculer :

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} 2\ell + 1 = 2 \times \left(\sum_{\ell=0}^{n-1} \ell \right) + n = 2 \times \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2 .$$

Ainsi le niveau fondamental $n = 1$ est-il simplement dégénéré ($\ell = m = 0, k = 1$), tandis que le niveau de $n = 2$ contient l'état $|n = 2, \ell = m = 0\rangle$ appelé état 2s, et le trois états $n = 2, \ell = 1, m = -1, 0, 1$.

4.3 Récapitulation

- Les états stationnaires liés de l'hydrogène (sans spin) sont décrit par les trois nombres quantique entiers et notés $|n, \ell, m\rangle$ où :
- le nombre quantique principal $n \geq 1$ est tel que $E_n = -E_0/2n^2$;

9. Elle peut être mise en évidence en constatant qu'une quantité conservée spécifique est le vecteur de Laplace ou de Runge–Lenz $\mathcal{A} = \mathbf{L} \wedge \mathbf{p}/mK + \mathbf{u}_r$, et en l'utilisant pour exhiber un groupe de symétrie qui n'est plus SO_3 (rotations à trois dimensions de l'espace ordinaire) mais SO_4 (rotations à 4 dimensions).

- les nombres quantiques angulaires $\ell \in [0, n - 1]$ (polaire) et $m \in [-\ell, \ell]$ (azimutal ou magnétique) sont tels que

$$\mathbf{L}^2 |n, \ell, m\rangle = \ell(\ell + 1)\hbar^2 |n, \ell, m\rangle \quad \text{et} \quad \mathbf{L}_z |n, \ell, m\rangle = m\hbar |n, \ell, m\rangle .$$

- les fonctions d'ondes sont de la forme générale :

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \langle r, \theta, \varphi | n, l, m \rangle = A_{nlm} Y_\ell^m(\theta, \varphi) r^\ell P_{n,l}(r) e^{-r/a_0}$$

- Les niveaux d'énergie sont n^2 fois dégénérés.
- les premiers états sont explicitement donnés par :

$$\begin{aligned} \psi_{100} &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} && \text{non nul en } r = 0 \\ \psi_{200} &= \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} && \text{non nul en } r = 0 \\ \psi_{210} &= \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta \\ \psi_{21\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{64\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \end{aligned}$$

4.4 Effet d'entraînement du noyau

Toute la théorie des § 3.1 et § 4.1 a été faite en supposant que le centre de force était fixé à l'origine alors que c'est en fait le noyau atomique qui ne saurait rester immobile car il n'est pas rigoureusement le centre d'inertie de l'atome.

La solution de ce problème en mécanique quantique est la même qu'en mécanique classique : on doit effectuer la transformation dite « de Jacobi » en introduisant les variables du centre de masse et celles de la particule réduite :

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 & \mathbf{R} &= \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \\ \mathbf{r} &= \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 & \mathbf{p} &= \frac{\mathbf{p}_1/m_1 - \mathbf{p} - 2/m_2}{1/m_1 + 1/m_2} \end{aligned}$$

qui vérifient les conditions d'indépendance et de conjugaison :

$$[\mathbf{R}_i, \mathbf{r}] = [\mathbf{R}_i, \mathbf{p}_j] = [\mathbf{P}_i, \mathbf{p}_j] = [\mathbf{P}_i, \mathbf{r}_j] = 0 \quad [\mathbf{R}_i, \mathbf{P}_j] = [\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_j] = i\hbar \mathbb{1}$$

et la séparation du moment cinétique et du hamiltonien :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 \wedge \mathbf{p}_1 + \mathbf{r}_2 \wedge \mathbf{p}_2 &= \mathbf{R} \wedge \mathbf{P} + \mathbf{r} \wedge \mathbf{p} \\ \mathbf{H} &= \frac{\mathbf{p}_1^2}{m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{m_2} + V(\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|) = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(\|\mathbf{r}\|) , \end{aligned}$$

avec $M = m_1 + m_2$ et $\mu^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1}$. Ce qui fait que toute l'étude effectuée est celle du mouvement relatif, et les résultats corrects s'obtiennent en remplaçant la masse notée m par la masse réduite $\mu = m_e(1 + m_e/M_N)$ (où m_e et M_N sont respectivement les masses de l'électron et du noyau. Le décalage relatif (vers le rouge) sur l'énergie et les longueurs d'onde vaut respectivement 0,549 %, 0,274 % et 0,137 % pour H, D et He⁺, ce qui compte tenu que la finesse des raies et de la précision des mesures spectroscopiques, est aisément observable.

Appendices

Sommaire

A_{II}	Limite classique	A-108
A _{II.1}	L'approximation des courtes longueurs d'onde	A-108
A _{II.2}	L'équation de Hamilton-Jacobi	A-108
A _{II.3}	Variables action-angle et ancienne théorie des quanta	A-109
B_{II}	Limite paraxiale de l'optique	A-110
C_{III}	Caractère complexe de la fonction d'onde	A-111
D_{IV}	L'intégrale gaussienne complexe	A-111
E_{IV}	Couplage tunnel entre deux puits	A-113
E _{IV.1}	Fonctions d'onde en l'absence de couplage	A-113
E _{IV.2}	Énergies et états propres	A-114
E _{IV.3}	Évolution temporelle	A-116
F_V	Ensemble de définition et hermiticité de \mathbf{x} et \mathbf{p}	A-117
G_V	Représentations position et impulsion	A-118
G _{V.1}	Base propres de \mathbf{x}	A-118
1 a)	Utilisation de l'opérateur de translation	A-119
1 b)	Représentation position et action de \mathbf{x}	A-119
1 c)	Orthonormalité de la base propres de \mathbf{x}	A-119
1 d)	Action de \mathbf{p} en représentation position	A-119
G _{V.2}	Base propre de \mathbf{p}	A-120
2 a)	Vecteurs propres	A-120
2 b)	Symétrie entre \mathbf{x} et \mathbf{p}	A-120
H_V	Transformations unitaires dépendant du temps	A-120
H _{V.1}	Transformations unitaires	A-120
H _{V.2}	Transformations unitaires dépendant du temps	A-120
H _{V.3}	Représentation intermédiaire	A-121
H _{V.4}	Représentation d'interaction	A-121
H _{V.5}	Perturbations dépendant du temps	A-122
I_V	Spin fictif	A-122
I _{V.1}	Les matrices de Pauli	A-122
I _{V.2}	Représentation par un spin fictif	A-124
I _{V.3}	Interaction avec une onde électromagnétique	A-125
J_V	Approximation adiabatique	A-130
J _{V.1}	Position du problème	A-130
J _{V.2}	Approche classique	A-130
J _{V.3}	Théorème adiabatique quantique	A-133
K_V	Réflexion totale interne frustrée	A-134
L_V	Approximation WKB	A-135
L _{V.1}	Position du problème	A-135
L _{V.2}	Solution semi-classique	A-137
L _{V.3}	La divergence sommable des amplitudes	A-138
L _{V.4}	Les conditions de raccordement	A-139
L _{V.5}	La condition de retour en phase	A-141

APPENDICES DU CHAPITRE II

A_{II} Limite classique de l'équation de Schrödinger

A_{II.1} L'approximation des courtes longueurs d'onde

L'exploration de la limite classique de l'équation de Schrödinger repose sur l'idée qu'il existe deux échelles de longueur très différentes permettent de faire des approximations. Plus précisément, nous allons supposer que, grâce à la petitesse de \hbar , lorsque l'action devient grande, l'échelle de longueur de la variation de la phase (à savoir $\lambda_{dB} = \hbar/p$) devient très petite devant les autres échelles de variation du problème. En d'autres termes, la phase tourne très vite avant que l'amplitude ait le temps de changer significativement.

Nous allons utiliser cette idée physique dans les paragraphes qui suivent.

A_{II.2} L'équation de Hamilton-Jacobi

Écrivons la fonction d'onde sous la forme $\psi(\mathbf{r}, t) = \mathcal{A}(\mathbf{r}, t) \exp(i\mathcal{S}/\hbar)$ où les fonctions amplitude \mathcal{A} et phase \mathcal{S} sont des fonctions *réelles*, qui varient toutes les deux aux échelles macroscopiques. Nous pouvons reporter cette expression dans l'équation de Schrödinger pour obtenir, après simplification par $e^{i\mathcal{S}/\hbar}$:

$$i\hbar \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} \mathcal{A} \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\Delta \mathcal{A} + 2 \frac{i}{\hbar} \nabla \mathcal{S} \cdot \nabla \mathcal{A} - \frac{\mathcal{A}}{\hbar^2} (\nabla \mathcal{S})^2 + \frac{i}{\hbar} \mathcal{A} \Delta \mathcal{S} \right) + V(\mathbf{r}) \mathcal{A} .$$

Grâce au caractère réel de \mathcal{A} et \mathcal{S} nous pouvons séparer les parties réelle et imaginaire de cette équation, ce qui donne :

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t} + \left(\frac{\nabla \mathcal{S}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta \mathcal{A}}{\mathcal{A}} \quad (\text{A}_{\text{II.2}})$$

$$\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left(\nabla \mathcal{S} \cdot \nabla \mathcal{A} + \mathcal{A} \Delta \mathcal{S} \right) = 0 \quad (\text{A}_{\text{II.3}})$$

où la première équation a été divisée par \mathcal{A} et la seconde par \hbar .

On note que l'ordre de grandeur du membre de droite de la première est de d'ordre de $(\hbar/L)^2$ où $L \approx \mathcal{A}/\nabla \mathcal{A}$ est l'échelle (lente) de variation de \mathcal{A} . On peut l'écrire $(\hbar/\lambda)^2 (\lambda/L)^2$ où $(\hbar/\lambda) \approx p \approx \|\nabla \mathcal{S}\|$, ce qui le rend $(\lambda/L)^2$ plus petit que le membre de gauche. Aussi, il est assez légitime de le négliger à la limite où $\lambda_{dB}/L \rightarrow 0$ dans le cadre duquel nous nous sommes placés. L'équation aux dérivées partielles (sur \mathcal{S} seul) ainsi obtenue est exactement l'équation de Hamilton-Jacobi de la mécanique classique :

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t} = -\mathcal{H}(\mathbf{r}, \nabla \mathcal{S}) .$$

Cette équation décrit l'évolution spatio-temporelle de la « fonction principale de Hamilton » S . Il s'agit de l'action, définie non plus comme une fonction d'un chemin arbitraire, mais comme une fonction de la position en espace et en temps de l'extrémité du chemin, celui-ci étant choisi extrémal¹. En faisant le lien avec le point de vue de Feynman, il est satisfaisant de constater que, à la limite des courtes longueurs d'onde, la phase \mathcal{S} de la fonction d'onde coïncide avec l'action classique.

1. La description de la mécanique classique par l'équation de Hamilton-Jacobi est une formulation entièrement équivalente à celle de Hamilton, de Lagrange ou de Newton. Elle est formulée utilisant la différentielle $dS = \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} - \mathcal{H}dt$, qui indique que $\partial S / \partial t = -\mathcal{H}$ et $\nabla S = \mathbf{p}$. On peut alors écrire $\partial S / \partial t = -\mathcal{H}(\mathbf{r}, \nabla S)$, dans lequel \mathbf{p} a été remplacé par ∇S .

En ce qui concerne la seconde équation, si on la multiplie par $2\mathcal{A}$, on peut la mettre sous la forme :

$$\frac{\partial \mathcal{A}^2}{\partial t} + \operatorname{div}\left(\mathcal{A}^2 \frac{\nabla S}{m}\right) = 0,$$

qui n'est autre qu'une version de la conservation de la densité de probabilité $\rho = \mathcal{A}^2 = |\psi|^2$ avec un courant dont l'expression classique est $\mathbf{J} = \rho \mathbf{v}$ où $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m = \nabla S$.

A_{II.3} Variables action-angle et ancienne théorie des quanta

L'analyse des problèmes mécaniques dans le cadre hamiltonien fait jouer un rôle spécifique à une transformation canonique engendrée par la solution de l'équation de Hamilton-Jacobi (ou plus exactement sa version stationnaire). Cette transformation permet d'avoir des « nouvelles impulsions » $\{J_i\}$ constantes, un hamiltonien $\mathcal{H}(\{J_i\})$ qui dépend seulement ces impulsions et des « nouvelles positions » w_i qui précessent à une fréquence constante $\Omega_i = \partial\mathcal{H}/\partial J_i$. Ces variables (J_i, w_i) sont dénommées variables « action-angle ».

Lorsque le problème peut être séparé en plusieurs problèmes à une dimension (particule 1D, ou champ central par exemple) la variable d'action peut être calculée en considérant :

$$J_i = \frac{1}{2\pi} \oint p_i dq_i \quad \text{portant sur une période du mouvement dans la direction } i, \quad (\text{A}_{\text{II.4}})$$

qui, comme son nom l'indique, a bien sûr la dimension d'une action. Par exemple :

Oscillateur harmonique 1D de pulsation Ω , de hamiltonien $\mathcal{H} = p^2/2m + m\Omega^2 x^2/2$, la variable d'action J est simplement :

$$J = \frac{1}{2\pi} \oint p dx = \frac{1}{2\pi} \oint p \frac{dx}{dt} dt = \frac{1}{2\pi} \oint \frac{p^2}{m} dt = \frac{1}{2\pi} \oint \mathcal{H} dt = \frac{\mathcal{H}}{2\pi} \oint dt = \frac{\mathcal{H}}{\Omega}$$

et la variable d'angle est $w = \arctan(m\Omega x/p)$.

Mouvement circulaire de fréquence constante Ω , de rayon a . L'impulsion s'écrit $p = ma\Omega$ et donc :

$$J = \frac{1}{2\pi} \oint p dx = \frac{1}{2\pi} \oint ma\Omega dx = \frac{ma\Omega}{2\pi} \oint dx = \frac{ma\Omega}{2\pi} \times (2\pi a) = ma^2\Omega = L$$

où L est le moment cinétique de rotation. La variable d'angle est alors simplement l'angle géométrique de rotation.

La première tentative de théorie quantique, développée notamment par Bohr et Sommerfeld dans les années 1913-1925 et maintenant dénommée « ancienne théorie des quanta », postule que les **variables d'action sont quantifiées** ne pouvant prendre que des **valeurs multiples (entiers) de \hbar** (condition dite de Bohr-Wilson-Sommerfeld). C'est cette formulation qui, en son temps, a permis de résoudre de nombreux problèmes posés par la structure atomique. c'est pour cela que le modèle de Bohr est le plus souvent présenté comme fondé sur la quantification du moment cinétique L . De même, pour l'oscillateur harmonique, si $J = \mathcal{H}/\Omega$ est un multiple entier de \hbar , c'est que l'énergie $E = \mathcal{H}$ est un multiple entier de $\hbar\Omega$, ce qui va dans le sens des hypothèses de Planck et Einstein sur la quantification de l'énergie du rayonnement.

Les variables d'action possèdent en outre une propriété remarquable mise en évidence au tout début du 20^e siècle : ce sont des **invariants adiabatiques**. Cela signifie qu'en cas de modification *très lente* (à l'échelle de $1/\Omega$) des paramètres du système (comme la fréquence Ω ou le rayon de l'orbite circulaire) les variables d'action restent constantes. Par exemple si on considère un pendule pesant dans la limite harmonique et que l'on raccourcit graduellement la ficelle, la fréquence Ω et l'énergie d'oscillation E vont varier, mais leur rapport $J = E/\Omega$ va rester constant. Cette propriété est bien sûr essentielle pour assurer la cohérence de l'hypothèse de quantification des variables d'action : une variable quantifiée doit rester constante au cours d'une évolution lente, puisque son évolution est par hypothèse discontinue.

B_{II} Limite paraxiale de l'optique

Il est intéressant et utile à divers titres de montrer que l'on peut arriver à une équation de Schrödinger, dans un autre contexte que celui de la mécanique quantique. Nous montrons ici que l'optique électromagnétique, à la limite paraxiale, est régie par une équation de Schrödinger, dont les solution sont aussi celles que l'on obtient en utilisant le développement paraxial du principe de Huygens-Fresnel (diffraction de Fresnel).

Pour ce faire nous considérons l'équation de Helmholtz vectorielle à laquelle satisfait le champ électrique complexe : $\Delta \mathbf{E} + (\frac{\omega}{c})^2 \mathbf{E} = \mathbf{0}$. Comme il est d'usage, à la limite paraxiale on peut supposer que \mathbf{E} est dirigé selon un vecteur perpendiculaire à l'axe optique qui restera constant, ce qui permet de réduire cette équation vectorielle à l'équation de Helmholtz scalaire :

$$\Delta E + (\frac{\omega}{c})^2 E = 0 , \quad (\text{BII.5})$$

dans laquelle c est la vitesse de la lumière dans le milieu supposé homogène ici, et on notera $k = \omega/c$ le vecteur d'onde associé, et $\lambda = \lambda/2\pi = 1/k$.

Dans le cas strictement axial, la solution est de la forme $E(x, y, z) = A e^{ikz}$, et on peut donc chercher une solution de la forme $E(x, y, z) = \psi(x, y, z) e^{ikz}$ dans laquelle ψ est une amplitude, qui prend en compte notamment une limitation de l'extension du faisceau. Cette amplitude doit être *lentement variable*, à l'échelle de λ notamment parce que la vitesse relative de variation $(\partial\psi/\partial x)/\psi$ (ou $(\partial\psi/\partial y)/\psi$) est analogue à une composante transverse du vecteur d'onde, faible devant k par hypothèse. De même une valeur importante de $(\partial\psi/\partial z)/\psi$ introduirait des vecteurs d'onde qui s'écartent du cadre étudié. Nous noterons K la vitesse de variation typique de ψ et supposant que $K \ll k$.

Si on reporte l'expression de E dan l'équation (BII.5), on obtient, après simplification par e^{ikz} :

$$\Delta\psi + 2ik \frac{\partial\psi}{\partial z} - k^2\psi + \frac{\omega^2}{c^2}\psi = \Delta_T\psi + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + 2ik \frac{\partial\psi}{\partial z} = 0 ,$$

en utilisant $k = \omega/c$ et en scindant le laplacien en sa partie transverse $\Delta_T = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$ et sa partie axiale $\partial^2/\partial z^2$.

Si nous comparons maintenant l'ordre de grandeur des deux termes en z , nous voyons que le terme de dérivée première est de l'ordre de $kK\psi$ alors que celui impliquant la dérivée seconde est de l'ordre de d'ordre $K^2\psi$, et peut donc être négligé devant le précédent. En ce qui concerne le laplacien transverse, il est a priori aussi d'ordre $K^2\psi$ et il serait tentant de le négliger, mais alors toute dépendance en x ou y disparaît et l'équation se réduit à $\frac{\partial\psi}{\partial z} = 0$ qui, au mieux, redonne l'onde plane purement axiale. Il est donc intéressant de conserver ce terme en dépit d'une apparente incohérence. Nous en obtiendrons une validation a posteriori en faisant apparaître une troisième échelle de longueur qui justifie ce choix. Si nous multiplions alors cette équation par λ^2 et divisons par 2, il vient :

$$i\lambda \frac{\partial}{\partial z} \psi = -\frac{\lambda^2}{2} \Delta_T \psi .$$

Cette équation a exactement la forme de l'équation de Schrödinger décrivant l'évolution d'une particule libre à deux dimensions, en remplaçant l'évolution temporelle par l'évolution spatiale le long de l'axe optique, au prix de la substitution de \hbar par λ , et de $m = 1$ (ouf, pas de masse en optique!).

Cette analogie formelle permet un certain nombre d'interprétations intéressantes. Notamment elle permet d'interpréter le calcul de la propagation du paquet d'onde gaussien en termes de faisceaux gaussiens, et ainsi de préciser un certain nombre de propriétés des cavités laser.

APPENDICES DU CHAPITRE III

C_{III} Caractère complexe de la fonction d'onde

D'un point de vue physique, l'hypothèse selon laquelle la fonction d'onde contient toute l'information possible sur la particule est incompatible avec un formalisme complètement réel. Il suffit par exemple de considérer l'onde plane complexe $\psi \propto e^{ik \cdot r - \omega t}$. Si on considère son expression complexe, elle est caractérisée par une densité de probabilité $p(\mathbf{r})$ uniformément égale à 1, et un vecteur d'onde bien défini \mathbf{k} , qui représente un mouvement dans cette direction, en accord avec le postulat pré-quantique de de Broglie $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$. En revanche sa partie réelle (comme sa partie imaginaire) donnerait une structuration périodique de la densité de probabilité avec une répartition des nœuds qui dépend de la vitesse, ce qui est fort peu compatible avec le caractère homogène de l'état considéré, et surtout deux valeurs opposées possibles pour l'impulsion $\mathbf{p} = \pm \hbar \mathbf{k}$. Les deux situations obtenues sont très dissemblables et l'interprétation physique de $p(\mathbf{r}, t) = |\psi|^2$, avec ψ complexe, est bien plus cohérente – donc plausible – que celle où on aurait $p(\mathbf{r}, t) = \Re(\psi(\mathbf{r}))^2$ ou $\Im(\psi(\mathbf{r}))^2$.

On peut aussi arguer, de façon complémentaire, qu'une onde en physique est généralement caractérisée par deux champs réels conjugués, comme les champ électrique et magnétique pour les ondes électromagnétiques ou la pression et la vitesse pour une onde acoustique, etc., dont la variation temporelle de l'une résulte de la variation spatiale de l'autre, et inversement. Une onde décrite par un seul champ réel ne posséderait donc pas les caractéristiques physiques nécessaires à la propagation d'une onde, alors qu'une onde complexe permet de faire jouer ces rôles aux parties réelle et imaginaire de ψ , qui sont couplées par l'équation d'évolution. Ainsi en séparant la partie réelle et la partie imaginaire de ψ sous la forme $\psi(x) = u(x) + i v(x)$, l'équation de Schrödinger est équivalente aux deux équations différentielles réelles couplées :

$$\hbar \frac{\partial u}{\partial t} = \mathsf{H} v \quad \text{et} \quad \hbar \frac{\partial v}{\partial t} = -\mathsf{H} u$$

Une troisième justification tient à la structure de l'équation de Schrödinger : l'hypothèse selon laquelle la fonction d'onde contient toute l'information possible sur la particule exige que cette équation soit du premier ordre par rapport au temps. Dans ce contexte, si tous les termes étaient réels, la dépendance temporelle serait donnée par des exponentielles réelles, ce qui est incompatible avec la conservation de la probabilité, et avec la micro-réversibilité nécessaire.

APPENDICES DU CHAPITRE IV

D_{IV} L'intégrale gaussienne complexe

Nous présentons ici la méthode de calcul de l'intégrale complexe :

$$I(\alpha, \beta) = \int_{\mathbb{R}} \exp \left(-\alpha \frac{(u-i\beta)^2}{2} \right) du = I(\alpha, 0) = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}} \quad (\text{D}_{\text{IV}.1})$$

où α est un nombre complexe de partie réelle strictement positive, et β un nombre complexe quelconque.

La condition sur α assure que l'exponentielle tende vers 0 quand u tend vers $\pm\infty$, sans quoi l'intégrale n'est pas convergente. Dans le cas particulier où $\Re(\alpha) = 0$, l'intégrale n'est pas absolument convergente, mais on peut néanmoins appliquer la même formule en prenant la limite, *au sens des distributions*, du cas $\Re(\alpha) \rightarrow 0^+$.

Notons en premier lieu que l'on peut se limiter, sans perte de généralité, au cas où β est réel, car la partie imaginaire de β introduit un simple décalage réel sur u dans (D_{IV.1}), qui n'a pas d'effet sur l'intégrale.

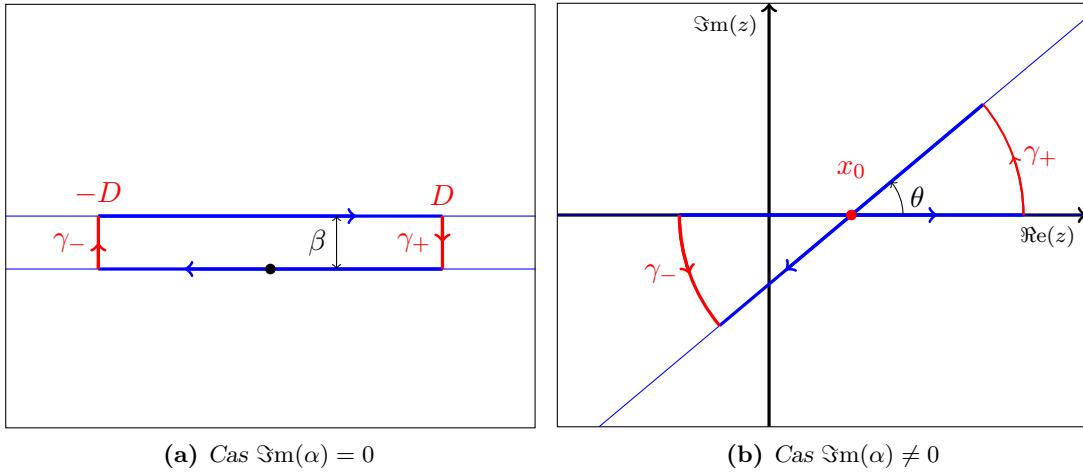


Fig. D_{IV.1} – Chemins complexes fermés utilisés pour se ramener à une intégrale réelle : en rouges les portions γ_{\pm} dont la valeur tend vers zéro lorsque D tend vers l'infini ; en bleu les chemins dont les valeurs limites sont exactement opposées.

En introduisant la racine carrée de α qui est de partie réelle positive, notée $A = \sqrt{\alpha}$, on peut mettre $I(\alpha, \beta)$ sous la forme forme d'une intégrale complexe :

$$I(\alpha, \beta) = \int_{\gamma_1} \exp(-AZ^2/2) \, dZ = \frac{1}{A} \int_{\gamma_2} e^{-z^2/2} \, dz,$$

où la première intégration est faite sur la droite complexe $\gamma_1 = \{Z \in \mathbb{R} - i\beta\}$, et la seconde sur la droite complexe $\gamma_2 = \{z = A(\mathbb{R} - i\beta)\}$, qui est inclinée par rapport à l'axe réel d'un angle $\theta = \arg(A) = \arg(\alpha)/2 \in [-\pi/4, \pi/4]$, et passe par le point d'affixe $z_\beta = -iA\beta$ (en noir sur les figures D_{IV.1a} et D_{IV.1b}).

Or la fonction $z \mapsto \exp(-z^2/2)$ est analytique (et dépourvue de pôle) sur \mathbb{C} entier. Toute intégrale sur un chemin fermé comportant un segment de \mathbb{R} et un segment de γ_2 sera donc nulle. Cela permet de ramener l'intégration sur une droite dans le plan complexe à une intégration sur \mathbb{R} , dont résultat est connu.

On distingue alors deux cas : (i) $\alpha \in \mathbb{R}$ soit $\theta = 0$, et (ii) $\alpha \notin \mathbb{R}$ et $|\theta| \in]0, \pi/4]$.

- (i) La droite $\gamma_2 = \mathbb{R} - i\beta$ est parallèle à l'axe réel. On considère alors le rectangle (cf Fig. D_{IV.1a}) formé du segment $[-D, D]$ de l'axe réel et du segment $S(D)$ qui est la portion correspondante de γ_2 déduite par translation de $-i\beta$, tracés en bleu sur la Fig. D_{IV.1a}. Les cotés latéraux du rectangle sont les segments de droite $\gamma_{\pm} = \{z \in \mathbb{C} / z = \pm D - is\beta, s \in [0, 1]\}$ (en rouge sur la figure).

On peut alors majorer la contribution de γ_{\pm} comme suit :

$$\left| \int_{\gamma_{\pm}} e^{-z^2/2} \, dz \right| = \left| \int_0^1 e^{-\frac{(D-i\beta s)^2}{2}} \beta \, ds \right| \leqslant |\beta| \int_0^1 \underbrace{|e^{-\frac{(D-i\beta s)^2}{2}}|}_{e^{-\frac{D^2-\beta^2 s^2}{2}}} \, ds = |\beta| e^{-\frac{D^2}{2}} \int_0^1 e^{\frac{\beta^2 s^2}{2}} \, ds.$$

L'intégrale restante étant finie, on constate que ces quantités tendent bien vers 0 lorsque D tend vers l'infini. En tenant compte de l'orientation des chemins, il s'ensuit que

$$\lim_{D \rightarrow \infty} \left(\int_{-D}^D e^{-x^2/2} \, dx - \int_{S_D} e^{-z^2/2} \, dz \right) = 0,$$

et comme la limite du premier terme est $\sqrt{2\pi}$ et celle du second est $\int_{\gamma_2} e^{-z^2/2} = \sqrt{\alpha} I(\alpha, \beta)$, on en déduit la formule (D_{IV.1}).

(ii) Si $\theta \neq 0$, les deux droites se coupent au point d'affixe $x_0 = \beta / \sin \theta \in \mathbb{R}$. On considère alors le secteur délimité par le segments réel $[-D + x_0, D + x_0]$ et le segment S_D de γ_2 défini par : $S_D = \{z \in \mathbb{C} / z = x_0 + Ds e^{i\theta}, s \in [-1, 1]\}$ (cf Fig. D_{IV.1b}). On peut refermer ce chemin par les arcs de cercle, centrés sur x_0 , qui joignent les extrémités de ces segments, et sont de la forme $\gamma_{\pm} = \{z \in \mathbb{C} / z = x_0 \pm D e^{is\theta}, s \in [0, 1]\}$. Montrons que la contribution des ces arc de cercle tend vers 0 lorsque $D \rightarrow \infty$.

On peut tout d'abord faire un changement de variables $z - x_0 \mapsto z$, ce qui élimine x_0 dans les arc de cercle, qui sont dès lors centrés à l'origine et non plus en x_0 , et la fonction dans l'intégrale devient donc $e^{(z+x_0)^2/2}$.

Ensuite, pour étudier les limites nécessaires, nous avons besoin d'une majoration de $|e^{(z+x_0)^2/2}|$, pour $z = De^{is\theta}$. Nous pouvons pour cela utiliser la relation $|\exp(x)| = \exp(|\operatorname{Re}(x)|)$, qui donne ici :

$$\operatorname{Re}((De^{is\theta} + x_0)^2) = D^2 \cos(2s\theta) + x_0^2 + 2x_0 D \cos(s\theta) \geq D^2 \cos(2s\theta) - 2D|x_0|$$

et donc $|e^{-(z+x_0)^2/2}| \leq e^{D|x_0|} e^{-\frac{D^2 \cos(2s\theta)}{2}}$

Tant que les chemins considérés sont tels que $\cos(2s\theta)$ est borné inférieurement par un réel positif, on pourra conclure, car l'exponentielle quadratique en D décroîtra assez vite. C'est ici principalement que la condition $\operatorname{Re}(\alpha) > 0$ est nécessaire, et on voit aussi en quoi le cas limite $\operatorname{Re}(\alpha) = 0$ est particulier. En effet, cette condition $\operatorname{Re}(\alpha) > 0$ implique que $2\theta \in]-\pi/2, \pi/2[$ et donc $2s\theta \in]-\pi/2, \pi/2[$. Sur cet intervalle, la fonction $\cos(2s\theta)$ est bien positive et on a de plus $\cos(2s\theta) \geq \cos(2\theta)$, ce qui fournit une majoration de $|e^{-(z+x_0)^2/2}|$ sur les arcs de cercle indépendante de s . Nous pouvons alors écrire :

$$\begin{aligned} \left| \int_{\gamma_{\pm}} e^{-z^2/2} dz \right| &= D|\theta| \left| \int_0^1 e^{-\frac{(De^{is\theta}+x_0)^2}{2}} ds \right| \\ &\leq D|\theta| \int_0^1 |e^{-\frac{(z-x_0)^2}{2}}| ds \leq D|\theta| e^{D|x_0|} e^{-\frac{D^2 \cos(2\theta)}{2}}, \end{aligned}$$

et comme $\cos(2\theta) > 0$, cette quantité tend bien vers zéro lorsque $D \rightarrow \infty$, d'où le résultat.

E_{IV} Couplage tunnel entre deux puits : étude complète

Nous reprenons les calculs complets du problème deux puits de potentiels adjacents esquissés paragraphe § IV.5.2 c).

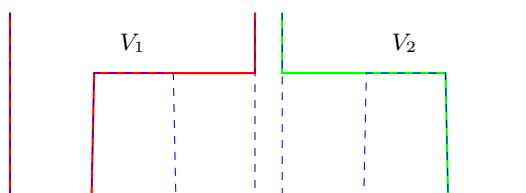
E_{IV.1} Fonctions d'onde φ_1 et φ_2 en l'absence de couplage

Dans cette section E_{IV.1} nous prenons l'origine des x à la position de la barrière infinie à gauche, pour simplifier les équations, mais les résultats physiques ne sont pas affectés, ni dans la suite de cet appendice, ni dans le texte principal (à la section IV.5.2 c)).

Rappelons que dans ce modèle, le potentiel en double puits V est remplacé par deux potentiels V_1 et V_2 définis par (b largeur d'un puits, a distance séparant les deux puits) :

$$V_1(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < b \\ V_0 & \text{si } x > b \end{cases}$$

$$V_2(x) = \begin{cases} V_0 & \text{si } x < b+a \\ 0 & \text{si } x > b+a \end{cases}$$



qui sont représentés schématiquement sur la figure E_{IV.1} ci-contre.

Fig. E_{IV.1} – Potentiels avec puits à gauche et à droite

La fonction d'onde φ_1 qui est localisée dans le puis de potentiel V_1 s'écrit (on utilisant les fonctions sin et sinh qui ont le bon goût de s'annuler sur les barrières respectivement en $w = 0$ et $x = a + 2b$) :

$$\text{I : } (x < b) : \varphi_{1,I}(x) = A \sin(kx) \quad \text{II : } (x > b) : \varphi_{1,II}(x) = B \sinh(\kappa(a + 2b - x))$$

avec les expressions usuelles de $k = \sqrt{2mE/h^2}$, $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)/h^2}$ et $K_0 = \sqrt{2mV_0/h^2} = \sqrt{k^2 + \kappa^2}$. La condition de raccordement entre les deux zones, exprimée en termes des dérivées logarithmiques s'écrira ici :

$$k \cotan(kb) = -\kappa \coth(\kappa(b + a)) \implies -k \cotanh(kb) \approx \kappa \quad (\text{EIV.2})$$

car le régime dans lequel on se place permet de supposer que $\coth(\kappa(b + a))$ a atteint sa valeur asymptotique 1, et cela indique qu'il n'y a alors plus de nécessité de faire jouer un rôle décisif à la condition d'annulation au bord de l'onde évanescante. Pour déterminer les valeurs de k et de κ , nous reprenons la méthode du § IV.4.4 relatif au puits fini.

Pour tous les exemples numériques et les graphes qui suivent dans cette section nous nous plaçons dans le régime où les puits $V_{1,2}$ sont au seuil d'avoir un second mode, ce qui correspond à $W = K_0 b = 3p/2$ et nous nous concentrons sur l'état fondamental. Nous supposons aussi par simplicité $a = b$ pour que les recouvrements des deux fonctions d'ondes ne soit pas trop petits, mais les résultats physiques sont plus généraux et s'étendent notamment dans le régime le plus fréquent où $e^{-\kappa a}$ est notablement plus faible.

En multipliant l'équation (EIV.2) par b , on est conduit à rechercher la première intersection de la courbe de $-u \cotan(u)$ avec celle de $v = \sqrt{W^2 - u^2}$ (comme pour les états impairs de § IV.4.4).

Il n'est bien sûr pas nécessaire de reprendre l'étude pour φ_2 , puisque le problème est entièrement symétrique autour du centre du puits, $x_0 = b + a/2$, ce qui nous a permis de tracer l'allure des modes φ_1 et φ_2 sur la figure EIV.2.

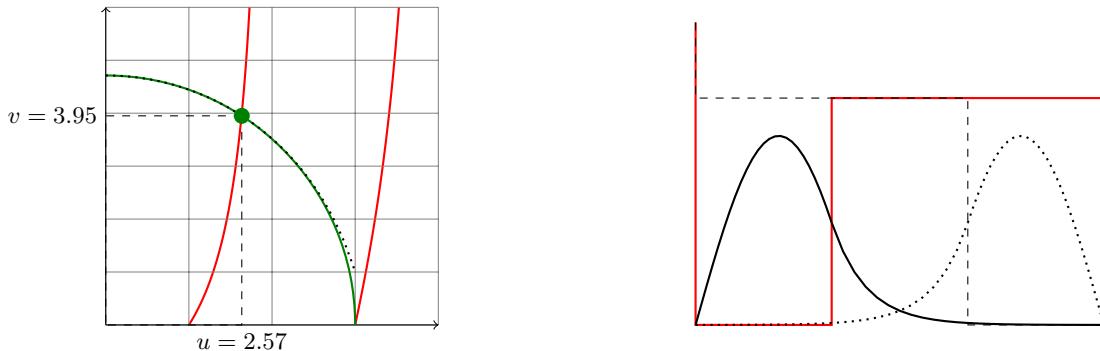


Fig. EIV.2 – À gauche, résolution graphique de l'équation de raccordement (EIV.2), indiquant la valeur des paramètres $u = k b$ et $v = \kappa b$ pour $W = K_0 b = 5\pi/2$ (l'axe horizontal est gradué en multiples de $\pi/2$). À droite, forme des modes $\varphi_1(x)$ (et $\varphi_2(x)$ en pointillés) et rappel des potentiel $V_1(x)$ et $V_2(x)$ (en unités arbitraires).

EIV.2 Détermination des énergies et états propres

L'étape suivante consiste à exprimer la matrice de la restriction $H = p^2/2m + V(x)$ à l'espace engendré par $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ (car les autres états sont trop éloignés en énergie pour entrer en ligne de compte) et en rechercher les éléments propres. Toutefois on observe immédiatement que les deux états $\varphi_{1,2}$ obtenus au paragraphe précédent se recouvrent et ne sont clairement pas orthogonaux. Dans le cas présent, pour $a = b$, une fois les états normés, on trouve que $\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle \approx 1\%$. Aussi avant d'étudier l'énergie il est utile (et même indispensable) de transformer les vecteurs de base (que nous supposeront normés (avec $A \approx \sqrt{2/b}$, comme pour le puis infini) pour avoir une base *orthonormée*. Afin

de restaurer la symétrie, plutôt que de garder φ_1 et modifier φ_2 (ou le contraire) il est préférable d'écrire la matrice Q de la forme quadratique $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$ et de faire le changement de base qui la réduit à la matrice identité. Cette matrice, nécessairement hermitienne et ici réelle symétrique, s'écrit en posant $q = \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$:

$$Q = \begin{bmatrix} \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle \\ \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & q \\ q & 1 \end{bmatrix}, \quad \text{de vecteurs propres } |\psi_{\pm}\rangle = \frac{|\varphi_1\rangle \pm |\varphi_2\rangle}{\mathcal{N}_{\pm}}$$

où $\mathcal{N}_{\pm} = \sqrt{2(1 \pm q)}$ assure la normalisation, et on vérifie immédiatement que ces deux vecteurs sont orthogonaux.

On aurait pu obtenir ces mêmes vecteurs en considérant que la « parité » du hamiltonien H (par rapport à x_0) permet de diagonaliser simultanément les deux opérateurs², et que l'on doit donc considérer des états pairs et impairs, c'est à dire des combinaisons linéaires symétrique et antisymétrique de $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$, soit exactement $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$.

Ces deux états simplifient en outre la recherche des énergies, puisque par construction ils vérifient $\langle \psi_{\pm} | H | \psi_{\mp} \rangle = 0$, et on peut en déduire que les deux nouvelles énergies sont données simplement par $E_{\pm} = \langle \psi_{\pm} | H | \psi_{\pm} \rangle$, soit en utilisant $H_1 |\varphi_{1,2}\rangle = E_0 |\varphi_1\rangle$, le caractère réel des fonctions et la symétrie :

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= \frac{1}{\mathcal{N}_{\pm}^2} (2\langle \varphi_1 | H | \varphi_1 \rangle \pm 2\langle \varphi_1 | H | \varphi_2 \rangle) \\ &= \frac{1}{1 \pm \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle} (\langle \varphi_1 | H_1 + V - V_1 | \varphi_1 \rangle \pm \langle \varphi_1 | H_1 + V - V_1 | \varphi_2 \rangle) \\ &= \frac{1}{1 \pm \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle} (E_0 \pm E_0 \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_1 | V - V_1 | \varphi_1 \rangle \pm \langle \varphi_1 | V - V_1 | \varphi_2 \rangle). \end{aligned}$$

On observe que les termes dépendant de E_0 font l'objet d'une simplification évidente. De plus, compte tenu de ce que $V - V_1$ n'est non-nul que dans le puits de droite, où il constant égal à $-V_0$, on peut l'écrire $V - V_1 = -V_0 \chi_2$, où l'on a introduit la fonction caractéristique χ_2 du second puits³. Il vient alors :

$$E_{\pm} = E_0 + \frac{-V_0 \langle \varphi_1 | \chi_2 | \varphi_1 \rangle \mp V_0 \langle \varphi_1 | \chi_2 | \varphi_2 \rangle}{1 \pm \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle} \quad (\text{E}_{\text{IV}.3})$$

et il reste donc à évaluer les trois intégrales $\langle \varphi_1 | \chi_2 | \varphi_1 \rangle$, $\langle \varphi_1 | \chi_2 | \varphi_2 \rangle$ et $\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$ où le graphe des fonctions à intégrer est représenté sur la figure E_{IV.3}.

On constate sans peine que la partie de φ_1^2 qui est dans zone du puits de droite est extrêmement petite : son intégrale est essentiellement de l'ordre de $e^{-2\kappa a}/\kappa b$. Celle de $\varphi_1 \times \varphi_2$, bien que petite, est notablement plus grande que la précédente, et son intégrale est de l'ordre de $\kappa e^{-\kappa a}/K_0 b$; de la même façon, $\langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle$, puisqu'elle fait aussi intervenir le produit $\varphi_1 \times \varphi_2$ a la même dépendance en $e^{-\kappa a}$.

Si on reporte ces ordres de grandeur relatifs dans l'expression (E_{IV.3}) des énergies, on peut (i) négliger le termes du second ordre (c'est-à-dire en $e^{-2\kappa a}$), qui ne représente qu'un changement infime de l'énergie moyenne, (ii) négliger au dénominateur le terme $\propto e^{-\kappa a}$ qui n'apporte pas de physique particulière et peut de toute façon être absorbé dans une redéfinition de la constante V_0 . Mais il faut conserver le terme du premier ordre au numérateur, ce qui donne enfin :

$$E_{\pm} = E_0 \pm V_0 \langle \varphi_1 | \chi_2 | \varphi_2 \rangle.$$

On obtient ainsi une scission du niveau d'énergie fondamental, qui serait dégénéré en l'absence de couplage tunnel, en deux niveaux séparés par une différence l'énergie

2. Ici il ne s'agit pas exactement de la parité Π , puisque le centre de symétrie est en $x_0 = b + a/2$ et pas en zéro, mais plutôt la « symétrie » $\Pi + 2x_0 \mathbb{1}$

3. C'est par définition la fonction valant 1 sur le second puits (ici $x \in [b + a, 2b + a]$) et 0 en dehors.

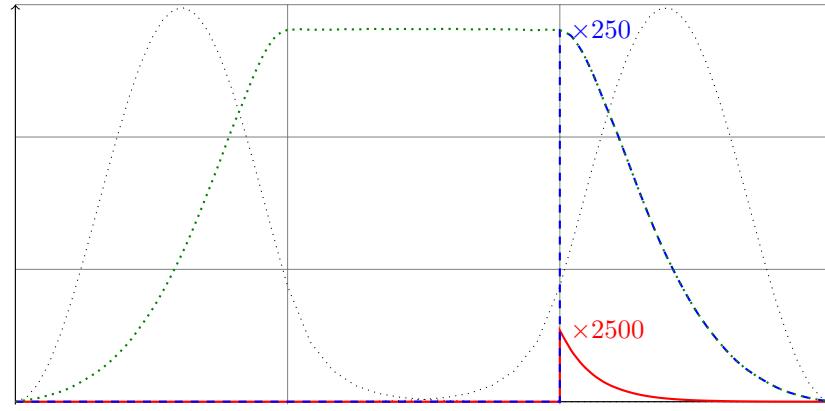


Fig. EIV.3 – Fonctions à intégrer pour le calcul des éléments de matrice :

- pour $\langle \varphi_1 | \chi_2 | \varphi_1 \rangle$, multipliée par 2500, en trait continu rouge,
 - pour $\langle \varphi_1 | \chi_2 | \varphi_2 \rangle$, multipliées 250, en tirets bleus.
 - pour $\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$, multipliées 250, en pointillés verts.
- En pointillés noirs, rappel des fonctions φ_1^2 et φ_2^2 , sans facteur multiplicatif.

$\Delta E = 2\hbar\Omega$ qui varie en $e^{-\kappa a}$ (et pas en $e^{-2\kappa a}$ comme la transmission tunnel, car il s'agit d'un effet d'interférence). De plus, comme V_0 est positif (même si on tient compte du dénominateur en $1 \pm \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$ qui est lui-même positif), on observe que c'est l'état symétrique $|\psi_+\rangle$ qui est le nouvel état fondamental, ce qui est attendu car l'état antisymétrique $|\psi_-\rangle$ possède un nœud en x_0 et possède donc une énergie cinétique (très légèrement) supérieure.

EIV.3 Évolution temporelle

Si on écrit maintenant l'évolution temporelle d'un système préparé initialement dans un état $|\Psi(0)\rangle = \alpha|\psi_+\rangle + \beta|\psi_-\rangle$ on a, en posant $\Omega = 2V_0\langle\varphi_1|\chi_2|\varphi_2\rangle/\hbar$:

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= \alpha e^{-iE_+t/\hbar}|\psi_+\rangle + \beta e^{-iE_-t/\hbar}|\psi_-\rangle \\ &= e^{-iE_0t/\hbar} \left(\alpha e^{-i\Omega t/2}|\psi_+\rangle + \beta e^{+i\Omega t/2}|\psi_-\rangle \right) \end{aligned}$$

La probabilité d'être dans l'état $|\varphi_1\rangle$ est alors donnée par :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_1(t) &= \left| \langle \varphi_1 | \Psi(t) \rangle \right|^2 = \left| \alpha e^{-i\Omega t/2} \langle \varphi_1 | \psi_+ \rangle + \beta e^{+i\Omega t/2} \langle \varphi_1 | \psi_- \rangle \right|^2 \\ &\approx \left| \frac{\alpha e^{-i\Omega t/2} + \beta e^{+i\Omega t/2}}{\sqrt{2}} \right|^2 \end{aligned}$$

Si $\alpha = 1$ ou $\beta = 1$ cette quantité est constante, ce qui est caractéristique d'un état stationnaire. Si au contraire on a $\alpha = \pm\beta = 1/\sqrt{2}$, c'est à dire que l'on a préparé le système dans l'état $|\Psi(0)\rangle = (|\psi_+\rangle \pm |\psi_-\rangle)/\sqrt{2} = |\varphi_1\rangle$ ou $|\varphi_2\rangle$, alors on a :

$$\mathcal{P}_1(t) = \frac{1}{2} \left| \frac{e^{-i\Omega t/2} \pm e^{+i\Omega t/2}}{2} \right|^2 = \frac{1 + \cos(\Omega t)}{2} \quad \text{et de même} \quad \mathcal{P}_2(t) = \frac{1 - \cos(\Omega t)}{2} .$$

Ce qui montre que le système oscille entre les état $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ à la nouvelle fréquence de Bohr $\Omega = V_0\langle\varphi_1|\chi_2|\varphi_2\rangle/\hbar$. Si on calcule le taux de fuite \mathcal{T} de l'état $|\varphi_1\rangle$ vers l'état l'état $|\varphi_2\rangle$ en regardant les résultats précédents à des temps courts devant la période $T = 2\pi/\Omega$, on obtient $\mathcal{T} \sim \frac{\Omega^2 t^2}{4}$ ce qui prouve que ce taux dépend de a comme O^2 , c'est-à-dire comme $\langle f_1 | \chi_2 | f_2 \rangle^2$, et donc en $e^{-2\kappa a}$ comme le coefficient de transmission tunnel.

Notons que ce modèle simplifié permet une résolution exacte, tirant parti de la parité du potentiel, ce qui permet d'écrire l'onde dans la barrière sous la forme d'un *cosinus hyperbolique* pour les états pairs et d'un *sinus hyperbolique* pour les états impairs, avec

toujours des ondes en *sinus* dans les deux régions classiquement autorisées. Les équations de raccordement prennent alors la forme :

$$\text{Pairs : } -k \cotan(kb) = \kappa \tanh(\kappa a/2) \quad \text{Impairs : } -k \cotan(kb) = \kappa \coth(\kappa a/2).$$

L'équation relative aux états impairs est très proche de celle que nous avions obtenue dans le modèle du potentiel V_1 , et pour laquelle nous avions supposé que $\coth(\kappa(b+a))$ était de l'ordre de 1. Dans le même esprit, on a ici $\coth(\kappa a/2) \approx \tanh(\kappa a/2) \approx 1$, mais si on les identifie, on va trouver les mêmes k et κ pour les deux parités. C'est ce qui est attendu puisque cette approximation revient à négliger le couplage tunnel, et on a alors deux états dégénérés. Si on prend cette valeur commune comme référence, on peut alors tenir compte de la différence $(\coth(\kappa a/2) - \tanh(\kappa a/2)) \approx 4e^{-\kappa a}$. On voit ainsi que la différence de k entre états pairs impairs est proportionnelle à $e^{-\kappa a}$, et il en est de même pour leur énergie, et c'est précisément ce que nous avons obtenu ci-dessus..

APPENDICES DU CHAPITRE V

F_V Ensemble de définition et hermiticité de x et p

Ces deux opérateurs x et p agissent en principe sur l'espace de Hilbert $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$ des fonctions d'onde de carré sommable décrivant une particule à une dimension, mais nous allons voir que c'est un peu plus subtil que cela.

Position L'opérateur position x est représenté dans cet espace par la simple multiplication par x . Il est immédiat de constater que x n'est pas un endomorphisme de $L^2(\mathbb{R})$, puisque les fonctions φ de $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$ qui décroissent à l'infini comme $1/|x|$ ont un module carré sommable à l'infini, mais la fonction $x \varphi(x)$ n'est alors pas sommable au voisinage de l'infini. L'ensemble de définition de x est donc un sous-espace vectoriel de \mathcal{H} , ce qui indique que son dual topologique est plus grand que \mathcal{H}' .

Le caractère auto-adjoint de x s'écrit simplement :

$$\langle f|x g \rangle = \int dx f^*(x) (x g(x)) = \int dx (x f^*(x)) g(x) = \langle x f | g \rangle,$$

qui résulte simplement du caractère réel de x . Toutefois cette égalité n'a de sens que si $x f^*(x) g(x)$ est effectivement sommable, ce qui montre bien la dysmétrie entre bras et kets : si $x g(x)$ est dans \mathcal{H} , alors tout $\langle f | \in \mathcal{H}'$ peut agir sur le ket $x |g\rangle$. *A contrario* si on prend un bra $\langle f | \in \mathcal{H}'$ et qu'on le multiplie à droite par x , on obtient un bra qui ne peut agir sur \mathcal{H} en entier mais seulement sur le s.e.v. qui est l'ensemble de définition de l'opérateur x .

Enfin l'équation aux valeurs propres $x \varphi(x) = \lambda \varphi(x)$ n'admet comme solution que la distribution de Dirac $\delta_\lambda(c)$, plus simplement notée $\delta(x - \lambda)$. Cette dernière n'est pas une fonction, et *a fortiori* la « fonction » δ n'est pas de carré sommable. Ainsi x admet seulement des pseudo-vecteurs propres. Ils sont notés simplement $|x\rangle$ (où x est la valeur propre λ), dont la fonction d'onde est parfaitement localisée au point d'abscisse x , et les bras correspondants $\langle x|$.

On postule alors les relations orthonormalisation et de fermeture⁴ et la décomposition spectrale de x :

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x') , \quad 1 = \int dx |x\rangle \langle x| \quad \text{et} \quad x = \int_{\mathbb{R}} dx x |x\rangle \langle x| .$$

Pour tout état dont la fonction d'onde est continue, cela s'explique en :

$$\varphi(x) = \langle x|\varphi\rangle = \int dx' \delta(x - x') \varphi(x') \quad \text{et} \quad \langle x|x|\varphi\rangle = x \langle x|\varphi\rangle .$$

4. On vérifie aisément que $\langle x_1|x_2\rangle = \int dx \delta(x - x_1)\delta(x - x_2) = \delta(x_1 - x_2)$.

Impulsion L'opérateur impulsion \mathbf{p} est représenté par l'opérateur différentiel $\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$, lequel n'est clairement défini que pour des fonctions dérivables. Le caractère auto-adjoint de \mathbf{p} se montre à l'aide d'une intégration par parties :

$$\langle f | \mathbf{p} g \rangle = \int_{\mathbb{R}} f^*(x) \frac{\hbar}{i} g'(x) dx = \frac{\hbar}{i} \left([f^* g]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} f'^*(x) g(x) dx \right) = \int_{\mathbb{R}} \left(\frac{\hbar}{i} f'(x) \right)^* g(x) dx = \langle \mathbf{p} f | g \rangle ,$$

où la première dernière égalité suppose que la fonction g soit dérivable, et la dernière que le « terme de surface » satisfasse :

$$[f^* g]_{-\infty}^{+\infty} = \lim_{\substack{a \rightarrow -\infty \\ b \rightarrow +\infty}} [f^* g]_a^b = 0 .$$

Cela montre que \mathbf{p} n'est autoadjoint que pour les fonctions dérivables et dont le module carré tend vers 0 pour $x \rightarrow \pm\infty$, ce qui n'est clairement pas le cas de toutes les fonctions de $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$, dérivables ou non.

L'équation aux valeurs propres $\mathbf{p} \varphi(x) = \mu \varphi(x)$ donne des solutions en $e^{i\mu x/\hbar}$, qui de même que pour \mathbf{x} , ne correspond pas à des fonctions⁵ de $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$. Les pseudo-vecteurs propres sont notés $|p\rangle$ où p est la valeur propre μ et on peut écrire, comme pour \mathbf{x} :

$$\langle p | p' \rangle = \delta(p - p') , \quad 1 = \int dp |p\rangle \langle p| \quad \text{et} \quad \mathbf{p} = \int_{\mathbb{R}} dp p |p\rangle \langle p| .$$

et en termes de fonction d'onde :

$$\tilde{\varphi}(p) = \langle p | \varphi \rangle = \int dp' \delta(p - p') \varphi(p') \quad \text{et} \quad \langle p | \mathbf{p} | \varphi \rangle = p \langle x | \varphi \rangle .$$

Bien sûr la connexion avec \mathbf{x} est faite en utilisant $\langle x | p \rangle = e^{ipx/\hbar} / \sqrt{2\pi\hbar}$ et

$$\langle p | p' \rangle = \left\langle p \left| \left(\int dx |x\rangle \langle x| \right) |p'\rangle \right. \right\rangle = \int dx \langle p | x \rangle \langle x | p' \rangle = \int \frac{e^{i(p'-p)/\hbar}}{2\pi\hbar} = \delta(p' - p) ,$$

et la transformée de Fourier, qui est un simple changement de base :

$$\tilde{\varphi}(p) = \langle p | \psi \rangle = \left\langle p \left| \left(\int dx |x\rangle \langle x| \right) |\psi\rangle \right. \right\rangle = \int dx \langle p | x \rangle \langle x | \psi \rangle = \int dx \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \psi(x) .$$

Gv Construction des bases position et impulsion

Dans les chapitres II, et III nous avons postulé l'existence des base continue $\{|r\rangle\}$ et $\{|p\rangle\}$ pour construire les représentations position et impulsion. Nous avons de plus admis que dans la représentation position, \mathbf{x} était une simple multiplication par x , et que \mathbf{psf} était donné par l'opérateur différentiel $-i\hbar\nabla$. L'objet de ce paragraphe est de reconstituer cela dans le cadre formel des postulats exposés dans ce chapitre.

Pour cela, nous allons nous placer à une dimension⁶, et utiliser *exclusivement* la relation de commutation canonique $[\mathbf{x}, \mathbf{p}] = i\hbar\mathbb{1}$.

Gv.1 Base propres de \mathbf{x}

Il faut supposer aussi qu'il existe au moins un vecteur propre de \mathbf{x} , par exemple le ket $|\psi_0\rangle$ tel que $\mathbf{x}|\psi_0\rangle = 0$ (vecteur nul), qui est le vecteur $|0\rangle$ de la représentation position.

5. La fonction d'onde des états $|p\rangle$ ne vérifie même pas la condition sur la limite de $[f^* g]_a^b$ qui rend \mathbf{p} autoadjoint.

6. la généralisation à 3 dimensions (voire $3N$ si on a affaire à N particules) est immédiate par produit tensoriel.

1 a) Utilisation de l'opérateur de translation

Les autres vecteurs de base s'obtiennent en utilisant l'opérateur de translation $T_a = e^{-i\mathbf{p}a/\hbar}$. En effet, en utilisant la relation de commutation, pour tout réel a :

$$[\mathbf{x}, e^{-i\mathbf{p}a/\hbar}] = i\hbar \frac{\partial e^{i\mathbf{p}a/\hbar}}{\partial \mathbf{p}} = a e^{i\mathbf{p}a/\hbar} \implies \mathbf{x} e^{-i\mathbf{p}a/\hbar} = e^{-i\mathbf{p}a/\hbar} (\mathbf{x} + a),$$

ce qui indique que le ket $|\psi_a\rangle = e^{-i\mathbf{p}a/\hbar} |\psi_0\rangle$ vérifie :

$$\mathbf{x} |\psi_a\rangle = \mathbf{x} e^{-i\mathbf{p}a/\hbar} |\psi_0\rangle = e^{-i\mathbf{p}a/\hbar} (\mathbf{x} + a) |\psi_0\rangle = e^{-i\mathbf{p}a/\hbar} a |\psi_0\rangle = a |\psi_a\rangle$$

et ce ket constitue donc un vecteur propre de \mathbf{x} de valeur propre a , c'est à dire le vecteur $|a\rangle$ de la représentation position. Ce dont on déduit que l'ensemble des vecteurs propres de \mathbf{x} est \mathbb{R} en entier. Si on admet en outre que $|\psi_0\rangle$ était non dégénéré (pas d'autre ket propre linéairement indépendant pour la valeur propre 0), alors il en est de même pour tous les autres vecteurs propres.

1 b) Représentation position et action de \mathbf{x}

On définit alors la fonction d'onde en représentation position du ket $|\varphi\rangle$ par la fonction $\varphi : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$ telle que $\varphi(x) = \langle x|\varphi\rangle$. L'action de l'opérateur \mathbf{x} est alors donnée par l'équation $\langle x|\mathbf{x}|\varphi\rangle = (\langle x|\mathbf{x})|\varphi\rangle = x \langle x|\varphi\rangle$ ce qui montre, comme attendu, que la fonction d'onde associée à $\mathbf{x}|\varphi\rangle$ est $x \times \varphi(x)$.

1 c) Orthonormalité de la base propres de \mathbf{x}

Si en applique les règles générales relatives aux bases continues, on doit donc avoir $\langle x'|x\rangle = \delta(x' - x)$. Il est clair que l'on doit avoir $0 \neq x \neq x'$, car les deux kets sont alors des vecteurs propres d'un opérateur hermitique associés à des valeurs propres distinctes. Pour obtenir l'identité exacte, on peut passer par les fonction d'onde. En effet, la fonction d'onde associée au ket $|x'\rangle$ vérifie $(x - x')\psi_{x'}(x) = 0$. On sait que la solution d'une telle équation est, en terme de distribution, $\psi_{x'}(x) = K \delta(x - x')$. Par conservation de norme par l'opérateur unitaire de translation, on peut admettre que la constante K est la même pour tous les kets $|\psi_{x'}\rangle$, et la fixer égale à 1. On a donc bien $\langle x|\psi_{x'}\rangle = \langle x|x'\rangle = \delta(x - x')$. On vérifie enfin la relation de fermeture $\int_{\mathbb{R}} dx |\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}| = \mathbb{1}$, puisqu'elle s'écrit aussi pour un ket $|\varphi\rangle$ quelconque $|\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}} dx \langle x|\varphi\rangle |x\rangle$, soit en termes de fonction d'onde $\varphi(x') = \int_{\mathbb{R}} dx \langle x|\varphi\rangle \langle x'|x\rangle = \int_{\mathbb{R}} dx \varphi(x) \delta(x' - x)$, qui est la définition de la distribution δ .

1 d) Action de \mathbf{p} en représentation position

L'action de \mathbf{p} s'obtient via la limite infinitésimale de l'opérateur de translation. On a pour un ket $|\varphi\rangle$ quelconque et $a \in \mathbb{R}$:

$$\langle x|T_a|\varphi\rangle = \langle x-a|\varphi\rangle = \varphi(x-a) \implies \varphi(x) - \varphi(a-a) = \langle x|(1-T_a)|\varphi\rangle = \frac{ia}{\hbar} \langle x|\mathbf{p}|\varphi\rangle + \mathcal{O}(a^2)$$

et en divisant par a et prenant ensuite la limite $a \rightarrow 0$, on obtient $\langle x|\mathbf{p}|\varphi\rangle = -i\varphi'(x)/\hbar$, qui est bien cohérent avec la représentation $\mathbf{p} \rightarrow -i/\hbar d/dx$ que nous avons introduite de façon heuristique au § II.1.2, et admise sans autre justification au § III.2.3 d).

G_V.2 Base propre de p

2 a) Vecteurs propres

On construit les vecteurs propres propres de \mathbf{p} en formant les combinaisons linéaires de kets propre de \mathbf{x} de la forme :

$$|\Psi_p\rangle = \int_{\mathbb{R}} dx \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} |x\rangle \quad \text{tels que} \quad \Psi_p(x) = \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}, \quad \Psi'_p(x) = \frac{ip}{\hbar} \Psi'_p(x).$$

La dernière égalité montre que $|\Psi_p\rangle$ est le vecteur propre de \mathbf{p} avec la valeur propre p .

La relation d'orthonormalité généralisée des kets $|p\rangle$ résulte de cette propriété de kets propres de valeurs propres distinctes d'un opérateur hermitique, mais peut aussi être établie par un calcul en représentation position :

$$\langle p'|p\rangle = \int dx \langle p'|x\rangle \langle x|p\rangle = \int dx \frac{e^{i(p-p')x/\hbar}}{2\pi} = \delta(p - p')$$

De même pour leur relation de fermeture :

$$\begin{aligned} \int dp |p\rangle \langle p| &= \left(\int dx |x\rangle \langle x| \right) \left(\int dp |p\rangle \langle p| \right) \left(\int dx' |x'\rangle \langle x'| \right) = \iiint dx dx' dp |x\rangle \langle x|p\rangle \langle p|x'\rangle \langle x'| \\ &= \iint dx dx' \left(\int dp \frac{e^{ip(x-x')/\hbar}}{2\pi\hbar} \right) |x\rangle \langle x'| = \iint dx dx' \delta(x - x') |x\rangle \langle x'| = \int dx |x\rangle \langle x| \end{aligned}$$

2 b) Symétrie entre x et p

On peut vérifier sans peine que, en représentation impulsion, \mathbf{p} est une simple multiplication par p et l'action de \mathbf{x} s'écrit $+i\hbar d/dp$.

En fait cette construction formelle fonctionne exactement de la même façon si on remplace le couple (\mathbf{x}, \mathbf{p}) par $(\mathbf{p}, -\mathbf{x})$ et notamment :

$$|p\rangle = \exp(ipx/\hbar)|p=0\rangle \quad \text{et} \quad |x\rangle = \int_{\mathbb{R}} dp \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} |p\rangle$$

H_V Transformations unitaires dépendant du temps

H_{V.1} Transformations unitaires

Lorsque cela s'y prête, qu'il s'agisse de simplifier la résolution d'un problème ou de faire émerger une image physique, on peut décider de faire une transformation unitaire, à l'aide un opérateurs unitaire S .

L'état quantique n'est alors plus représenté par le ket $|\psi\rangle$ mais par son image par S , soit $|\psi\rangle \mapsto |\tilde{\psi}\rangle = S|\psi\rangle$. Pour conserver les prédictions physiques, comme les valeurs moyennes des opérateurs hermitiques par exemple, il faut aussi transformer les observables :

$$A \mapsto \tilde{A} = SAS^\dagger \quad \text{en sorte que} \quad \langle \tilde{\psi} | \tilde{A} | \tilde{\psi} \rangle = \langle \psi | S^\dagger S A S^\dagger S | \psi \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle.$$

Lorsque l'opérateur unitaire S est indépendant du temps, l'équation de Schrödinger n'est pas modifiée, et l'évolution de $|\tilde{\psi}\rangle$ est simplement régie par le hamiltonien transformé \tilde{H} .

H_{V.2} Transformations unitaires dépendant du temps

Au contraire, si S dépend du temps, on doit réécrire l'équation d'évolution :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\tilde{\psi}\rangle = i\hbar \frac{dS}{dt} |\psi\rangle + S H |\psi\rangle = (\tilde{H} + K) |\tilde{\psi}\rangle \quad \text{où} \quad K = i\hbar \dot{S} S^\dagger.$$

On observe que puisque $S S^\dagger = \mathbb{1}$, on a $\dot{S} S^\dagger + S \dot{S}^\dagger = 0$, qui est la somme de deux opérateurs adjoints l'un de l'autre, ce qui montre que $\dot{S} S^\dagger$ est anti-hermitique, et donc K est hermitique. Il en résulte que l'évolution des états quantiques est désormais régie par le nouveau hamiltonien :

$$H' = \tilde{H} + K.$$

Dans cette opération, les observables, si elles étaient constantes, sont maintenant dépendantes du temps, et on doit écrire :

$$\frac{d}{dt} \tilde{A} = \dot{S} A S^\dagger + S A \dot{S}^\dagger + S \frac{\partial A}{\partial t} S^\dagger = \dot{S} S^\dagger \tilde{A} + \tilde{A} S \dot{S}^\dagger + \frac{\partial \tilde{A}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\tilde{A}, -K] + \frac{\partial \tilde{A}}{\partial t}$$

ce qui montre que les observables évoluent avec un « hamiltonien » différent de celui qui gouverne l'évolution des kets⁷.

Ce résultat général s'applique pour élaborer le formalisme de la « représentation intermédiaire », décrite dans le prochain paragraphe.

H_{V.3} Représentation intermédiaire

Supposons que le hamiltonien du système considéré soit la somme $H = H_1 + H_2$, et que l'on connaisse l'opérateur d'évolution U_1 associé à H_1 , défini par $i\hbar \dot{U}_1 = H_1 U_1$. Posons alors $S = U_1^+$, tel que notamment $i\hbar \dot{U}_1^\dagger = U_1^+ H_1$, qui a pour effet de retrancher l'effet de H_1 . Un calcul élémentaire montre alors que $K = -H_1$, ce qui conduit aux équations d'évolutions dans la nouvelle représentation :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\tilde{\psi}\rangle = \tilde{H}_2 |\tilde{\psi}\rangle \quad \text{et} \quad \frac{d}{dt} \tilde{A} = \frac{1}{i\hbar} [\tilde{A}, H_1] + \frac{\partial \tilde{A}}{\partial t}.$$

On constate que la transformation a bien supprimé la contribution de H_1 à l'évolution des états, et l'a reportée exactement sur les observables.

Ce résultat n'est pas totalement inattendu : en effet, si H coïncide avec H_1 , on obtient des kets qui n'évoluent plus et toute l'évolution est reportée sur les observables. On retrouve dans ce cas particulier le passage du point de vue de Schrödinger à celui de Heisenberg. Mais cette dichotomie de H étant totalement arbitraire, elle peut être utilisée de différentes façons.

H_{V.4} Représentation d'interaction

Une application importante de la représentation intermédiaire, est la représentation d'interaction. Elle s'applique lorsque que l'on a affaire à un hamiltonien H_0 , dont les états propres sont supposés connus, et auquel on ajoute une perturbation V , qui couple les états propres de H_0 .

La représentation d'interaction est la représentation intermédiaire dans laquelle le hamiltonien H_0 joue le rôle de H_1 dans l'étude générale, c'est à dire celui dont l'action est déportée sur les observables. De ce fait, H_0 ne figure plus dans H' , les kets ne varient plus que sous l'effet de V (ou plutôt de \tilde{V}). Ceci peut se comprendre en considérant que U_0^\dagger efface en permanence l'évolution due à H_0 , en ne laissant subsister que celle due à V .

On a alors l'équation de Schrödinger pour les kets ou l'opérateur d'évolution :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\tilde{\psi}\rangle = \tilde{V} |\tilde{\psi}\rangle \quad \iff \quad i\hbar \frac{dU'}{dt} |\tilde{\psi}\rangle = \tilde{V} U'(t)$$

Dans certaines situations, cette nouvelle formulation de l'équation de Schrödinger permet une résolution, exacte ou approchée, qui n'était initialement impossible ou malaisée.

7. Les opérateurs d'évolution ne sont pas des observables, et leur évolution est différente. Plus précisément, on aura dans le nouveau point de vue $U'(t_0, t) = S(t)U(t_0, t)S^\dagger(t_0)$, dont on calcule sans peine qu'il évolue selon $i\hbar \dot{U}' = H' U'$, c'est à dire avec le même hamiltonien que les kets

H_V.5 Perturbations dépendant du temps

Un exemple de résolution approchée est la méthode des perturbations dépendantes (ou pas) du temps, au premier ordre. Dans ce cadre on peut écrire formellement :

$$U'(t) = \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \tilde{V}(t') U'(t') dt' .$$

En supposant que V est assez petit pour ne pas modifier de façon dramatique les états propres de H_0 et les énergies associées, et pour des temps assez courts, on peut au second membre remplacer $U'(t')$ par sa valeur initiale $U'(0) = \mathbb{1}$. En prenant alors l'élément de matrice de cette égalité entre deux états propres distincts de H_0 , on obtient la probabilité de transition :

$$P_{i \rightarrow f}(t) = |\langle f | U'(t) | i \rangle|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t V_{fi}(t') e^{i\omega_{fi} t'} dt' \right|^2 \quad \text{où} \quad V_{fi} = \langle f | V | i \rangle .$$

Cette équation établit que l'amplitude de transition est proportionnelle à la transformée de Fourier de V , évaluée à la fréquence de Bohr ω_{fi} de la transition considérée. Cela indique que seules contribuent réellement les composantes fréquentielles de V_{fi} proches de la résonance, définie comme la situation où la phase $\omega_{fi}t$ compense le mieux possible la variation temporelle de V . Hors résonance, la phase tourne rapidement et va brouiller les contributions des différents instant t' et cela d'autant plus efficacement que t est grand. On retrouve par ce raisonnement qualitatif le fait que la transformée de Fourier est d'autant plus étroite que la fonction initiale est large ce qui permet de retrouver, dans une approche élémentaire, la relation d'incertitude temps-énergie $\Delta E \times \Delta t \geq \hbar/2$.

I_V Formalisme du spin fictif

I_V.1 Les matrices de Pauli

Définition Les matrices de Pauli⁸ sont les trois matrices de $\mathcal{M}_{2,2}(\mathbb{C})$ suivantes :

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} . \quad (\text{IV.1})$$

Ces trois matrices seront souvent représentées comme un vecteur σ et on remplace couramment (x, y, z) par $(1, 2, 3)$.

Propriétés générales

- (a) Ces matrices sont visiblement hermitiennes, unitaires et involutives, donc unitaires. Elles sont de plus de trace nulle et de déterminant -1 .
- (b) Elles forment avec $\mathbb{1}$ une base du \mathbb{C} -ev $\mathcal{M}_{2,2}(\mathbb{C})$.
- (c) Elles forment $\mathbb{1}$ une base du \mathbb{R} -ev des matrices hermitiennes de $\mathcal{M}_{2,2}(\mathbb{C})$.
- (d) Elles vérifient les relations, pour $i, j, k \in \{1, 2, 3\}$:

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} \mathbb{1} + i \varepsilon_{ijk} \sigma_k \quad \text{en convention d'Einstein,}$$

- (e) Il en résulte les relations de commutation⁹ :

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i \varepsilon_{ijk} \sigma_k$$

8. L'article fondamental sur l'hypothèse du spin est : W. Pauli Jr, « Zur Frage der theoretischen Deutung der Satelliten einiger Spektrallinien und ihrer Beeinflussung durch magnetische Felder », Naturwissenschaften **12** p. 741 (1924) doi :10.1007/BF01504828, mais le formalisme des spineurs et les matrices de Pauli sont introduits dans l'article : W. Pauli Jr, « Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons », Z. Physik **43**, p. 601 (1927) doi :10.1007/BF01397326

9. Ce qui implique mathématiquement que les trois matrices $i \sigma_i/2$ sont les générateurs du groupe de Lie $su(2)$, groupe de recouvrement de $so(3)$.

- (f) Il en résulte que les matrices $S_i = \hbar\sigma_i/2$ vérifient les relations de commutation caractéristique d'un « moment cinétique » (le terme anglais “angular momentum” est sans doute préférable) et donc que \mathbf{S} est un moment cinétique au sens élémentaire de la mécanique quantique. On dit alors que ce « spin $\frac{1}{2}$ » définit une représentation irréductible en dimension 2 du groupe des rotations $SO(3)$.

Conséquences utiles Pour décrire les états quantiques du spin, on introduit en général les états propres de σ_z notés $|\pm\rangle$ selon que la valeur propre de σ_z est ± 1 , c'est à dire que celle de S_z est $\pm\hbar/2$. On dit que le spin est « up » pour $+1$ et « down » pour -1 . Les matrices σ_i sont alors comprises comme la représentations de $\boldsymbol{\sigma} = 2\mathbf{S}/\hbar$ dans la base $(|+\rangle, |-\rangle)$.

- La relation sur le produit (d) s'écrit encore :

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + \mathbf{a} \wedge \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

où \mathbf{a} et \mathbf{b} peuvent être des vecteurs ordinaires ou des opérateurs.

- Il résulte de (c) et de (d) que toute matrice hermitienne de taille 2×2 , \mathbf{M} peut s'écrire, façon unique :

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2} (a\mathbb{1} + \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \quad \text{avec} \quad \mathbf{p}_i = \text{tr}(\mathbf{M} \sigma_i)$$

dans lequel \mathbf{p} est un vecteur réel de \mathbb{R}^3 . Le vecteur \mathbf{p} est tel que $\det(\mathbf{M}) = (\alpha^2 - \|\mathbf{p}\|^2)/4$. Il est dans certains contextes appelé « vecteur de Bloch ».

- Il résulte de ce qui précède que la composante de $\boldsymbol{\sigma}$ dans une direction arbitraire repérée par le vecteur unitaire \mathbf{u} , notée $\sigma_{\mathbf{u}} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{u}$, partagent avec les matrices de (IV.1) la propriété d'être de trace nulle et de déterminant -1 . Et donc d'avoir pour valeurs propres $+1$ et -1 .

C'est aussi évident si on utilise les angles sphériques (θ, φ) de \mathbf{u} et que l'on écrit la matrice, dans la base $(|+\rangle, |-\rangle)$:

$$\sigma_{\theta, \varphi} = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{i\varphi} \\ \sin \theta e^{-i\varphi} & -\cos \theta \end{bmatrix}.$$

- La diagonalisation de $\sigma_{\mathbf{u}}$ est aisément réalisée à l'aide des projecteurs sur les espaces propres $\mathbb{P}_{\pm} = \frac{1}{2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{u} \pm \mathbb{1})$, soit :

$$\mathbb{P}_+ = \begin{bmatrix} \cos^2 \theta/2 & \sin \theta/2 \cos \theta/2 e^{-i\varphi} \\ \sin \theta/2 \cos \theta/2 e^{i\varphi} & \sin^2 \theta/2 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \mathbb{P}_- = \begin{bmatrix} -\sin^2 \theta/2 & \sin \theta/2 \cos \theta/2 e^{-i\varphi} \\ \sin \theta/2 \cos \theta/2 e^{i\varphi} & -\cos^2 \theta/2 \end{bmatrix}$$

dont les colonnes donnent les vecteurs propres, définis à un facteur multiplicatif près :

$$|+\rangle_{\theta, \varphi} = \cos(\theta/2) |+\rangle + \sin(\theta/2) e^{i\varphi} |-\rangle \quad \text{et} \quad |-\rangle_{\theta, \varphi} = -\sin(\theta/2) |+\rangle + \cos(\theta/2) e^{i\varphi} |-\rangle \quad (\text{IV.2})$$

- Il résulte de cette écriture que tout état quantique $|\psi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle$ est un état propre de $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{u}$ où $\mathbf{u} = \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle$

$$|\psi\rangle = e^{i\alpha} \sqrt{|a|^2 + |b|^2} \left(\underbrace{\frac{|a|}{\sqrt{|a|^2 + |b|^2}}}_{\cos(\theta/2)} |+\rangle + \underbrace{\frac{|b|e^{i(\beta-\alpha)}}{\sqrt{|a|^2 + |b|^2}}}_{\sin(\theta/2)e^{i\varphi}} |-\rangle \right) \quad \text{où} \quad \alpha = \arg(a), \beta = \arg(b)$$

et (en supposant le ket $|\psi\rangle$ normé (soit $|a|^2 + |b|^2$) :

$$\langle \sigma_i \rangle = \begin{cases} x : & 2 \operatorname{Re}(a^* b) = 2 \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) \cos(\varphi) = \sin(\theta) \cos(\varphi) = u_x \\ z : & 2 \operatorname{Im}(a^* b) = 2 \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) \sin(\varphi) = \sin(\theta) \sin(\varphi) = u_y \\ z : & |a|^2 b^2 = \cos^2(\theta/2) - \sin^2(\theta/2) = \cos(\theta) = u_z \end{cases}$$

Cette dernière propriété donne un sens univoque à l'expression « \mathbf{S} pointe dans telle direction \mathbf{u} » : cela signifie que $\langle \mathbf{S} \rangle$ est dans la direction de \mathbf{u} et en même temps que $|\psi\rangle$ est un vecteur propre de $\mathbf{S} \cdot \mathbf{u}$ avec la valeur propre $+\hbar/2$.

Par la même occasion, on peut associer, de façon unique, à un état de spin (défini à une multiplication près), un « vecteur de Bloch » $\mathbf{p} = \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle$ qui est confiné sur la sphère unité. Sur cette « sphère de Bloch » Les états $|\pm\rangle$ sont représentés respectivement par les pôles Nord et Sud ($\mathbf{u}_+ = \mathbf{u}_z$ et $\mathbf{u}_- = -\mathbf{u}_z$, tandis que les vecteurs \mathbf{u}_x et \mathbf{u}_y correspondent au états :

$$\mathbf{p} = \mathbf{u}_x : \quad |+\rangle_x = \frac{|+\rangle + |-\rangle}{\sqrt{2}} \quad \text{et} \quad \mathbf{p} = \mathbf{u}_y : \quad |+\rangle_i = \frac{|+\rangle + i|-\rangle}{\sqrt{2}}$$

Opérateur de rotation Un dernier résultat utile est l'écriture explicite de l'opérateur de Rotation $R(\alpha)$ où $\alpha = \alpha \mathbf{u}$ dans lequel α est l'angle de de rotation et \mathbf{u} le vecteur unitaire directeur de l'axe (orienté) de la rotation.

Conformément à la théorie générale du moment cinétique, et en utilisant les résultats qui précèdent, on a, en distinguant dans le développement les termes pairs avec $n = 2p$ et les termes impair avec $n = 2p + 1$:

$$\begin{aligned} R(\alpha) &= \exp\left(\frac{i\mathbf{S} \cdot \alpha}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{i\boldsymbol{\sigma} \cdot \alpha}{2}\right) \\ &= \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p((\boldsymbol{\sigma} \cdot \alpha/2)^2)^p}{(2p)!} + \sum_{p=0}^{\infty} i(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{u}) \frac{(-1)^p((\boldsymbol{\sigma} \cdot \alpha/2)^2)^p (\alpha/2)}{(2p+1)!} \\ &= \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p(\alpha/2\mathbb{1})^{2p}}{(2p)!} + i(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{u}) \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p(\alpha/2\mathbb{1})^{2p+1}}{(2p+1)!} \\ &= \cos(\alpha/2) \mathbb{1} + i \sin(\alpha/2) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{u} \end{aligned}$$

Iv.2 Représentation par un spin fictif

Un système à deux niveaux, hormis le cas d'un spin réel, apparaît lorsqu'on peut considérer isolément deux états parce qu'ils sont d'énergies voisines très voisines (en regard des autres fréquences de Bohr), ou qu'ils sont soumis à une perturbation sinusoïdale proche de résonance pour eux seulement. L'idée clé de la présente modélisation est la propriété (c) du § Iv.1 : le hamiltonienne est nécessairement de la forme $\mathbf{H} = \boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{S}$.

Soient $|a\rangle$ et $|b\rangle$ les deux états considérés, d'énergies E_a et E_b . nous supposerons sans perte de généralité que $E_a \geq E_b$ et donc de que la fréquence de Bohr $\omega_{ab} = (E_a - E_b)/\hbar$ est positive. On peut alors écrire le hamiltonien dans la base $(|a\rangle, |b\rangle)$:

$$\mathbf{H}_0 = \begin{bmatrix} E_a & 0 \\ 0 & E_b \end{bmatrix} = \frac{E_a + E_b}{2} \mathbb{1} + \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} \omega_{ab} & 0 \\ 0 & -\omega_{ab} \end{bmatrix} = \frac{E_a + E_b}{2} \mathbb{1} + \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\Omega}_0 \quad \text{où} \quad \boldsymbol{\Omega}_0 = \omega_{ab} \mathbf{u}_z .$$

Si on décide d'éliminer le terme scalaire, sans influence sur la dynamique, en posant $E_a + E_b = 0$, il est donc formellement identique à celui d'un spin \mathbf{S} couplé à un champ magnétique (fictif) de direction z et dont les états propres selon cet axe seraient : $|+\rangle = |a\rangle$ et $|-\rangle = |b\rangle$.

On peut définir les 3 composantes du spin fictif \mathbf{S} en écrivant les opérateurs dont la représentation dans la base $(|a\rangle, |b\rangle)$ soient aux matrices de Pauli :

$$\sigma_z \leftrightarrow |a\rangle\langle a| - |b\rangle\langle b|, \quad \sigma_x \leftrightarrow |a\rangle\langle b| + |b\rangle\langle a|, \quad \sigma_y \leftrightarrow i(|a\rangle\langle b| - |b\rangle\langle a|) \quad \text{et} \quad \mathbb{1} = |a\rangle\langle a| + |b\rangle\langle b| ,$$

Dans cette approche, une perturbation non-diagonale s'écrira :

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} 0 & V_{ab}^* \\ V_{ab} & 0 \end{bmatrix} = \Re(V_{ab})\sigma_x + \Im(V_{ab})\sigma_y = \boldsymbol{\omega}_1 \cdot \mathbf{S} \quad (\text{IV.3})$$

où $\boldsymbol{\omega}_1 = \frac{2}{\hbar} (\Re(V_{ab}) \mathbf{u}_x + \Im(V_{ab}) \mathbf{u}_y)$.

Il convient de noter que comme la phase des états a et b est arbitraire, si V_{ab} est constant, on peut toujours se ramener au cas où il est réel, ce qui revient à annuler la composante y de $\boldsymbol{\omega}_1$. Cela revient simplement à utiliser l'invariance par rotation autour de z pour aligner l'axe des x sur la direction de $\boldsymbol{\omega}_1$.

Il en résulte que le hamiltonien total se met sous la forme $\mathsf{H} = \boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{S}$ où $\boldsymbol{\Omega} = \boldsymbol{\Omega}_0 + \boldsymbol{\omega}_1$. Les équations du mouvement (dans le point de vue de Heisenberg) sont de la forme :

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{S}, \boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{S}] = \boldsymbol{\Omega} \wedge \mathbf{S}$$

identique à l'équation classique, et donc par linéarité $\langle \mathbf{S} \rangle$ vérifie la même équation.

Dans le cas où $\boldsymbol{\Omega}$ est constant :

- On peut écrire les états stationnaires comme les états propres de \mathbf{S} dans la direction de $\boldsymbol{\Omega}$, c'est à dire sous la forme (IV.2) avec $\theta = \arccos(\Omega_0/\Omega)$ et $\varphi = 0$, avec des énergies de $\pm \hbar\Omega/2$ (avec $\Omega = \|\boldsymbol{\Omega}\| = \sqrt{\Omega^2 + \omega_1^2}$).
- On peut écrire l'opérateur d'évolution $\mathbf{U}(t) = \exp(-i\boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{S} t/\hbar)$ qui n'est autre que l'opérateur de rotation $\mathbf{R}(-\boldsymbol{\Omega} t)$ que l'on peut calculer conformément au § IV.1, en utilisant le vecteur directeur de l'axe de la rotation $\mathbf{u} = \Omega_0/\Omega \mathbf{u}_z + \omega_1/\Omega \mathbf{u}_x$. On en déduit l'évolution de n'importe quel état initial, et notamment des états $|a\rangle$ et $|b\rangle$:

$$\begin{cases} |a\rangle(t) = \left(\cos(\Omega t/2) - i \frac{\Omega_0}{\Omega} \sin(\Omega t/2) \right) |a\rangle - i \frac{\omega_1}{\Omega} \sin(\Omega t/2) |b\rangle \\ |b\rangle(t) = \left(\cos(\Omega t/2) + i \frac{\Omega_0}{\Omega} \sin(\Omega t/2) \right) |a\rangle - i \frac{\omega_1}{\Omega} \sin(\Omega t/2) |a\rangle \end{cases}$$

Le problème qui reste à résoudre est celui dans lequel $\boldsymbol{\Omega}$ n'est pas constant et notamment celui où le système est soumis à une perturbation \mathbf{V} qui varie de façon sinusoïdale, comme à chaque fois où l'on veut prendre en compte un couplage avec une onde électromagnétique.

IV.3 Interaction avec une onde électromagnétique

Considérons le système décrit par les états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ soumis à une onde électromagnétique de fréquence angulaire $\omega \sim \Omega_0$.

Modélisation Si l'opérateur \mathbf{r} ou \mathbf{p} impliqué dans le couplage \mathbf{W} au champ de cette onde a un élément de matrice non-nul entre les deux niveaux, on pourra représenter l'interaction sous la forme d'un « champ magnétique fictif » transverse¹⁰ :

$$\omega_1 = \frac{W_{ab}}{\hbar} \mathbf{u}_x \quad \text{tel que} \quad \boldsymbol{\omega}_1 = \omega_1 \mathbf{u}_x \quad \text{et} \quad \mathsf{H} = (\Omega_0 \mathbf{u}_z + 2\omega_1 \cos(\omega t) \mathbf{u}_x) \cdot \mathbf{S} \quad (\text{IV.4})$$

Nous avons comme précédemment supposé que W_{ab} était réel (ce qui correspond à choix arbitraire de l'axe des x , ou de la phase des états $|a\rangle$ et $|b\rangle$) et le choix de l'évolution en $\cos(\omega t)$ est une hypothèse simplificatrice sans conséquence physique notable.

Le problème qui se pose dans ce modèle tient à ce que le caractère variable du hamiltonien ne permet pas d'écrire l'opérateur d'évolution comme une simple exponentielle ainsi que nous l'avons fait au paragraphe précédent.

10. Noter que nous avons introduit un facteur 2 par rapport à l'équation (IV.3) pour des raisons qui apparaîtront bientôt.

Approximation de l'onde tournante Explicitons l'équation satisfaite par $|\psi\rangle$ pour en déduire celle de ses coefficients base $(|a\rangle, |b\rangle)c_{\pm}(t)$. Il vient successivement :

$$|\psi(t)\rangle = c_+ e^{-i\Omega_0 t/2} |+\rangle + c_- e^{-i\Omega_0 t/2} |-\rangle \quad (\text{IV.5a})$$

$$\implies i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = i\hbar(\dot{c}_+ - i\frac{\Omega_0}{2} c_+) |+\rangle + i\hbar(\dot{c}_- + i\frac{\Omega_0}{2} c_-) |-\rangle = \mathbf{H} |\psi\rangle \quad (\text{IV.5b})$$

$$\implies \begin{cases} i\dot{c}_+ = 2\omega_1 \cos(\omega t) e^{-i\Omega_0 t} c_- = \omega_1 (e^{+i(\omega-\Omega_0)t} + e^{-i(\omega+\Omega_0)t}) c_- \\ i\dot{c}_- = 2\omega_1 \cos(\omega t) e^{+i\Omega_0 t} c_+ = \omega_1 (e^{-i(\omega-\Omega_0)t} + e^{+i(\omega+\Omega_0)t}) c_+ \end{cases} \quad (\text{IV.5c})$$

Nous avons sur la première ligne (IV.5a) incorporé dans les coefficients c_{\pm} l'évolution « libre », c'est à dire celle qu'on aurait en l'absence de l'onde ($\omega_1 = 0$). Cette méthode (représentation d'interaction) permet que dans le système (IV.5c) l'évolution résulte purement du couplage. Ce système d'équations couplées fait intervenir au membre de droite la somme d'une exponentielle de fréquence $\pm(\Omega_0 - \omega)$, à variation lente, et d'une autre de fréquence $\pm(\Omega_0 + \omega)$. Comme on a assurément $|\Omega_0 - \omega| \ll \omega \simeq \Omega_0$, le terme rapide n'aura pas d'effet notable sur la dynamique, hormis des ondulations de moyenne nulle sur l'évolution plus lente induite par le terme faisant intervenir le désaccord de résonance $\Delta\omega = \Omega_0 - \omega$.

Nous allons donc négliger des deux exponentielles à rotation rapide, ce qui est un exemple d'approximation séculaire, de même nature que celle qui, généralement, a permis de restreindre le système étudié à deux niveaux. Toutefois, dans le contexte présent, cette approximation acquiert une signification géométrique très éclairante. Nous allons donc négliger des deux exponentielles à rotation rapide, ce qui est un exemple d'approximation séculaire, de même nature que celle qui, généralement, a permis de restreindre le système étudié à deux niveaux. Toutefois, dans le contexte présent, cette approximation acquiert une signification géométrique très éclairante.

En suivant la démarche inverse des équations (IV.5), nous pouvons montrer que négliger ces termes revient à remplacer le hamiltonien (IV.4) par le suivant, dit « à l'approximation de l'onde tournante » (“Rotating Wave Approximation”) :

$$\mathbf{H}_{\text{RWA}} = \left(\Omega_0 \mathbf{u}_z + \underbrace{\omega_1 (\cos(\omega t) \mathbf{u}_x + \sin(\omega t) \mathbf{u}_y)}_{\omega_1} \right) \cdot \mathbf{S},$$

dans lequel le champ magnétique fictif associé à l'onde est maintenant un champ de module ω_1 tournant autour de l'axe z à la fréquence ω .

On peut en effet vérifier que le champ oscillant initial $2\omega_1 \cos(\omega t)$ est la somme de deux champs de module ω_1 tournant en sens inverse dans le plan xy : $\boldsymbol{\omega}_{\pm} = \omega_1 (\cos(\omega t) \mathbf{u}_x \pm \sin(\omega t) \mathbf{u}_y)$. Compte tenu du fait que le spin précessse naturellement à la fréquence $\Omega_0 \simeq \omega$ autour de l'axe z , la composante correspondant à $\boldsymbol{\omega}_+$ accompagne le spin dans son mouvement libre et pourra avoir un effet notable, alors celle correspondant à $\boldsymbol{\omega}_-$ tourne dans le sens contraire et son effet se moyennera donc très vite à zéro.

Ce hamiltonien est toujours dépendant du temps si $\Delta\omega \neq 0$ mais nous allons voir que l'approximation de l'onde tournante permet maintenant de se ramener à un hamiltonien indépendant du temps.

Passage dans le référentiel tournant Revenons aux équations ((IV.5)c) dans laquelle la seconde exponentielle exponentielle a été supprimée conformément au § ss-rwa ci-dessus. Elles font apparaître la fréquence $\pm(\omega - \Omega_0)$, dont le ω vient de l'onde, et le Ω_0 du choix que nous avions fait en (IV.5a) pour éliminer l'évolution libre. Ce choix était alors naturel mais en fait arbitraire, et il est possible de revenir dessus en utilisant ω à la place, c'est à

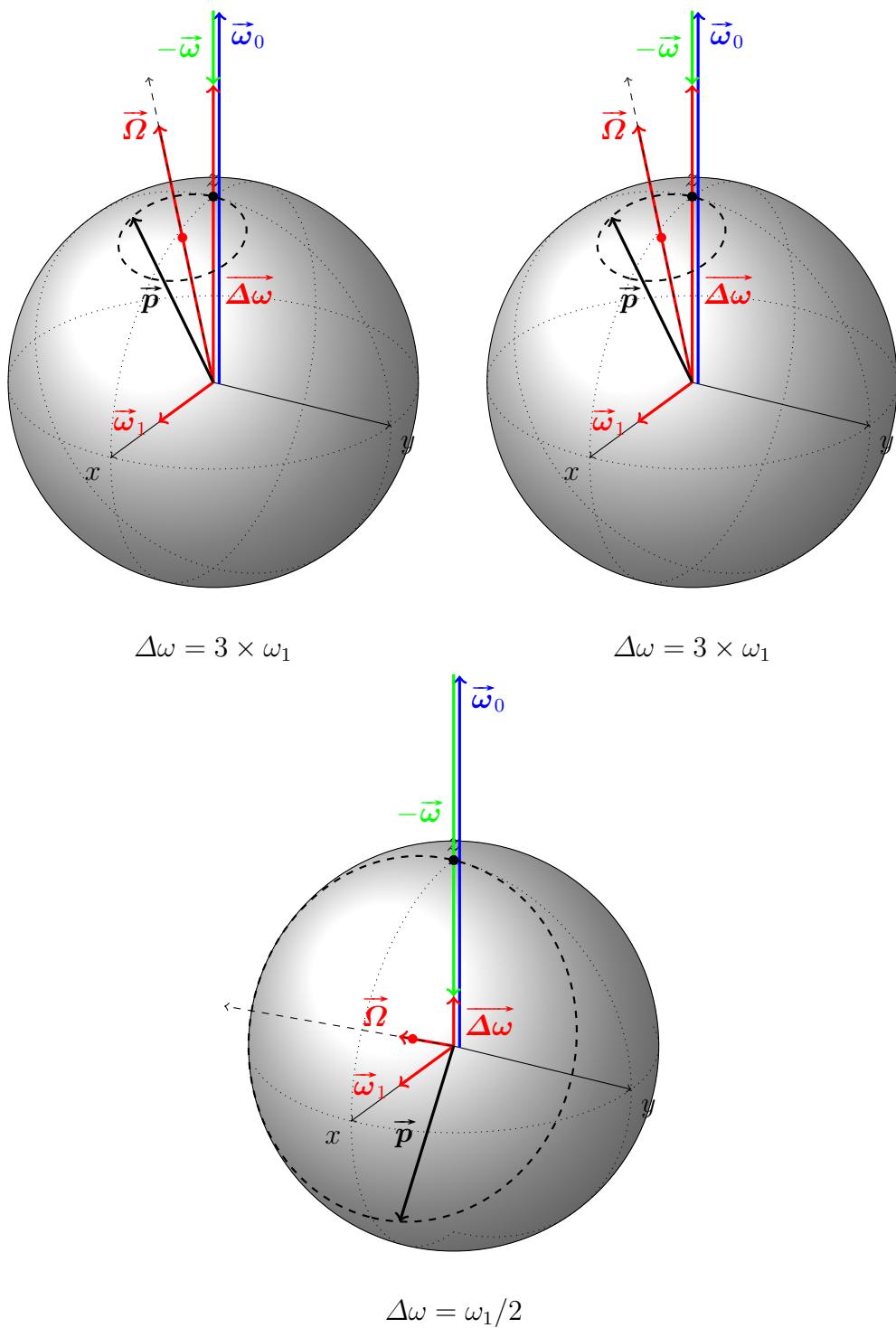


Fig. IV.1 – La sphère de Bloch et les différents vecteurs rotations impliqués dans le problème dans le référentiel tournant : en bleu $\vec{\omega}_0$, en vert $-\vec{\omega}$, en rouge $\vec{\omega}_1$, $\Delta\omega$ et leur somme $\vec{\Omega}$. Sur la sphère, le point noir au « pôle nord » représente l'état initial $|+\rangle$, et le cercle en tirets la trajectoire du vecteur de Bloch (figuré en noir) centré sur le point rouge. En pointillés, figurent les grands cercles suivants : équateur (plan xy), méridien dans le plan xz (dans lequel sont les vecteurs $\vec{\omega}$ et $\vec{\Omega}$) et méridien dans le plan yz .

dire en replaçant (Iv.5a) par :

$$|\psi(t)\rangle = c_+ e^{-i\omega t/2} |+\rangle + c_- e^{-i\omega t/2} |-\rangle \quad (\text{Iv.5d})$$

et donc (Iv.5c) par :

$$\begin{cases} i \dot{c}_+ = \omega_1 (1 + e^{-2i\omega t}) c_- \\ i \dot{c}_- = \omega_1 (1 + e^{+2i\omega t}) c_+ \end{cases} \quad (\text{Iv.5c'})$$

sur laquelle on peut toujours négliger l'exponentielle qui reste au second membre, ce qui conduit à un second membre constant. Les équations ainsi obtenues peuvent être combinées pour former deux EDO du second ordre à coefficients constants qui sont aisément résolues.

Pour prolonger notre interprétation formelle grâce à l'analogie avec le spin, il est important de souligner que cette opération correspond en fait à un passage dans le référentiel tournant à la fréquence ω autour de z . Ce changement de référentiel a deux effets : il immobilise la composante importante du champ alternatif, mais aussi introduit un *terme correctif* constant $-\omega \mathbf{u}_z$ dans le hamiltonien.

En effet, on rappelle qu'en mécanique quantique, un changement de « point de vue » (dont un changement de référentiel est un cas particulier), est décrit par un opérateur unitaire \mathbf{U} en posant :

$$|\tilde{\psi}\rangle = \mathbf{U} |\psi\rangle \quad \text{et} \quad \tilde{\mathbf{A}} = \mathbf{U} \mathbf{A} \mathbf{U}^+$$

ce qui permet de conserver le caractère hermitien des opérateurs \mathbf{A} ainsi que leurs valeurs propres et donc toutes les prédictions physiques. Lorsque \mathbf{U} est indépendant du temps, le nouveau hamiltonien est naturellement $\tilde{\mathbf{H}}$. Si en revanche \mathbf{U} dépend du temps, l'examen de l'équation de Schrödinger montre que le hamiltonien est modifié comme suit :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\tilde{\psi}\rangle = i\hbar \mathbf{U} \mathbf{H} |\psi\rangle + \dot{\mathbf{U}} |\psi\rangle d\omega = (\tilde{\mathbf{H}} |\tilde{\psi}\rangle + i\hbar \dot{\mathbf{U}} \mathbf{U}^+) |\tilde{\psi}\rangle \implies \mathbf{H}' = \tilde{\mathbf{H}} + i\hbar \dot{\mathbf{U}} \mathbf{U}^+ = \tilde{\mathbf{H}} - i\hbar \mathbf{U} \dot{\mathbf{U}}^+$$

Dans le cas d'un référentiel tournant à $\boldsymbol{\omega}$, $\mathbf{U}(t)$ est l'opérateur de rotation d'angle $-\boldsymbol{\omega} t$ soit :

$$\mathbf{U} = \exp(i\mathbf{J} \cdot \boldsymbol{\omega} t / \hbar) \implies \dot{\mathbf{U}} = i\hbar \left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{J} \cdot \boldsymbol{\omega} \right) \mathbf{U} \implies \mathbf{H}' = \tilde{\mathbf{H}} - \mathbf{J} \cdot \boldsymbol{\omega} .$$

On vérifie au passage que si $\boldsymbol{\omega} = \omega \mathbf{u}_z$:

$$(1 + \frac{i}{\hbar} J_z \omega dt) J_x (1 - \frac{i}{\hbar} J_z \omega dt) = J_x + \frac{i}{\hbar} [J_z, J_x] \omega dt + \mathcal{O}(dt^2) \approx J_x - \omega dt J_y$$

ce qui confirme que $\tilde{J}_x = \cos(\omega t) J_x - \sin(\omega t) J_y$ et de même $\tilde{J}_y \mathbf{U}^+ = \cos(\omega t) J_y + \sin(\omega t) J_x$.

En utilisant la théorie générale des transformations unitaires qui est rappelée ci-dessus, on obtient dans le référentiel tournant le hamiltonien ¹¹ :

$$\mathbf{H}' = ((\Omega_0 - \omega) \mathbf{u}_z + \omega_1 \mathbf{u}_x) \cdot \mathbf{S} . \quad (\text{IV.6})$$

En termes géométriques cela signifie que le vecteur $\boldsymbol{\Omega}_0$ associé à la précession libre est réduit de la quantité $-\boldsymbol{\omega}$, comme on peut le voir sur la figure Iv.1. Cela permet que la vecteur rotation total $\boldsymbol{\Omega}$ (dans la grande parenthèse de l'équation (IV.6)) fasse aisément un angle proche de $\pi/2$ avec l'axe z : il suffit de $|\Delta\omega| \ll \omega_1$ ainsi que c'est exactement le cas à résonance (c'est-à-dire pour $\Delta\omega = 0$). C'est ce qui permet que la probabilité de retournement du spin soit la plus importante possible.

Pour calculer l'état final du système il conviendrait en principe de revenir dans le référentiel « du laboratoire » en appliquant la rotation inverse de celle qui nous a permis de rendre le hamiltonien constant. Toutefois, cette rotation d'axe z de modifie que la *phase* des coefficients de la $|\psi\rangle$ dans la base $|\pm\rangle$, et si l'on s'intéresse seulement à la probabilité de transition de l'état $|+\rangle$ à l'état $|-\rangle$ elle n'a pas d'effet.

¹¹. Si on avait utilisé $\cos(\omega t + \varphi_0)$ au lieu de $\cos(\omega t)$ dans (Iv.4), sa composante horizontale serait simplement dirigée selon le vecteur d'azimut φ_0 dans le plan xy .

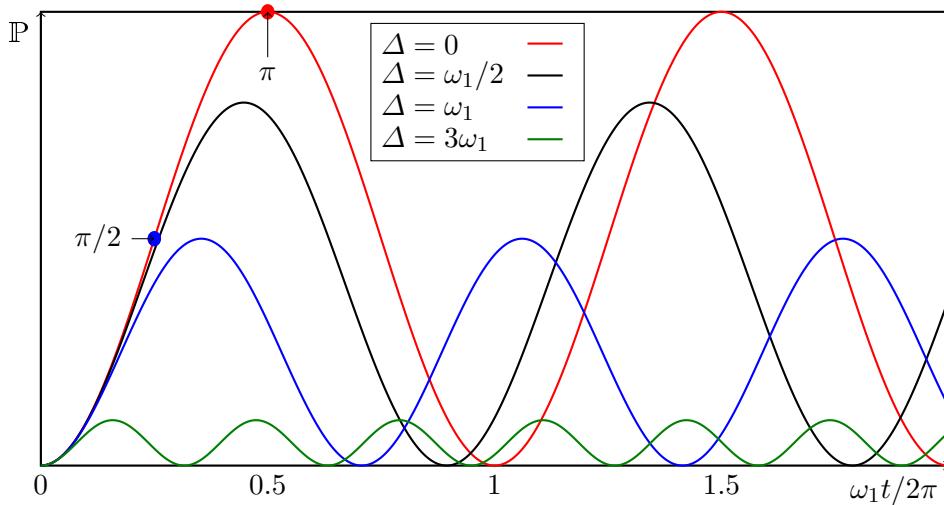


Fig. IV.2 – Tracé de la probabilité \mathbb{P} de la transition $|+\rangle \rightarrow |-\rangle$ en fonction du temps, a-dimensionné par ω_1 , pour 3 valeurs du désaccord désaccords $\Delta\omega = \Omega_0 - \omega$. Les points repèrent les instants correspondant à une impulsion π ou $\pi/2$.

On obtient ainsi l'expression exacte (à l'approximation de l'onde tournante) de l'oscillation de Rabi à et hors résonance :

$$\mathbb{P}_{+-} = |\langle + | \frac{\Omega}{2} \cdot \boldsymbol{\sigma} | - \rangle|^2 \sin^2(\Omega t/2) = \frac{\omega_1^2}{(\Omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2} \sin^2(\sqrt{(\Omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2} t/2)$$

On appelle Ω la « fréquence de Rabi », qui se réduit à ω_1 à résonance. On peut vérifier que le comportement aux temps courts donne $\mathbb{P}_{+-} \approx (\omega_1 t/2)^2$, qui coïncide avec le résultat lorsqu'on utilise un traitement perturbatif au premier ordre.

Cette probabilité est tracée sur la figure IV.2. De façon générale, l'oscillation est d'autant plus rapide et de faible amplitude lorsque l'on s'écarte de résonance. L'amplitude suit une loi lorentzienne en fonction du désaccord $\Omega_0 - \omega$. Il est toutefois remarquable que la largeur de la courbe de résonance $2\omega_1$ soit alors donnée par la valeur du couplage, alors que si on prend en compte le temps de vie fini des niveaux τ , on obtient une lorentzienne de largeur $\delta\omega = \Gamma = 2\pi/\tau$. Le résultat général, lorsque le couplage résonant sélectionne deux niveaux, dont l'un au moins peut se désexciter vers un continuum, donne une courbe de résonance lorentzienne dont la largeur est la somme d'un terme lié à la relaxation Γ et d'un terme lié à l'importance du couplage. Comme le paramètre Γ est très généralement constant, on observera, pour $\omega_1 \ll \Gamma$ la largeur naturelle du niveau. Si on augmente l'intensité de l'onde incidente pour avoir un taux de transfert plus important, on peut entrer dans le régime pour $\omega_1 \gtrsim \Gamma$, où la largeur est augmentée « par effet de puissance ».

Le comportement observé à grand désaccord de résonance est une confirmation *a posteriori* des approximations que nous avons faites pour éliminer tous les termes non résonants de l'équation de Schrödinger, et en même temps nous donne un indications sur les limitations de la méthode conduisant à isoler deux niveaux : si on est assez loin de résonance aussi sur ce couple de niveaux, le taux de transition sera peut-être plus important sur un autre couple, ou bien négligeable sur toutes les transitions.

Applications Il est visible que si l'on est assez proche de résonance, on peut choisir le temps d'interaction ou l'intensité de la perturbation pour obtenir une probabilité de 1 ou de 1/2 :

- Dans le premier cas, appelé « *impulsion π* », il faut être exactement à résonance de façon que $\Omega = \omega_1$ soit horizontal et le temps d'interaction T_π est alors tel que $\omega_1 T_\pi = \pi$, représenté par le point rouge sur la figure IV.2. L'utilité de l'impulsion π tient à ce qu'elle rend possible un transfert *total* de population d'un niveau

vers l'autre, alors qu'un processus incohérent permettrait au plus d'obtenir des populations égales dans les deux niveaux.

- Dans le second cas, appelé « *impulsion* $\pi/2$ », il suffit que $\omega_1 > |\Delta\omega|$ pour que l'angle de Ω avec l'axe z excède $\pi/4$ et que la trajectoire de S coupe le plan équatorial. La durée $T_{\pi/2}$ est alors telle dépendante du rapport $|\Delta\omega|/\omega_1$, mais vaut $T_{\pi/2}$ si on est à résonance. L'impulsion $\pi/2$ est utilisée en RMN pour mesurer le temps de cohérence des niveaux, et surtout pour la méthode spectroscopique des « champs séparés » (dite méthode de Ramsey) sur laquelle repose le principe des horloges atomiques.

J_V Approximation adiabatique

Cet appendice porte sur des problèmes où le hamiltonien du système dépend du temps de façon non triviale, et où l'opérateur d'évolution n'est donc pas donné de façon exacte par l'expression (IV.17), ni ne peut être analysée par une approche perturbative. Le cas le plus intéressant et le plus simple est celui où le hamiltonien varie de façon extrêmement lente (limite adiabatique).

J_{V.1} Position du problème

Nous supposons que le hamiltonien $H(t)$ varie dans sa globalité via le changement d'un paramètre « extérieur », qui peut être contrôlé par un « opérateur » classique, ou bien par l'intermédiaire de la dynamique quantique d'un autre système. Un exemple important est celui d'un champ extérieur qui ajoute une perturbation dont l'importance ou la structure varie dans le temps, mais la situation considérée est bien plus générale. Deux exemples typiques de ce problème sont la dynamique d'un spin dans un champ magnétique de direction variable, et celle d'un oscillateur harmonique dont on fait varier la fréquence.

J_{V.2} Approche classique

Nous commençons par l'étude d'un problème classique relativement élémentaire, qui nous permettra d'introduire la plupart des idées importantes. Nous généraliseront alors ce résultat pour introduire sommairement les résultats généraux.

Pendule pesant Un pendule pesant simple constitué d'une masse m suspendue dans le champ de pesanteur g à une tige ou une corde, de masse négligeable et de longueur ℓ . Pour une évolution dans un plan, ce système peut être paramétrisé par l'angle orienté θ séparant la direction de la corde la verticale. Cela permet d'écrire l'énergie mécanique du système, et l'équation de Newton qui s'en déduit, sous la forme :

$$E = \frac{1}{2} m\ell^2 \dot{\theta}^2 + mg\ell \cos \theta \quad \text{et} \quad \ddot{\theta} + \frac{g}{\ell} \sin \theta = 0 . \quad (\text{J}_V.7)$$

Le problème, soumis par Ehrenfest au congrès de Solvay en 1911 est le suivant : si la corde est suspendue à un anneau, et qu'un opérateur extérieur tire doucement sur la corde, que se passe-t-il ? La longueur de la corde va varier, il doit donc en résulter une variation de la fréquence des oscillations (à la limite harmonique où $\sin \theta \approx \theta$, $\omega = \sqrt{g/\ell}$), ainsi qu'une variation de l'énergie, mais quelle corrélation existe-t-il entre celles-ci ?

Puissance fournie La variation de l'énergie peut être obtenue en évaluant la puissance fournie par la seule force qui travaille, à savoir la tension du fil. Dans le cadre du mouvement propre décrit par les équations (J_{V.7}), cette tension est dirigée le long du fil vers le point d'ancrage, et son intensité s'écrit :

$$\mathcal{T} = mg \cos \theta + m\ell \dot{\theta}^2$$

qui peut être interprétée disant que, pour que le mouvement soit un mouvement circulaire de rayon ℓ , le fil doit compenser la composante radiale du poids (premier terme) et la pseudo-force centrifuge (second terme).

La puissance fournie par l'opérateur, associée à cette force, est simplement $\mathcal{P} = -\mathcal{T}\dot{\ell}$, et elle donne la variation de l'énergie, soit :

$$\frac{dE}{dt} = -(mg \cos \theta + m\ell\dot{\theta}^2) \frac{d\ell}{dt} .$$

Cette équation exacte est bien connue pour donner lieu à la résonance paramétrique (problème de la balançoire) si ℓ , et donc $\dot{\ell}$, sont périodiques de période $T/2$.

Approximation séculaire Mais la situation qui nous intéresse ici est celle où ℓ varie lentement à l'échelle de la période T des oscillations libres, c'est à dire si $\dot{\ell}$ est petit et peut de surcroît être considéré comme constant à cette échelle de temps. On retrouve ici un raisonnement qui était déjà celui de l'approximation séculaire : puisque E est constant pour ℓ constant, et que $\dot{\ell}$ est petit, dE/dt peut être remplacé par sa valeur moyenne à l'échelle de T , celle-ci étant calculée à ℓ constant.

On obtient ainsi, en utilisant explicitement le fait que E est conservé à l'échelle de T :

$$\frac{dE}{dt} \approx -\langle mg \cos \theta + m\ell\dot{\theta}^2 \rangle \frac{d\ell}{dt} = \left(-\frac{2E}{\ell} + 3mg \langle 1 - \cos \theta \rangle - mg \right) \frac{d\ell}{dt} .$$

Il est à noter que le troisième terme, rend compte de l'augmentation triviale de l'énergie potentielle de repos, et doit être éliminé si on s'intéresse exclusivement à l'énergie E' des oscillations¹². Néanmoins, dans le cas général, la valeur moyenne $\langle 1 - \cos \theta \rangle$ n'a pas d'expression simple et il est difficile de conclure.

Invariant adiabatique En revanche, si nous nous plaçons maintenant dans le régime harmonique, nous avons $mg \langle 1 - \cos \theta \rangle = mg\langle\theta^2\rangle/2 = E'/2\ell$ en raison du théorème du viriel, et il vient :

$$\frac{dE'}{dt} \approx -\frac{E'}{2} \frac{\dot{\ell}}{\ell} = E' \frac{\dot{\omega}}{\omega} \implies \frac{d}{dt} \left(\frac{E'}{\omega} \right) = 0 .$$

Nous avons ainsi pu établir par un raisonnement simple que, si ℓ varie assez lentement, les variations de E' et de ω sont telles que la quantité $I = E'/\omega$ reste constante.

La condition $\dot{\ell} \times T \gg 1$ caractérise le régime d'évolution *adiabatique* et la quantité $I = E'/\omega$ est appelée *l'invariant adiabatique* de l'oscillateur harmonique¹³. Notons que si c'était la masse m qui variait lentement, le calcul serait un peu plus délicat, mais le résultat serait rigoureusement le même.

Généralisation De façon plus générale, si on a un hamiltonien $\mathcal{H}(q, p, \lambda(t))$, on λ est le paramètre variable, et \mathcal{H} ne dépendant pas explicitement du temps, qui donne lieu à un mouvement oscillant, on pourra toujours écrire :

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \dot{\lambda}$$

et en utilisant à la fois l'approximation séculaire et les équations du mouvement à λ constant, l'équation d'évolution :

$$\frac{dE}{dt} = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \right\rangle \frac{d\lambda}{dt} = F(\mathcal{H}, \lambda) \frac{d\lambda}{dt} .$$

12. Dans E' l'énergie potentielle $-mg\ell \cos \theta$ est remplacée par $mg\ell(1 - \cos \theta)$.

13. Dans le cas non-harmonique, on aurait tout de même pu exprimer $3mg\langle 1 - \cos \theta \rangle$ comme une fonction de $U(E')/\ell$, et que l'on aurait obtenu de façon similaire une équation $\dot{E}'/(U(E') - 2E') = \dot{\ell}/\ell$ et donc une combinaison de E' et de ℓ qui est conservée, généralisant à ce cas techniquement plus compliqué l'existence d'un invariant adiabatique

Plus précisément, en utilisant la définition de moyenne temporelle, $dt = dq/\dot{q} = dq/\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}$:

$$F(\mathcal{H}, \lambda) = \frac{\oint \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} / \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} dq}{\oint 1 / \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} dq} = - \frac{\oint \frac{\partial P}{\partial \lambda} dq}{\oint \frac{\partial P}{\partial E} dq}$$

La deuxième égalité, non triviale, résulte des équations du mouvement libre, qui se font à λ constant. Dans cette situation p peut être vu comme une fonction de $P(q, E, \lambda)$, et on a :

$$dE = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} dp + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} dq + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} d\lambda \implies dp = \underbrace{1 / \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}}_{\partial P / \partial E} dE - \underbrace{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} / \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}}_{\partial P / \partial q} dq - \underbrace{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} / \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}}_{\partial P / \partial \lambda} d\lambda.$$

Il vient alors :

$$\left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle \oint \frac{\partial P}{\partial E} dq + \frac{d\lambda}{dt} \oint \frac{\partial P}{\partial \lambda} dq = \oint \left(\frac{\partial P}{\partial E} \left\langle \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right\rangle + \frac{\partial P}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} \right) dq = 2\pi \frac{dI}{dt} = 0.$$

où l'on a reconnu la dérivée de la quantité I appelée *variable d'action* :

$$I(E, \lambda) = \frac{1}{2\pi} \oint P(q, E, \lambda) dq = \frac{1}{2\pi} \oint p dq. \quad (\text{JV.8})$$

Ce calcul un peu formel montre que la variable d'action d'un système mécanique périodique (oscillation ou rotation) à un degré de liberté est un invariant adiabatique. Il est aisément de montrer que l'intégrale curviligne est aussi la surface intérieure à la « trajectoire » dans le plan de phase (q, p) .

Pour un oscillateur harmonique, on a $E = p^2/2m + m\omega^2q^2/2$, ce qui définit une trajectoire elliptique dans le plan de phase. Comme la surface une ellipse est πab où a et b sont les demi-axes, on calcule ici $a = \sqrt{2mE}$ et $b = \sqrt{2E/m}/\omega$ et donc $I = (\pi ab)/2\pi = E/\omega$: on retrouve le résultat de paragraphes précédents.

Variables action-angle

Dans le cas plus général d'un système à d degrés de liberté, il est parfois possible (essentiellement dans le cas où l'équation de Hamilton-Jacobi est séparable) de définir d variables d'action analogues à (JV.8), dont la dimension est effectivement celle d'une action.. Ces variables d'action $\{J_i\}$ peuvent être prises comme nouvelles impulsions dans une transformation canonique. Les variables conjuguées sont alors des variables sans dimension, qui varient de 2π sur une période, et sont donc appelées « variables d'angle », notées $\{w_i\}$.

Le point important est que le hamiltonien ne dépend alors plus des « positions » $\{w_i\}$, et on a donc $\mathcal{H}' = E(\{J_i\})$, ce qui assure (1) que les variables d'actions sont constantes (2) que les variables d'angles évoluent linéairement avec le temps, avec une vitesse angulaire :

$$\Omega_i = \frac{dw_i}{dt} = \frac{\partial E}{\partial J_i}.$$

L'intérêt de cette généralisation est multiple :

- D'une part il fournit une paramétrisation idéale (dite « canonique ») de la surface de l'espace des phases où a lieu le mouvement (en règle générale un tore à d dimension défini par la valeur des d variables d'action, que l'on parcourt en faisant défiler les variables d'angle).

- D'autre part, si le système dépend d'un paramètre λ , et qu'on induit une variation adiabatique de λ , c'est à dire telle que $\forall i \ \dot{\lambda}/\lambda \ll \Omega_i$, on peut monter (à grand renfort de transformations canoniques) que les d variables d'action sont des invariants adiabatiques.
- Enfin, ces variables d'action sont les grandeurs quantifiées dans la première théorie quantique (dite aujourd'hui « ancienne théorie des quanta ») développée par Bohr, Wilson, et Sommerfeld dans les années 1913-1920. Cette théorie prescrivait que les variables d'action devaient prendre une valeur quantifiée : un multiple entier ou demi-entier de \hbar . Les variables d'angles sont alors indéterminées, mais leurs fréquences d'évolution sont alors les $\Omega_i = \partial E / \partial J_i$, plus ou moins équivalentes aux fréquences de Bohr $\omega_i = \Delta E / \Delta(n\hbar)$.

Les deux derniers énoncés sont évidemment indissociables : il serait absurde de donner des valeurs discrètes à des grandeurs dynamiques si une évolution douce du système ne permettait pas de les conserver.

J_{V.3} Théorème adiabatique quantique

La détermination de l'opérateur d'évolution d'un système dont le hamiltonien dépend du temps et ne vérifie pas la condition $[\mathsf{H}(t_1), \mathsf{H}(t_2)]$ est un problème compliqué, comme nous l'avons montré au chapitre III.

Cependant, dans le cas adiabatique, où la variation de H est lente, les résultats classiques que nous venons de présenter possèdent un analogue exact dans le domaine quantique. Les idées physiques et la démarche mathématique sont très similaires : si le hamiltonien varie assez lentement à l'échelle des fréquences propres, soit ici les fréquences de Bohr du système, il existe certaines quantités dont la vitesse de variation, s'annule en moyenne, dès lors qu'on peut calculer cette moyenne sur une période suffisante de mouvement non perturbé.

Nous allons dans appliquer ces idées directement sur les états quantiques, en nous plaçant dans le point de vie de Schrödinger. Le théorème adiabatique stipule qu'un système préparé dans un état stationnaire à l'instant initial se trouve à chaque instant ultérieur dans un nouvel état stationnaire de $\mathsf{H}(t)$, que se déduit de l'état initial par continuité. Il fournit en outre une information sur sa phase, que nous préciserons ci-dessous.

Nous nous plaçons pour simplifier dans le cadre un peu restrictif, où le système quantique décrit par le hamiltonien $\mathsf{H}(t)$ possède, pour chaque valeur de t une base complète d'état discrets et non dégénérés. Les états stationnaires $|\psi_k(t)\rangle$ et les énergies correspondantes $E_k(t)$ sont supposées être des fonctions continûment dérivables de t , et on suppose que les niveaux ne se croisent jamais, et sont numérotés par leur ordre, c'est à dire $\forall t \ E_1(t) < E_2(t) < \dots < E_k(t) < E_{k+1}(t) < \dots$

Les états $|\psi_k(t)\rangle$ vérifient en outre la propriété :

$$\mathsf{H}(t)|\psi_n(t)\rangle = E_n(t)|\psi_n(t)\rangle \implies (\dot{\mathsf{H}} - \dot{E}_n)|\psi_n\rangle + (\mathsf{H} - E_n)|\dot{\psi}_n\rangle \implies \forall k \neq n, \langle \psi_k | \dot{\psi}_n \rangle = \frac{\langle \psi_k | \dot{\mathsf{H}} | \psi_n \rangle}{E_k - E_n}$$

Le point de départ est une décomposition de l'état $|\psi(t)\rangle$ sur la base des états propres instantanés du hamiltonien :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k c_k(t) e^{-i\varphi_k(t)} |\psi_k(t)\rangle \quad \text{où} \quad \varphi_k(t) = \int_0^t E_k(t')/\hbar dt'$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = i\hbar \sum_k (\dot{c}_k - ie_k \dot{\varphi}_k) e^{-i\varphi_k(t)} |\psi_k(t)\rangle + c_k e^{-i\varphi_k(t)} |\dot{\psi}_k(t)\rangle = \sum_k \underline{E_k c_k e^{-i\varphi_k(t)}} \overline{|\psi_k(t)\rangle}$$

d'où, après simplification, et projection sur une composante :

$$\dot{c}_k = - \sum_n c_n e^{-i(\varphi_n - \varphi_k)} \langle \psi_k | \dot{\psi}_n \rangle = -c_k \langle \psi_k | \dot{\psi}_k \rangle - \sum_{n \neq k} c_n e^{-i(\varphi_n - \varphi_k)} \frac{\langle \psi_k | \dot{H} | \psi_n \rangle}{E_k - E_n} \quad (\text{JV.9})$$

On peut alors supposer que si \dot{H} est assez petit devant les différences d'énergie, la fraction sera petite, voire négligeable. Mais surtout, si la fraction varie lentement à l'échelle des fréquences de Bohr instantanées, à l'approximation séculaire le terme $e^{-i(\varphi_n - \varphi_k)}$ entraîne l'annulation des termes correspondants. Ceci fait disparaître les termes de couplage entre les ψ_k car ils oscillent plus vite que H ne varie. On reste donc avec :

$$\forall k, \quad \dot{c}_k = -c_k \langle \psi_k | \dot{\psi}_k \rangle \quad \text{où de plus} \quad \langle \psi_k | \dot{\psi}_k \rangle + \langle \dot{\psi}_k | \psi_k \rangle = 0 \implies \langle \psi_k | \dot{\psi}_k \rangle \in i\mathbb{R}$$

Il en résulte que :

$$|\psi(0)\rangle = |\psi_k(0)\rangle \implies |\psi(t)\rangle = \exp(-i\varphi_k(t)) \exp(i\gamma_k(t)) |\psi_k(t)\rangle$$

où

$$\varphi_k(t) = \int_0^t E_k(t')/\hbar dt' \quad \text{et} \quad \gamma_k(t) = \int_0^t \Im \langle \psi_k | \dot{\psi}_k \rangle dt'.$$

On a donc montré que l'état final est l'état stationnaire déduit par continuité de l'état initial, et que la phase contient deux contributions : la phase dite « dynamique », correspondant à l'intégrale de l'énergie — c'est à dire à l'expression généralement abusive évoquée en introduction de ce paragraphe — et une phase dite « géométrique » qui vient de la structure de $|\dot{\psi}_k\rangle$, c'est à dire de la façon dont tournent les axes propres de H .

Cette phase géométrique donne lieu à des considérations intéressantes pour des $H(t)$ périodiques (phase de Berry), mais présente relativement peu d'intérêt en ce qui nous concerne. La phase dynamique est elle plus importante, non pas tant par ses conséquences physiques, mais parce que c'est sa présence qui permet d'éliminer les termes de couplage dans (JV.9).

Kv Réflexion totale interne frustrée

Bien que connu depuis Fresnel, ce phénomène a été redécouvert lors de la création de la mécanique quantique, d'où son nom le plus fréquent de « effet tunnel optique ».

Le cadre général est celui des ondes électromagnétiques planes progressives monochromatiques de fréquence $\omega = ck_0$ qui se propagent dans des milieux linéaires isotropes. Ici, deux milieux semi-infinis d'indices $n_1 = n_3$ sont séparés par une tranche d'indice $n_2 < n_1$. On prend les axes x et y dans le plan des deux interfaces, définis par les plans $z = 0$ et $z = g$.

On considère une onde « incidente » dans le milieu 1 avec un vecteur d'onde \mathbf{k}_1 dans le plan $x-z$ avec un angle d'incidence $\theta = (\hat{\mathbf{u}}_z, \mathbf{k}_1)$. On suppose que l'onde est polarisée linéairement dans la direction de l'axe y (incidence TE), dans la géométrie représentée sur la figure Kv.1.

On peut donc écrire son champ complexe sous la forme $\mathcal{E}_{\text{in}} = \mathcal{E}_0 \exp(i(k_{1\parallel} x + k_{1\perp} z)) \mathbf{u}_y$, avec $k_{1\parallel} = n_1 k_0 \sin \theta$ et $k_{1\perp} = n_1 k_0 \cos \theta$. De ce fait, l'équation de Helmholtz devient scalaire

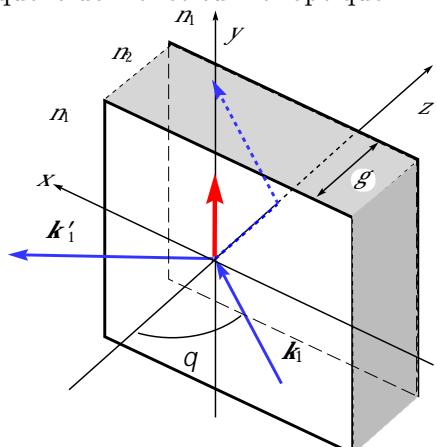


Fig. Kv.1 – Géométrie de la réflexion totale interne frustrée

et se réduit aux relations de dispersion $\mathbf{k}_i^2 = n_i^2 k_0^2$ pour $i = 1, 2, 3$. De plus les relation de passage se ramènent à la continuité de \mathcal{E}_y et de sa dérivée.

Elles ne seront satisfaites sur le premier interface qu'en supposant qu'il existe deux ondes « sortantes », l'une réfléchie vers le milieu 1 (vecteur d'onde \mathbf{k}'_1), l'autre transmise vers le milieu 2 (vecteur d'onde \mathbf{k}_2), vérifiant les conditions de Snell–Descartes, dont notamment la conservation de $k_{1\parallel}$. Compte tenu de la relation de dispersion, ces vecteurs d'onde s'écrivent :

$$\mathbf{k}_1 = \begin{pmatrix} k_{1\parallel} \\ 0 \\ k_{1\perp} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{k}'_1 = \begin{pmatrix} k_{1\parallel} \\ 0 \\ -k_{1\perp} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{k}_2 = \begin{pmatrix} k_{1\parallel} \\ 0 \\ k_0 \sqrt{n_2^2 k_0^2 - k_{1\parallel}^2} \end{pmatrix}$$

Tant que $k_{1\parallel}$ est plus petit que $n_2 k_0$, c'est à dire tant que $\sin \theta < \sin \theta_c = n_2/n_1$ (définissant l'angle critique de réflexion totale interne) on peut trouver $k_{2\perp}$ réel pour satisfaire ces relations.

Le cas qui nous intéresse est celui où au contraire θ est supérieur à l'angle critique, et donc $k_{2\perp}$ est imaginaire. On a alors dans le milieu 2 une onde évanescante dans la direction z , de taux de décroissance :

$$\kappa_2 = k_0 \sqrt{(n_1 \sin \theta)^2 - n_2^2}$$

Notons que toutes les ondes sont proportionnelles à $e^{ik_{1\parallel}x}$ qui ne joue plus aucun rôle.

Tout ceci vaut pour $e^{-\kappa_2 g} \ll 1$. Dans le cas contraire, on doit considérer le second interface, sur lequel prennent naissance une onde « anti-évanescante » en $e^{\kappa_2 x}$ dans le milieu 2 et un onde transmise en $e^{ik_{1\perp} z}$ dans le milieu 3. C'est cette onde transmise à travers le gap g par les ondes « évanescante » et « anti-évanescante » qui donne lieu à la « frustration » de la réflexion totale interne.

Même si les valeurs de $k_{2\perp}$ et κ_2 résultent d'un autre effet que dans le cas quantique, le problème ainsi posé est *exactement* l'analogie du problème quantique de la réflexion/transmission sur une barrière carrée dans le cas où $E < V$.

L_V Approximation WKB

Nous allons dans ce paragraphe reprendre l'analyse de la limite de l'équation de Schrödinger aux courtes longueurs d'ondes (de de Broglie), esquissée au § A_{II}, dans un cadre un peu différent. Cette étude va nous permettre d'obtenir une expression approchée des fonctions d'onde des états stationnaires, puis de légitimer (dans une version un peu améliorée) l'hypothèse de quantification des variables d'action, et enfin nous fournir une nouvelle approche sur l'effet tunnel, qui fera l'objet du paragraphe suivant.

L_{V.1} Position du problème

- Nous nous restreignons à des problèmes à une dimension, qui peuvent résulter d'un confinement concret à une dimension, ou de la séparations de variables quand elle est possible (le laplacien est séparable dans 12 systèmes de coordonnées curvilignes orthogonales, il suffit de choisir celui qui respecte les symétrie du potentiel, s'il existe).
- Nous nous intéressons plus spécifiquement aux états stationnaires liés, qui ont une énergie inférieure aux limites du potentiel pour $x \rightarrow \pm\infty$. Il ont alors une extension spatiale finie, délimitée dans le problème classique par les « points de rebroussement » où l'énergie cinétique s'annule.

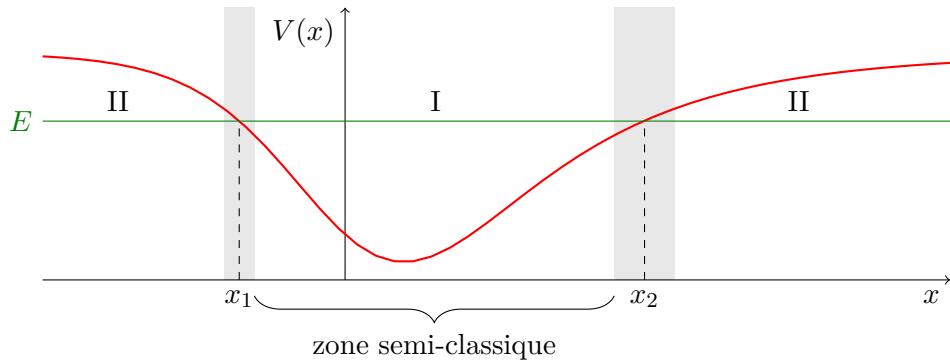


Fig. Lv.1 – Vue du puits de potentiel et des zones caractéristiques. La zone classiquement autorisée (I) est comprise entre les deux points de rebroussement x_1 et x_2 , et la zone classiquement interdite (II) est à l'extérieur. Les rectangles grisés représentent les voisinages de x_1 et x_2 où l'approximation semi-classique cesse d'être valide.

Dans ce cadre, l'équation de Schrödinger stationnaire d'énergie E de met de façon très générale sous la forme :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x))\psi(x) = 0. \quad (\text{Lv.10})$$

Nous savons que si le potentiel est contant par morceaux, dans chaque section on a des solutions oscillantes ou évanescentes :

$$\begin{cases} \psi(x) \propto e^{\pm ikx} & \text{où } k(x) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V)} & \text{si } E > V(x) \\ \psi(x) \propto e^{\pm \kappa x} & \text{où } \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V - E)} & \text{si } E < V(x) \end{cases} \quad (\text{Lv.11})$$

Les deux domaines ainsi mis en évidence sont dits « région classiquement autorisée » pour (I) et « région classiquement interdite » pour () (voir Fig. Lv.1).

Cela conduit dans le cas général à définir un vecteur d'onde *local* :

$$k(x) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x))} \quad \text{si } E > V(x) \quad \text{ou} \quad \kappa(x) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E)} \quad \text{si } E < V(x), \quad (\text{Lv.11})$$

tels que (Lv.10) se mette sous la forme

$$(I) \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} + (k(x)^2 - \kappa(x)^2)\psi(x) = 0, \quad \text{ou} \quad (II) \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} - \kappa(x)^2\psi(x) = 0 \quad (\text{Lv.12})$$

Peut-on alors utiliser la solution précédente en utilisant, à la place du k constant, le vecteur d'onde local ? Cela sera raisonnable si $k(x)$ (ou $\kappa(x)$) varient « assez lentement ». L'échelle correspondante est naturellement celle qui correspond à la variation de ψ sous l'effet de $k(x)$ c'est à dire $\lambda_{dB}(x) = 1/k(x)$. En d'autre termes, il faut que $k(x)$ (ou $\kappa(x)$) soit assez grand pour que le déphasage (ou l'amortissement) induit soit important avant que $k(x)$ (ou $\kappa(x)$) ait varié de façon notable. Les deux échelles de longueurs sont donc $\lambda_{dB}(x) = 1/k(x)$ et $L = k(x)/k'(x)$. Si $\lambda_{dB}(x) \ll L$, c'est à dire $k'(x) \ll k(x)^2$, la solution ainsi obtenue sera une bonne approximation. Pour des états d'assez grande énergie, cette condition sera aisément réalisée près du fond du puits.

Toutefois, elle sera fatallement violée lorsqu'on s'approche des points de rebroussement car alors $k(x)$ (ou $\kappa(x)$) tend vers zéro alors que sa dérivée diverge. Plus précisément : au voisinage d'un point de rebroussement x_0 , $k(x) \propto \sqrt{x - x_0}$, donc $k'(x) \propto 1/\sqrt{x - x_0}$ et donc le « petit paramètre » k'/k^2 diverge comme $(x - x_0)^{-3/2}$.

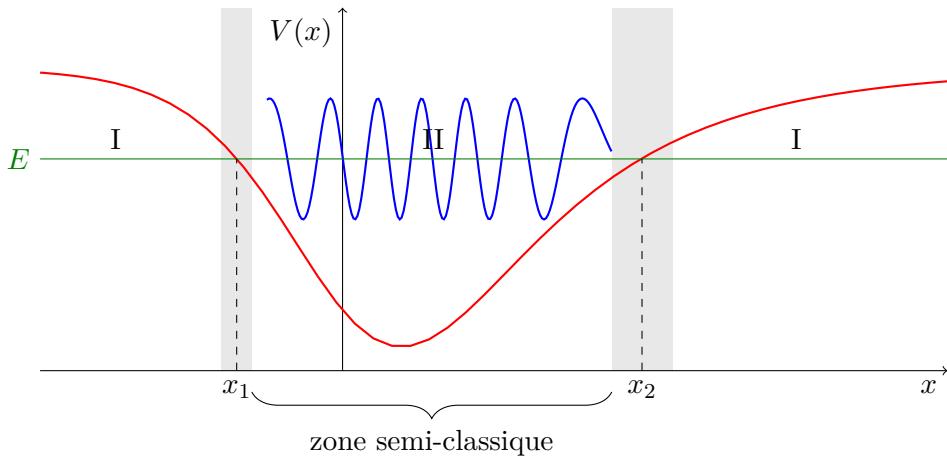


Fig. Lv.2 – Vue du puits de potentiel avec une solution d’ordre zéro pour la zone classiquement autorisée. On a tracé (en bleu) le sinus de la phase, avec un décalage pour mettre l’origine sur la ligne verte de l’énergie.

Lv.2 Solution semi-classique

Pour aller plus loin, nous allons maintenant écrire la fonction d’onde sous la forme $\psi = \exp(iS/\hbar)$ en laissant la possibilité à S de prendre des valeurs complexes pour rendre compte de la possible variation de l’amplitude (et les ondes évanescentes). Si on reporte cette expression dans les équations (Lv.12), on obtient :

$$\begin{cases} (S')^2 = \hbar^2 k^2 + i\hbar S'' & \text{(I)} \\ (S')^2 = -\hbar^2 \kappa^2 + i\hbar S'' & \text{(II)} \end{cases} \quad (\text{Lv.13})$$

La première de ces équations est le pendant unidimensionnel de l’équation (A_{II.2}) du paragraphe précédent. Elle comporte au second membre le terme $\hbar k(x)$ qui compte tenu de la définition (Lv.11) de $k(x)$ est exactement le $p(x)$ de la mécanique classique. Comme nous l’avons détaillé, le terme $\hbar S'' \approx \hbar^2 k'$ est le « petit paramètre » du problème en se sens qu’il est supposé très petit devant le $\hbar^2 k^2$ auquel il s’ajoute. Il est donc possible de résoudre cette équation par approximations successives.

Même si l’interprétation classique n’est plus possible, la discussion mathématique est la même pour la seconde équation de (Lv.13).

- A l’ordre zéro, nous pouvons négliger le terme en k' ou κ' et en déduire la première approximation :

$$\begin{cases} S_0(x) = \int^x \hbar k(\xi) \, d\xi \implies \psi(x) \propto e^{\pm i \int^x k(\xi) \, d\xi} & \text{(I)} \\ S_0(x) = \pm i \int^x \hbar \kappa(\xi) \, d\xi \implies \psi(x) \propto e^{\mp i \int^x \kappa(\xi) \, d\xi} & \text{(II)} \end{cases}$$

On se reportera à la Fig. Lv.2 pour observer la forme possible d’une solution dans le domaine classiquement autorisé.

- A l’ordre 1, nous devons reprendre l’équation en remplaçant $S''(x)$ par $S_0''(x)$. Cela donne :

$$S_1'(x) = \pm \sqrt{\hbar^2 k^2(s) + i\hbar S_0''(x)} = \pm \hbar k \left(1 + i \frac{k'(x)}{k^2}\right)^{1/2} \approx \pm \hbar k + \frac{i\hbar}{2} \frac{k'}{k} \quad (\text{I})$$

$$S_1'(x) = \pm \sqrt{-\hbar^2 \kappa^2(s) + i\hbar S_0''(x)} = \pm i\hbar \kappa \left(1 \pm \frac{\kappa'(x)}{\kappa^2}\right)^{1/2} \approx \pm i\hbar \kappa + \frac{i\hbar}{2} \frac{\kappa'}{\kappa} \quad (\text{II})$$

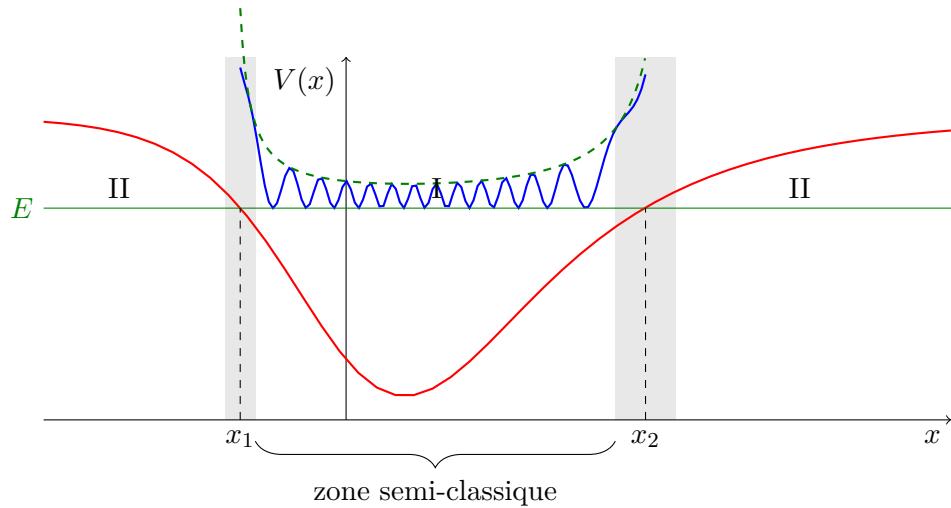


Fig. Lv.3 – Puits de potentiel avec une solution d’ordre un pour la zone classiquement autorisée. On a tracé (en bleu) le carré du sinus de la phase, et en vert pointillé l’enveloppe en $1/k(x)$.

On constate que les termes correctif ont une structure similaire et sont tous deux imaginaires, ce qui va donner un terme d’amplitude. En primitivant $\int f'/2f dx = \ln(\sqrt{|x|})$ et en reportant dans $\psi(x) = e^{iS/\hbar}$ on obtient ainsi la solution d’ordre dite WKB ou BKW¹⁴ :

$$\left\{ \begin{array}{l} S_0(x) = \int^x \hbar k(\xi) d\xi \implies \psi(x) \propto \frac{e^{\pm i \int^x k(\xi) d\xi}}{\sqrt{k(x)}} \\ S_0(x) = \pm i \int^x \hbar \kappa(\xi) d\xi \implies \psi(x) \propto \frac{e^{\mp \int^x \kappa(\xi) d\xi}}{\sqrt{\kappa(x)}} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (\text{I}) \\ (\text{II}) \end{array} \quad (\text{Lv.14})$$

Lv.3 La divergence sommable des amplitudes

La solution ainsi obtenue dans chacune des deux zones pose à priori un problème : le facteur d’enveloppe obtenu à l’ordre 1 diverge au niveau des points de rebroussement, comme c’est clairement visible sur la formule (Lv.14) et comme on peut le voir sur la figure Lv.3. Cette divergence, qui n’est bien sûr pas physique, n’est toutefois pas un problème conceptuel, dont nous allons voir ici la signification.

- En premier lieu, il n’est pas surprenant qu’on obtienne un comportement inattendu en ces points puisque que l’approximation utilisée est par construction invalide dans un voisinage de ces points.
- En second lieu, la dépendance en $1/\sqrt{k(x)}$, donc en $(x - x_0)^{-1/4}$ de la fonction d’onde donne lieu à une dépendante en $(x - x_0)^{-1/2}$ de la densité de probabilité, qui a le bon goût d’être *sommable*, et il est donc envisageable de normaliser la fonction d’onde ainsi construite, ce qui est assez satisfaisant.
- En troisième lieu, elle correspond en réalité à un comportement *classique* ! En effet, si on calcule le temps passé par la particule classique en chaque point du domaine classiquement autorisé lors de son oscillation entre les deux points de rebroussements, on s’attend à ce que ce temps soit inversement proportionnel à la vitesse au point considéré. Plus précisément, le temps passé pour aller de x à $x + dx$ d’écrit $dt = dx/v = (m/\hbar) dx/p(x)$. Le temps total de l’oscillation s’écrit alors par la formule classique :

$$T = 2 \int_{x_1}^{x_2} dt = \frac{2m}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{k(x)} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\sqrt{2m(E - V(x))}}$$

14. Brillouin, Kramers, Wentzel

Dans cette approche, la divergence de la fonction d'onde est simplement une réminiscence de ce que la particule classique voit sa vitesse s'annuler au niveau des points de rebroussement...

Il résulte de cette étude que la fonction d'onde obtenue à l'approximation WKB est le produit d'une onde stationnaire (superposition des signes + et - dans la solution (Lv.14)) dont la phase est l'action classique, et d'une enveloppe qui traduit la densité de présence de la particule quantique lors de son mouvement périodique. Mais aucun de ces ingrédients ne nous fournit encore de condition de quantification, dont nous allons voir qu'elle résulte de l'existence des ondes évanescentes dans les zones « classiquement » interdites

Lv.4 Les conditions de raccordement

Le caractère fondamentalement ondulatoire de la fonction d'onde se traduit bien sûr par l'établissement d'une onde *stationnaire* dans la région classiquement autorisée, mais aussi par l'apparition d'une onde *évanescante* dans la région classiquement interdite. Comme c'est bien connu, cette onde évanescante doit de raccorder à l'onde stationnaire de façon à ce que l'on n'ait de chaque côté qu'une onde purement évanescante, qui décroît lorsqu'on pénètre plus avant dans la zone interdite, et pas une onde divergente.

On rappelle que la fonction d'onde est bien sûr continue (et de dérivée continue) lorsqu'on franchit le point de rebroussement. La singularité de l'approximation WKB nous le masque puisqu'il est dans le domaine où la fonction d'onde de de Broglie varie trop vite. Il convient donc d'étudier le raccordement en chacun ces points en sortant de l'approximation en question.

Par souci de simplicité, nous allons nous concentrer sur un point de rebroussement x_0 tel que la région classiquement autorisée est le domaine $x < x_0$ et la région interdite correspond à $x > x_0$. Du point de vue mathématique, nous savons que pour x respectivement assez petit devant x_0 et assez grand devant x_0 , la fonction d'onde est bien approximée par

$$\psi_I(x) = \frac{A e^{i \int k dx} + B e^{-i \int k dx}}{\sqrt{k}} \quad \text{et} \quad \psi_{II}(x) = \frac{A' e^{\int \kappa dx} + B' e^{-\int \kappa dx}}{\sqrt{\kappa}} \quad (\text{Lv.15})$$

et il nous faut établir les relations entre (A, B) et (A', B') . ou plus précisément, nous cherchons les conditions sur (A, B) pour assurer que $A' = 0$.

Puisque nous nous intéressons au domaine où k et κ varient trop vite, il faut se concentrer sur ce qui les fait varier, à savoir le caractère variable du potentiel. En conséquence une solution simple consiste à remplacer ce dernier par sa tangente au point de rebroussement. Cela limite bien sûr la validité de notre approche à des situations où cette approximation est valable, et plus précisément à des transitions bien nettes entre les deux régions, en sorte que les domaines de validité de l'approximation linéaire et de l'approximation WKB se recouvrent.

Dans ce cadre nous pouvons écrire $V(x) - E = \alpha(x - x_0)$ avec $\alpha > 0$ pour avoir $V > E$ lorsque $x > x_0$. L'équation de Schrödinger (Lv.10) s'écrit alors :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{2m\alpha}{\hbar^2} (x - x_0)\psi(x) = 0$$

et à l'aide du changement de variable $x \rightarrow y = (x - x_0)/a$ avec $a = (2m\alpha/\hbar^2)^{1/3}$, on obtient :

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} - y \psi(y) = 0 .$$

Cette équation, dite « équation d'Airy », possède deux solutions linéairement indépendantes notées $\text{Ai}(y)$ et $\text{Bi}(y)$, respectivement nommées fonction d'Airy de première et

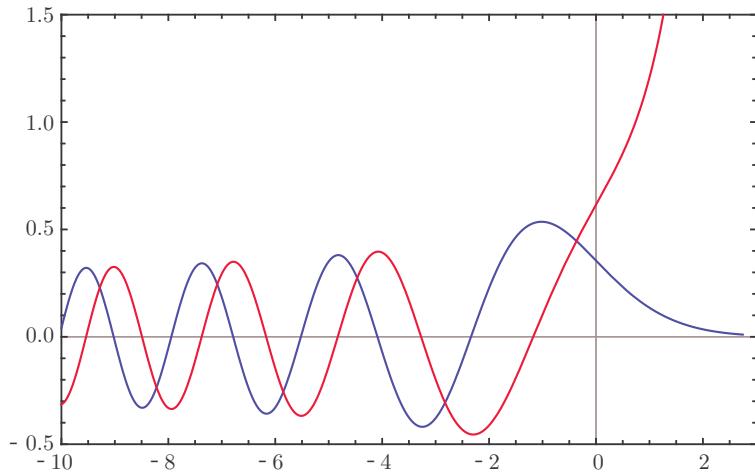


Fig. Lv.4 – Fonctions d’Airy : Ai en rouge et Bi en bleu.

seconde espèce^{15 16}. Elles possèdent toutes deux un point d’infexion en $y = 0$ et sont caractérisées par leurs comportements asymptotiques¹⁷ pour $y \rightarrow \pm\infty$:

$$\begin{aligned} \text{Ai}(y) &\approx \frac{\sin(\frac{2}{3}|y|^{3/2} + \frac{\pi}{4})}{\sqrt{\pi}|y|^{1/4}} \quad \text{pour } y \rightarrow -\infty, & \text{Ai}(y) &\approx \frac{\exp(-\frac{2}{3}y^{3/2})}{2\sqrt{\pi}y^{1/4}} \quad \text{pour } y \rightarrow +\infty. \\ \text{Bi}(y) &\approx \frac{\cos(\frac{2}{3}|y|^{3/2} + \frac{\pi}{4})}{\sqrt{\pi}|y|^{1/4}} \quad \text{pour } y \rightarrow -\infty, & \text{Bi}(y) &\approx \frac{\exp(\frac{2}{3}y^{3/2})}{\sqrt{\pi}y^{1/4}} \quad \text{pour } y \rightarrow +\infty. \end{aligned} \quad (\text{Lv.16})$$

dont on note avec satisfaction que ces formes sont exactement de la forme prévue par l’équation (Lv.14) avec $k = (-y)^{1/2}$ ou $\kappa = y^{1/2}$, ce qui fait bien le lien avec les développements précédents.

Le point essentiel est toutefois le comportement de $\text{Ai}(y)$ qui réalise la condition recherchée de solution *purement évanescante* pour $y > 0$. Comme on l’observe aussi bien sur la figure Lv.4 que sur les formules (Lv.16), ces fonctions sont en *quadrature de phase* dans la partie oscillante, et c’est donc la phase relative entre l’onde progressive vers la droite et celle vers la gauche qui sélectionne le comportement évanescant ou divergent.

On notera que :

- Les états considérés ici (état stationnaires liés à 1D) ont un courant de probabilité nul en tout point¹⁸.
- Si on calcule le courant J associé à $\psi_1(x)$ donné par (Lv.15), on trouve $J(x) = (|A|^2 - |B|^2)\hbar k(x)/m$, dont on déduit que $|A|^2 = |B|^2$ et comme $\psi_{II}(x)$ est défini à une phase (globale) près, on peut le supposer réel.
- Il en résulte que $\psi_1(x)$ s’écrit de façon plus appropriée :

$$\psi_{II}(x) = \frac{C \cos\left(\int^x k(\xi) d\xi + \varphi\right) + D \sin\left(\int^x k(\xi) d\xi + \varphi\right)}{\sqrt{k(x)}} , \quad (\text{Lv.17})$$

où $C, D \in \mathbb{R}$ et φ sont arbitraires.

15. A ne pas confondre avec le « tache d’Airy » qui désigne la figure de diffraction à l’infini d’une ouverture circulaire, ni la « courbe d’Airy » qui décrit la transmission d’un étalon Fabry–Perot à faces parallèles.

16. Abramowitz and Stegun. « *Handbook of Mathematical Functions* », § 10.4

17. Ces approximations sont déjà très précises dès que $x \notin [-5, 1]$

18. Les états stationnaires vérifient $\partial\rho/\partial t = 0$ et donc $\operatorname{div} \mathbf{J} = \partial J/\partial x = 0$, c’est à dire que le courant $J(x)$ est constant, et il s’annule forcément dans la région classiquement interdite au delà de la portée de l’onde évanescante.

Munis de cette expression, en la rapprochant des formes asymptotiques (Lv.16), on voit qu'il faut choisir $\varphi = \pi/4$ et que la condition d'annulation de l'onde divergente s'écrit alors simplement $C = 0$.

Lv.5 La condition de retour en phase

L'obtention de cette condition nous permet de comprendre ce qui se passe au niveau du point de raccordement. La mécanique classique donne lieu à une réflexion totale en ce point, ce qui dans une description ondulatoire donnerait lieu à un déphasage de $\pm\pi$ à la réflexion ; c'est ce que l'on écrit lorsqu'on a une barrière de potentiel infini. En réalité, l'existence de l'onde évanescante se traduit par une certaine pénétration dans la zone classiquement interdite, qui modifie cette condition de phase et la remplace par un déphasage de $\pi/2$.

En effet, si l'on réécrit la fonction d'onde $\psi_{\text{II}}(x)$, avec $C = 0$, donnée par (Lv.17) sous la forme de deux ondes contrapropageantes, on obtient :

$$\begin{aligned}\psi_{\text{I}}(x) &= D \frac{\sin\left(\int^x k(\xi) d\xi + \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{k(x)}} = D \frac{\cos\left(\int^x k(\xi) d\xi - \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{k(x)}} \\ &= \frac{D e^{-i\pi/4}}{2\sqrt{k(x)}} \left(e^{i\int^x k(\xi) d\xi} + e^{+i\pi/2} \times e^{-i\int^x k(\xi) d\xi} \right)\end{aligned}$$

Revenons maintenant à la situation générique où nous avons deux points de rebroussement $x_1 < x_2$, en supposons que nous pouvons utiliser la solution WKB dans les zones classiquement autorisées, hormis les voisinages de x_1 et x_2 où la méthode précédente s'applique.

Pour évaluer la phase accumulée au cours d'une oscillation entre les points tournants, sommes alors amenés à préciser la borne inférieure des intégrales que nous avons omises jusqu'ici. Même si l'approximation WKB n'est pas valable dans les zones proches des points de rebroussement, ce qu'elle prédit au niveau de la phase s'applique jusqu'à eux, et le défaut qu'elle comporte est compensé par le déphasage de $\pi/2$ que nous venons de mettre en évidence.

Il en résulte que la variation de la phase Φ sur un aller-retour s'écrit

$$\Delta\Phi = \int_{x_1}^{x_2} k(x) dx + \frac{\pi}{2} + \int_{x_2}^{x_1} (-k(x)) dx + \frac{\pi}{2} = \oint k(x) dx + \pi ,$$

où les deux intégrales représentent le déphasage par propagation aller et retour, et terme π la somme des déphasages à la réflexion, successivement en x_2 puis en x_1 .

La condition d'existence d'un état stationnaire est alors simplement une condition d'interférence constrictive, qui requiert que :

$$\frac{\Delta\Phi}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \oint k(x) dx + \frac{1}{2} = m \in \mathbb{N}^* .$$

En multipliant cette équation par \hbar , on reconnaît dans le premier terme la variable d'action J définie par (AII.4) au § AII.3. ce qui donne la condition de quantification WKB (avec $n = m - 1$) :

$$J = \frac{1}{2\pi} \oint p(x) dx = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \quad \text{où } n \in \mathbb{N}.$$

Cette condition de quantification est très semblable à celle de la théorie de Bohr-Wilson-Sommerfeld, à la différence du $1/2$ qui traduit le déphasage additionnel. Elle s'applique étonnamment bien à l'*oscillateur harmonique*, pour lequel elle donne (par hasard !) le résultat exact.

Application à l'atome d'hydrogène Pour l'atome d'hydrogène (sans spin), la conservation du moment cinétique \mathbf{L} (ou plus exactement de sa projection M sur un axe et de son carré L^2) permet de séparer les équations de Schrödinger et de Hamilton-Jacobi écrites en coordonnées sphériques (r, θ, φ) en trois équations à une dimension¹⁹.

Le cas de J_φ est un cas particulier, qui est très simple mais sort du cadre qui précède. Dans la mesure où φ est cyclique, l'énergie ne dépend ni de φ ni de M , et les équations de Schrödinger et de Hamilton-Jacobi partielles sont simplement :

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + M^2 \Phi = 0 \quad \text{et} \quad (\partial S_\varphi / \partial \varphi)^2 = M^2$$

qui sont du type « potentiel constant », avec simplement des conditions aux limites périodiques au lieu de points de rebroussement, ce qui fait que le 1/2 de l'équation (Lv.18) n'a pas lieu d'être, et on a simplement $J_\varphi = M = m\hbar$ où $m \in \mathbb{Z}$.

Pour la coordonnée θ , on a les équations partielles²⁰ :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{M^2}{\sin^2 \theta} = L^2 \quad \text{et} \quad \left(\frac{dS_\theta}{d\theta} \right)^2 + \frac{M^2}{\sin^2 \theta} = L^2 ,$$

dans lequel $M^2 / \sin^2 \theta$ joue le rôle du potentiel et L^2 le rôle de l'énergie. En passant sur le calcul de J_θ dont l'intérêt est purement mathématique, il vient :

$$J_\theta = L - |M| = (n_\theta + \frac{1}{2})\hbar \quad \text{d'où} \quad L^2 = (n_\theta + |m| + \frac{1}{2})^2 \hbar^2 \quad \text{noté} \quad L^2 = (\ell + \frac{1}{2})^2 \hbar^2 , \quad (\text{Lv.18})$$

qui est très proche du résultat exact $L^2 = \ell(\ell + 1)\hbar^2$, puisque pour ℓ assez grand $(\ell + \frac{1}{2})^2 = \ell(\ell + 1) + \frac{1}{4} \approx \ell(\ell + 1)$.

Enfin les équations partielles radiales s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR) + \frac{L^2}{r^2} - \frac{K}{r} = E \quad \text{et} \quad \frac{1}{2m} \left(\frac{dS_r}{dr} \right)^2 + \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{K}{r} = E$$

dont la variable d'action, tout calcul fait, vérifie :

$$J_r = \sqrt{\frac{mK^2}{-2E}} - L = (n_r + \frac{1}{2})\hbar \implies E = -\frac{mK^2}{2(J_r + J_\theta + J_\varphi)} = -\frac{mK^2}{2\hbar^2(n_r + \ell + 1)}$$

qui est à nouveau le résultat exact, avec le « nombre quantique principal » $n = n_r + \ell + 1 \in \mathbb{N}^*$.

19. Compte tenu de l'expression de $\psi(\mathbf{r}) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, en termes de l'action, H-J se sépare en posant $S(r, \theta, \varphi) = S_r(r) + S_\theta(\theta) + S_\varphi(\varphi)$.

20. On peut aussi reformuler l'équation de Schrödinger avec la variable $u = \cos \theta$, qui donne

$$-\frac{d^2\Theta}{du^2} + \frac{M^2}{1-u^2} = L^2 .$$

Bibliographie

- C. ASLANGUL ; *Mécanique quantique : Tome 1, Fondements et premières applications* (De Boeck, Bruxelles) ; ISBN 978-2-8041-5509-4.
- B. CAGNAC, L. TCHANG-BRILLET, J.-C. PEBAY-PYROULA ; *Physique atomique - 1. Atomes et rayonnement : interactions électromagnétiques* ; 2^e édition (Dunod, Paris) ; ISBN 978-2-10-049228-2.
- C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU, F. LALOË ; *Mécanique quantique I* (Editions Hermann, Paris) ; ISBN 978-2-7056-6074-1.
- C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU, F. LALOË ; *Mécanique quantique II* (Editions Hermann, Paris) ; ISBN 978-2-7056-6121-2.
- R. FEYNMAN ; *Tome 3, Mécaniques quantique* ; LES COURS DE PHYSIQUE DE FEYNMAN (InterEditions, Paris) ; ISBN 978-2-7296-0030-3.
- M. LE BELLAC ; *Physique quantique : Tome 1, Fondements* ; 3^e édition (EDP Sciences, Les Ulis, France) ; ISBN 978-2-7598-0803-8 ; préface de Laloë, Franck and Cohen-Tannoudji, Claude.
- A. MESSIAH ; *Mécanique quantique, tome 1* ; nouvelle édition (Dunod, Paris) ; ISBN 978-2-10-007361-0.