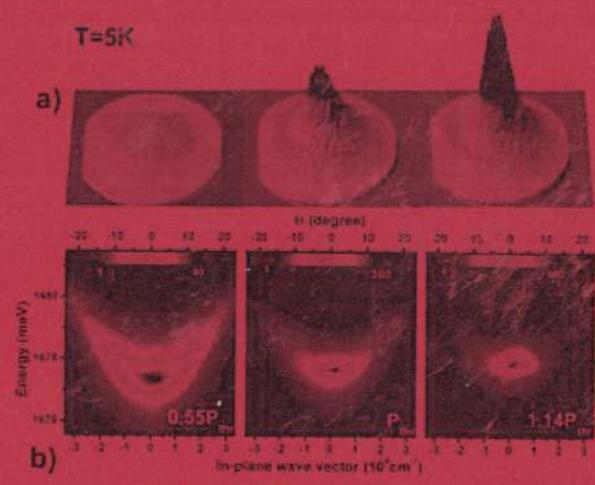


Introduction à la Mécanique Quantique



Première partie

Asmaa Abada
– 2017 - 2018 –

Table des matières

1	Naissance de la physique quantique	9
1.1	Introduction	9
1.2	Limites de la physique classique : motivations expérimentales	10
1.3	La genèse de la Mécanique Quantique	13
1.3.1	Le rayonnement du corps noir	13
1.3.2	L'effet photoélectrique	14
1.3.3	Spectre des atomes	15
1.3.4	Effet Compton	17
1.4	Dualité onde-corpuscule	18
1.5	Expériences concluantes sur le caractère ondulatoire des particules matérielles . .	19
1.5.1	Diffraction des électrons par un cristal	19
1.5.2	Interférences de particules matérielles dans un dispositif à deux fentes . .	20
1.6	Vers l'interprétation probabiliste de la mécanique quantique	21
1.7	Critère quantique et limite de validité de la physique classique	23
1.8	Résumé	23
2	Fonction d'onde et équation de Schrödinger	25
2.1	Introduction	25
2.2	Postulats de la mécanique ondulatoire	26
2.2.1	Premier principe : fonction d'onde et probabilité de présence	26
2.2.2	De la fonction d'onde à l'expérience	26
2.2.3	Principe de superposition	27
2.2.4	Équation d'évolution d'une onde plane	28
2.2.5	Le paquet d'ondes libres	29

2.3	Deuxième principe et Équation de Schrödinger	31
2.3.1	Inégalités de Heisenberg	32
3	Grandeurs physiques et observables	33
3.1	Introduction	33
3.2	Grandeurs physiques et observables	34
3.2.1	Opérateur hermitien	34
3.2.2	Troisième principe de la mécanique quantique	34
3.2.3	Observables utiles et principe de correspondance	35
3.3	Équation de Schrödinger stationnaire	36
3.3.1	Équations aux valeurs propres	37
3.4	Densité de courant de probabilité et franchissement de barrière de potentiel	38
3.4.1	Courant de probabilité	39
3.4.2	Franchissement de barrière, effet tunnel	39
3.5	Commutation des observables	41
3.6	Quatrième principe : état du système immédiatement après la mesure	42
3.7	Applications	44
3.7.1	Particule dans une boîte	44
3.7.2	Oscillateur harmonique	46
4	Mécanique Quantique dans le formalisme de Dirac	49
4.1	Introduction	49
4.2	Espaces de Hilbert et vecteurs d'états	50
4.2.1	Définition d'un espace de Hilbert	51
4.2.2	Définition de l'espace dual de \mathcal{E}_H	52
4.2.3	Dimension de l'espace de Hilbert	53
4.3	Lien entre vecteur d'état et fonction d'onde	54
4.3.1	Base des vecteurs positions et impulsions	54
4.3.2	Changement de base : matrice de passage	55
4.4	Opérateurs dans le formalisme de Dirac	58
4.4.1	Elément de matrice d'un opérateur	58
4.4.2	Valeur moyenne de $\hat{\theta}$ sur un état $ \psi\rangle$ normé	59

4.4.3 Cas d'un opérateur hermitien (observable)	59
5 Principes de la Mécanique Quantique dans le formalisme de Dirac	61
5.1 Premiers principes	61
5.2 Application du formalisme au cas d'un système à deux niveaux	63
5.3 Structure de l'espace de Hilbert et produit tensoriel	64
5.3.1 Définition	65
5.3.2 Propriétés	65
5.3.3 Opérateurs dans l'espace tensoriel	66
5.4 Évolution de la valeur moyenne d'une observable et Théorème d'Ehrenfest	67
5.4.1 Théorème	67
5.4.2 Conséquences du Théorème d'Ehrenfest	68
5.4.3 Lien avec la mécanique analytique	69
5.5 Représentation de Heisenberg	69
5.6 Ensemble complet d'observables qui commutent	70
5.6.1 Utilité	70
5.6.2 Théorèmes utiles	71
5.6.3 Résumé : E.C.O.C.	72
- Partie 1	
6 Formalisme de Dirac appliqué à l'oscillateur harmonique	75
6.1 Introduction	75
6.2 Opérateurs création et annihilation	76
6.3 Spectre du Hamiltonien	77
6.4 Construction des états propres du Hamiltonien	79
7 Symétries et invariances	83
7.1 Introduction	83
7.2 Groupe de Galilée	84
7.3 Comment se transforment les états et les opérateurs ?	85
7.4 Relations de commutation entre les générateurs	86
7.5 Application au cas d'une particule non relativiste	88
7.6 Lien entre générateurs et observables	90
7.6.1 Cas d'une particule libre sans degrés de liberté interne	90

7.6.2	Lien entre générateur et observable pour une particule avec spin	91
8	Le moment cinétique	93
8.1	Introduction	93
8.2	Observables et valeurs propres	94
8.2.1	Valeurs propres de \widehat{J}^2 et de \widehat{J}_z	95
8.3	Application au moment cinétique orbital	98
8.3.1	Fonctions propres de \widehat{L}^2 et \widehat{L}_z	99
9	Description des atomes - Atome d'hydrogène	103
9.1	Introduction	103
9.2	Mouvement relatif d'un système à deux corps	104
9.3	Particule de masse m dans un potentiel central quelconque	106
9.3.1	Base propre commune à $\{\widehat{H}_{\text{rel}}, \widehat{L}^2, \widehat{L}_z\}$	107
9.4	Atome d'hydrogène	110
9.4.1	Dégénérescence et spectroscopie	112
9.5	Atomes hydrogénoides et atomes monovalents	114
9.5.1	Spectre des atomes hydrogénoides	114
9.5.2	Atomes monovalents	115

La physique quantique est née en 1900 lorsque Max Planck¹, publie dans un article le résultat de ses recherches sur le rayonnement du corps noir. Il introduit dans cet article une “nouvelle constante fondamentale” de la physique “ h ” qu’on appelle aujourd’hui la “constante de Planck”.

Chapitre 1

Naissance de la physique quantique

Brève introduction

Les limites de la Physique Classique

Genèse de la Mécanique Quantique

Corps noir, Effet photoélectrique, Spectre des atomes, Effet Compton

Dualité onde-corpuscule

Expériences marquantes

Fonction d’onde et Interprétation probabiliste

Critère quantique et limite de validité de la mécanique classique

“Quiconque n'est pas choqué par la mécanique quantique ne la comprend pas.”

Niels Bohr

1.1 Introduction

La physique quantique est née en 1900 lorsque Max Planck¹, publie dans un article le résultat de ses recherches sur le rayonnement du corps noir. Il introduit dans cet article une “nouvelle constante fondamentale” de la physique “ h ” qu’on appelle aujourd’hui la “constante de Planck”.

L’introduction d’une nouvelle constante fondamentale en physique implique toujours un grand bouleversement et dans ce cas il s’agit tout simplement d’une révolution. La compréhension qu’on avait de la nature a été radicalement changée : de nombreux phénomènes physiques ont été réinterprétés, de nouveaux outils mathématiques ont été développés et plus important encore, des phénomènes physiques nouveaux ont été découverts (supraconductivité, la résonance magnétique nucléaire ...).

La théorie quantique fournit un cadre conceptuel général pour l’ensemble des théories physiques décrivant des phénomènes spécifiques : théorie de l’électromagnétisme, théorie des interactions faibles et fortes, ...

1. Max Planck (1858-1947), physicien allemand, a été le père de la théorie quantique (théorie des quanta), à l’approfondissement de laquelle il participa peu, laissant ce soin à Einstein. M. Planck ne reçut le Prix Nobel de Physique qu’en 1918 pour sa théorie des quanta.

En outre, la mécanique quantique consiste en la réalisation la plus simple de la théorie quantique. Comme on le verra plus tard, la théorie classique peut être vue comme une limite de la théorie quantique dans un grand nombre de situations physiques. Il ne faut cependant pas cantonner le rôle de la quantique au domaine microscopique et celui de la théorie classique au domaine macroscopique. La physique quantique se révèle aussi à l'échelle macroscopique. Par exemple, dans certains matériaux, à basse température la conduction électrique se fait sans résistance. C'est la supraconductivité dont l'origine physique est purement quantique. Il existe d'autres exemples comme la superfluidité (un liquide qui n'a plus de viscosité tel le ^3He , isotope de l'hélium ^4He) phénomène purement quantique.

Aujourd'hui de nombreux progrès technologiques reposent directement sur la mécanique quantique : les semi-conducteurs et les lasers sont les exemples les plus importants.

Depuis de nombreuses années, le champ des expériences quantiques a été considérablement élargi et la manipulation d'objets quantiques est à présent possible (création de condensats de Bose-Einstein - Prix Nobel 2001, E. Cornell et C. Wieman). De tels progrès expérimentaux suggèrent de nouvelles idées de progrès technologique comme l'idée de fabriquer des "ordinateurs quantiques" dont la puissance de calcul serait très supérieure aux ordinateurs usuels ainsi que l'idée de la cryptographie quantique dont les premières expériences s'avèrent prometteuses en laboratoire. Le succès de la mécanique quantique aujourd'hui est tel qu'elle ne peut plus être remise en question, même si son "interprétation" fait encore l'objet de débats.

1.2 Limites de la physique classique : motivations expérimentales

La mécanique classique avait régné en maître depuis sa fondation par Isaac **Newton**². Trois siècles de développements mathématiques en ont fait une théorie universelle. A la fin du 19ème siècle, cette théorie, établie à l'origine pour décrire la gravitation, s'est enrichie de l'apport de l'électromagnétisme (unification de l'électricité et du magnétisme par **Maxwell**³ en 1873). Cette physique (toujours valable), explique très bien le mouvement des planètes, des particules chargées en présence de champs électromagnétiques, le comportement des fluides ...

Au début du 20ème siècle (1905), **Einstein**⁴ a introduit la relativité restreinte qui tout en étant compatible avec l'électromagnétisme, changea notre conception de l'espace-temps et la formulation de la physique classique relativiste. En parallèle, la physique statistique était très bien avancée grâce aux apports de **Boltzmann**⁵. Notons au passage que grâce aux travaux de

2. Isaac Newton (1643-1727), père de la mécanique dite newtonienne, était avant tout un mathématicien et philosophe.

3. James C. Maxwell (1831-1879), écossais, physicien et mathématicien, célèbre pour son interprétation de la lumière comme un phénomène électromagnétique (grâce aux travaux de Faraday) : les champs électriques et magnétiques se propagent sous forme d'une onde à la vitesse de la lumière. Il a établi une description unifiée l'électricité et le magnétisme – les équations de Maxwell – .

4. Albert Einstein (1879-1955), physicien allemand puis suisse puis autrichien pour finir américain. Prix Nobel de Physique en 1921 pour avoir fourni (en 1905) l'explication de l'effet photoélectrique, il est le père de la théorie de la relativité restreinte (1905), et de la théorie de la relativité générale, laquelle décrit la gravitation (1915).

5. Ludwig Boltzmann (1844-1906), physicien autrichien. Père de la physique statistique et défenseur de l'existence des atomes. Longtemps discrédités, ses travaux sur ce sujet ont été remis à l'honneur par Planck (rayonnement du corps noir) et Einstein (effet photoélectrique).

Maxwell et à ceux de Boltzmann sur la mécanique statistique basée sur la mécanique classique, la thermodynamique (qui constituait la science de l'industrie du 19ème siècle – naissance des machines à vapeur, par exemple –), reposait sur des bases très solides.

Avec la découverte en 1897 de l'électron par **Thomson**⁶ qui établit que les rayons cathodiques – découverts en 1854 par Geisser et Plücker inventant ainsi la lampe à décharge – sont constitués de particules chargées négativement arrachées à la matière, **Lorentz**⁷ proposa une théorie complète pour décrire l'interaction de l'électron et des ondes électromagnétiques. La structure interne de la matière commence à être révélée avec la découverte de l'atome grâce à des expériences convaincantes telle celle du mouvement brownien. Par la suite l'existence des atomes et molécules devient une réalité.

Rutherford⁸ arrive même à donner une image interne de l'atome (1911) : en bombardant une feuille d'or par des particules alpha (particules chargées positivement issues de la radioactivité), il a observé que ces dernières suivaient pour la plupart des trajectoires rectilignes à l'exception de certaines qui étaient déviées, déduisant ainsi que l'atome est constitué d'un noyau positif très petit en volume et d'électrons tournant autour. Son modèle posait cependant un problème car dans leur mouvement, les électrons auraient dû perdre de l'énergie par rayonnement et s'écraseraient sur le noyau ; c'est **Bohr**⁹ qui, en s'inspirant en 1913 des idées de Planck, comprit que les électrons ne gravitent autour du noyaux que sur certaines orbites définies, impliquant que les échanges d'énergie correspondent à des sauts des électrons entre les orbites et sont par conséquent quantifiés. À cette époque, le progrès technologique et les développements relativement rapides des techniques expérimentales ont suscité la multiplication des expériences et à l'observation de nombreux phénomènes dont certains ne pouvaient trouver d'explication rationnelle dans le cadre de la théorie classique.

On peut résumer les échecs de la physique classique à la fin du 19ème à trois problèmes.

i) Le rayonnement du corps noir :

À la base il s'agit d'un problème thermodynamique : un objet dont on élève la température change de couleur. Par exemple, le métal vire du noir au rouge puis au blanc quand la température augmente. Un corps noir est l'approximation de ce qui se passe dans un four fermé et le problème du "rayonnement du corps noir" résidait dans l'impossibilité d'interpréter les résultats obtenus par la théorie. À l'époque¹⁰, la répartition de l'énergie électromagnétique dans un tel four en fonction de la longueur d'onde électromagnétique a été mesurée expérimentalement. Cepen-

6. Joseph J. Thomson (1856-1940), physicien anglais qui a prouvé l'existence de l'électron ainsi que des isotopes. Père de la spectrométrie de masse. Prix Nobel de Physique en 1906 (conductivité électrique des gaz).

7. Hendrik A. Lorentz (1853-1928), physicien néerlandais, Prix Nobel en 1902 partagé avec Zeeman. Il a participé au développement de l'électromagnétisme et travaillé sur la relativité restreinte et les transformations de Lorentz développées pour expliquer l'expérience de Michelson-Morley.

8. Ernest Rutherford (1871-1937). Père de la physique nucléaire (découverte des rayonnements α et β), il a reçu le Prix Nobel de Chimie en 1908 ("la radioactivité est accompagnée de désintégration d'éléments chimiques"). Il a mis en évidence le noyau atomique (chargé positivement et portant presque toute la masse de l'atome) invalidant le modèle de Thomson (son professeur) qui supposait les électrons à l'intérieur des noyaux.

9. Niels Bohr (1885-1962), physicien danois qui reçut en 1922 le Prix Nobel de Physique pour son apport au développement de la mécanique quantique.

10. L'expérience a été faite par Kirchhoff en 1859. Gustave Kirchhoff (1824-1887), physicien allemand, a conçu un émetteur thermique idéal rayonnant dans le vide afin de formuler une loi universelle du rayonnement. Il a également démontré l'existence de raies lumineuses permanentes dans le spectre solaire.

dant, la courbe obtenue ne correspondait pas à la courbe théorique reposant sur la statistique de Maxwell-Boltzmann. Pour résoudre cette difficulté, Planck a proposé en 1900 que l'énergie électromagnétique du rayonnement devait être quantifiée.

ii) L'effet photoélectrique :

Découvert en 1839 par Becquerel¹¹, compris et interprété beaucoup plus tard par Hertz en 1887, cet effet n'est rien d'autre que l'émission d'électrons par un métal soumis à une source de lumière. La physique classique prévoyait que la quantité d'électrons (et leur vitesse en sortant du métal) soit uniquement reliée à l'intensité de l'onde électromagnétique. Or, expérimentalement, ce qui fut observé était l'émission d'électrons seulement si la longueur d'onde de la source ne dépassait pas un certain plafond (dépendant de la nature du métal) et dans ce cas, l'émission d'électrons avait lieu quelle que soit l'intensité du rayonnement de la source, en contradiction avec la théorie classique. Une autre constatation était que le flux d'électrons émis était proportionnel à l'intensité de la source et que leur énergie cinétique variait linéairement avec sa fréquence. C'est Einstein qui proposa en 1905 une explication de cet effet en utilisant le concept de particule de lumière (qu'on appelle aujourd'hui "photon" et qu'on note γ), et celui du quantum d'énergie, initialement introduit par Planck pour expliquer le problème du corps noir.

iii) Le spectre atomique :

Durant le 18ème et 19ème de nombreux spectres de différentes sources lumineuses comme les étoiles (telles que soleil) ont été observés : les atomes (formulation trompeuse puisqu'à cette époque on ignorait leur existence) émettent et absorbent de la lumière, c'est-à-dire des ondes électromagnétiques, seulement pour certaines valeurs de longueur d'onde - les raies spectrales. Or, cet ensemble particulier de valeurs ne trouvait pas d'explication dans le cadre de la théorie classique. Balmer a établi une formule empirique pour exprimer les fameuses quatre raies du spectre visible de l'hydrogène identifiées par Angström en 1885. Cette formule associait les fréquences des raies spectrales de l'hydrogène à la différence entre deux quantités d'énergie. Inspiré par la formule de Balmer ainsi que par l'hypothèse de Planck, Niels Bohr a décrit en 1913 l'atome comme émettant ou absorbant des quantités d'énergie quantifiées

Remarque importante : Ces trois problèmes font simultanément appel à la matière (le four, le métal, l'atome) et à la lumière (ondes, source lumineuse, intensité) et c'est dans ce cadre expérimental d'interaction matière-lumière que la physique quantique s'est révélée pour la première fois.

Remarque : Un autre problème majeur de la physique classique était la radioactivité. A l'époque, on ne savait pas si ce problème relevait de la physique ou de la chimie¹². Ce phénomène n'a pas servi à la construction de la théorie quantique et n'a été expliqué que bien plus tard par Fermi¹³ en utilisant la physique quantique et la physique des particules.

11. Antoine C. Becquerel (1788-1878), physicien français qui proposa, le premier, l'idée de piles à courant constant. Notons que c'est son petit fils Henri Becquerel (1852-1908), qui a travaillé sur la radioactivité et qui a eu le Prix Nobel de Physique en 1903, partagé avec Pierre et Marie Curie.

12. Rutherford reçut d'ailleurs le Prix Nobel de Chimie pour la découverte des particules α (noyaux d'hélium).

13. Enrico Fermi (1901-1954), physicien italien, Prix Nobel en 1938 pour la démonstration de l'existence de nouveaux éléments radioactifs produits par le bombardement de neutrons.

1.3 La genèse de la Mécanique Quantique

Le problème du corps noir est le premier à avoir été expliqué (en partie) par Max Planck qui parvient à reproduire la courbe expérimentale grâce à l'introduction de la nouvelle constante h , très petite ($\sim 10^{-34}$ S.I.). Dans cette section nous allons brièvement voir comment la quantification a permis la résolution des problèmes énoncés ci-dessus et comment d'autres expériences ont confirmé cette théorie.

1.3.1 Le rayonnement du corps noir

Kirchhoff a montré expérimentalement en 1859 qu'à l'équilibre thermique, la puissance rayonnée par unité de fréquence par une surface totalement absorbante (noire, d'où l'expression "corps noir") décroît exponentiellement à haute fréquence, ce qui était en contradiction avec la prédition théorique classique (électrodynamique et physique statistique).

D'une part, l'électrodynamique prévoit que les modes des champs électromagnétiques dans le vide se comportent comme des oscillateurs harmoniques et que le nombre densité de ces modes pour un volume V du corps noir est donné par

$$dN = V \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu = V \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega, \quad (1.1)$$

où ν désigne la fréquence (ω la pulsation, $\omega = 2\pi\nu$) et c la vitesse de la lumière dans le vide.

D'autre part, la physique statistique prédit qu'en moyenne, la contribution de chaque oscillateur harmonique à l'énergie totale à l'équilibre thermique à température T , vaut $k_B T$ (k_B étant la constante de Boltzmann). Ces deux prédictions conduisent à la formule de Rayleigh-Jeans (19ème siècle) pour l'énergie moyenne totale par unité de volume, appelée aussi densité spectrale par unité de volume,

$$u = \frac{1}{V} \frac{dE}{d\nu} = \frac{1}{V} k_B T \frac{dN}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T, \quad (1.2)$$

qui diverge à haute fréquence ($\nu \rightarrow \infty$).

Or, les mesures de rayonnement du corps noir étaient reproduites par la loi phénoménologique suggérée par Planck (1900) :

$$u = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}, \quad (1.3)$$

où h est appelée aujourd'hui "constante de Planck"

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}. \quad (1.4)$$

On utilise souvent les fréquences angulaires (pulsation au lieu des fréquences elles-mêmes) : $\omega = 2\pi\nu$, dans ce cas $h\nu = \hbar\omega$ et par abus, on appelle aussi constante de Planck, le rapport

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054 \times 10^{-34} \text{ J.s}. \quad (1.5)$$

À très basses fréquences telles que $h\nu \ll k_B T$, le dénominateur de l'équation Eq. (1.3) se développe au premier ordre comme $e^{h\nu/k_B T} - 1 \sim h\nu/k_B T$ et la loi de Planck (Eq. (1.3)), se superpose à celle de Rayleigh-Jeans, Eq. (1.2), comme le montre la figure 1.1.

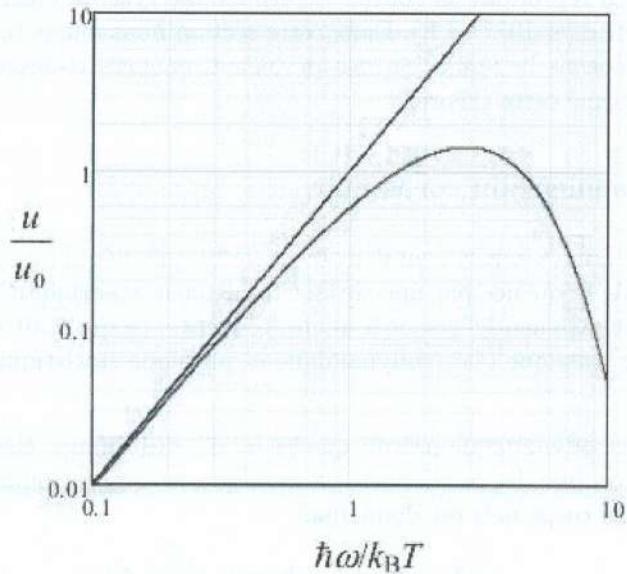


FIGURE 1.1 – Loi de Planck pour la densité spectrale du corps noir en unité réduite avec $u_0 = \frac{8\pi k_B T}{h^2 c^3}$.

1.3.2 L'effet photoélectrique

Découvert en 1887 grâce aux expériences de Hertz, cet effet a été expliqué par Einstein dans la première de ses fameuses publications parues en 1905¹⁴. Einstein a lié la fréquence seuil à partir de laquelle les e^- sont arrachés au fait que la lumière était constituée de certaines particules (aujourd'hui appelées photons) ayant une énergie

$$E = h \nu = \hbar \omega , \quad (1.6)$$

où h est la même constante définie par Planck, Eq. (1.4). Ces grains d'énergie appelés "quanta"¹⁵ sont dotés d'impulsion

$$P = \hbar k , \quad |k| = \frac{2\pi}{\lambda} , \quad (1.7)$$

$\lambda(k)$ étant la longueur (vecteur d'onde) de l'onde électromagnétique à laquelle le métal est exposé. Cette hypothèse sera prouvée beaucoup plus tard par les expériences de Compton (1923) (que l'on va étudier dans la Section 1.3.4). En effet, avec cette hypothèse, l'énergie du photon incident à la surface du métal se partage en énergie fixe W (énergie de liaison de l'électron

14. Einstein n'a reçu son Prix Nobel qu'en 1922 pour ce travail sur l'effet photoélectrique et non pas pour sa théorie de la relativité.

15. Le mot "quantique" lui-même vient de cette hypothèse.

déterminée par la nature du métal) et en énergie résiduelle qui est transmise à l'électron arraché sous forme d'énergie cinétique $mv^2/2$, m étant la masse de l'électron, voir figure 1.2.

Ainsi la fréquence seuil observée par Hertz trouve une explication rationnelle

$$h \nu_{\text{seuil}} = W . \quad (1.8)$$

Un électron n'est éjecté du métal que s'il reçoit assez d'énergie, d'où la fréquence seuil ν_{seuil} . Quant à l'intensité de l'onde elle-même, elle est liée à la quantité de photons : même avec un seul photon (faible intensité) avec la bonne fréquence, il est possible d'éjecter un électron.

Remarque : Planck a supposé dans sa formule empirique que les interactions de la matière avec le rayonnement se font par quanta d'énergie alors qu'Einstein va plus loin dans sa formulation, proposant que la lumière elle-même est constituée de quanta d'énergie !

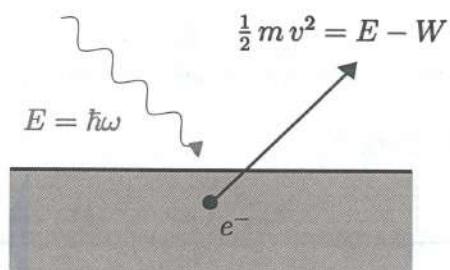


FIGURE 1.2 – Illustration de la fréquence de seuil de l'effet photoélectrique.

1.3.3 Spectre des atomes

Le modèle “planétaire” de Rutherford ne pouvait pas expliquer le spectre discret de radiation des gaz atomiques excités. Avant même l'idée de la quantification, Balmer a décrit le spectre par une formule empirique. Dans le cas de l'hydrogène, toutes les pulsations de radiation ν sont identifiées avec 2 entiers naturels n et n' :

$$\omega_{n,n'} = \omega_0 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right), \text{ où } n, n' \in \mathbb{N}^*, \quad (1.9)$$

avec $\omega_0 \simeq 2.07 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$.

a. Modèle de Bohr

La série de Balmer et en particulier la fréquence constante w_0 ont trouvé une explication dans la théorie de Bohr (1913) dans laquelle $w_{n,n'}$ correspond à la fréquence d'un quantum d'énergie (photon) obéissant à la formule d'Einstein, Eq. (1.6), et cette énergie $\hbar\omega_{n,n'}$ n'est rien

d'autre que la différence entre deux niveaux (discrets) d'énergie de l'atome, voir figure 1.3. On a donc

$$E_{n,n'} = \hbar \omega_{n,n'} = E_{n'} - E_n > 0 . \quad (1.10)$$

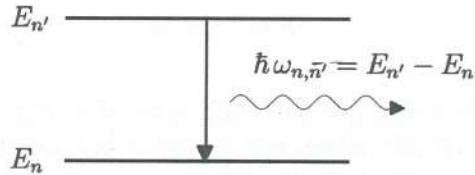


FIGURE 1.3 – Transition entre deux états quantifiés d'énergie correspondant à une radiation électromagnétique.

Bohr a montré qu'à des corrections relativistes près¹⁶ l'expression d'un niveau d'énergie est donnée par :

$$E_n = -\frac{R_y}{2n^2} < 0 , \quad (1.11)$$

R_y étant la constante de Rydberg¹⁷

$$R_y = 2\hbar\omega_0 = \frac{m_e}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \simeq 27.21 \text{ eV} , \quad (1.12)$$

où $e \sim 1.602 \times 10^{-19}$ C et $m_e \sim 0.914 \times 10^{-30}$ kg représentent la charge électronique et la masse au repos de l'électron. De plus, Bohr a noté que le moment orbital de l'électron en mouvement sur une orbite de rayon r autour du noyau (supposé au repos) est aussi quantifié¹⁸ :

$$L \equiv m_e v r = n \hbar . \quad (1.13)$$

Pour l'atome d'hydrogène et dans le cas $n = 1$, on a affaire à l'orbite la plus proche du noyau dont on peut calculer le rayon, appelé rayon de Bohr a_0

$$a_0 \equiv \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \simeq 0.5 \times 10^{-10} \text{ m.} \quad (1.14)$$

La valeur de a_0 donne ainsi une échelle de longueurs pour les phénomènes atomiques, moléculaires, de matière condensée et même de la physique quantique.

16. Ces corrections relativistes ainsi que l'effet du spin seront étudiés dans le chapitre consacré à l'atome d'hydrogène, deuxième partie du polycopié.

17. Johannes Rydberg (1854-1919), physicien suédois, célèbre pour avoir établi la formule (de Rydberg) prédisant les longueurs d'onde électromagnétique émise par les changements de niveau d'énergie dans un atome.

18. Il suffit d'appliquer la mécanique classique, $m_e \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$, et identifier l'énergie totale à l'équation (1.11) : $E = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{R_y}{2n^2}$.

b. Expérience de Franck et Hertz

En 1914, Franck et Hertz¹⁹ qui travaillaient sur les énergies d'ionisation des atomes ont confirmé le modèle de Bohr, peu de temps après sa formulation. Dans leur expérience, les électrons étaient accélérés à des énergies de quelques électron-volts dans un tube à vide contenant du mercure gazeux. Ils ont observé que tant que l'énergie des électrons était inférieure à 4.9 eV, la collision était élastique et que les électrons incidents sur les atomes de mercure avaient la même vitesse après le choc. Avec une énergie supérieure à 4.9 eV, il se produisait un choc inélastique puisque les e^- perdaient une bonne partie de leur énergie. Ils ont observé aussi dans ce dernier cas que les atomes de mercure émettaient un rayonnement ultraviolet ($\lambda \sim 253.7 \times 10^{-9}$ m) qui correspondait parfaitement à une des raies du mercure pour laquelle $h\nu = E = 4.9$ eV et qui avait été observée par ailleurs en spectroscopie !

Bohr y trouva ainsi la preuve irréfutable²⁰ de son modèle.

1.3.4 Effet Compton

L'hypothèse d'Einstein sur la compositon en photons de la lumière a été vérifiée expérimentalement en 1924 par l'effet **Compton**²¹ dans lequel le photon interagit directement avec un seul électron. Cet effet correspond au changement de fréquence des rayons X diffusant sur des électrons libres, voir figure 1.4.

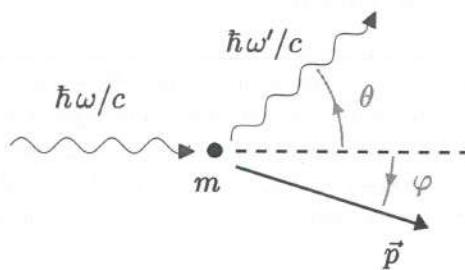


FIGURE 1.4 – Effet Compton.

Ce phénomène est expliqué en affectant le photon d'une impulsion

$$\vec{P}_\gamma = \hbar \vec{k} = \frac{\hbar \omega}{c} \vec{n}, \quad (1.15)$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde de module $\frac{\omega}{c}$ et dont la direction est celle de la propagation de l'onde \vec{n} . L'impulsion \vec{P}_e de l'électron est liée à son énergie à travers la relation relativiste :

$$E^2 = P_e^2 c^2 + m^2 c^4. \quad (1.16)$$

19. Il s'agit du neveu de H. R. Hertz qui a découvert l'effet photoélectrique en 1887.

20. L'objection émise contre le modèle de Bohr était de considérer que les orbites atomiques n'apparaissaient comme quantifiées qu'à cause de la quantification de la lumière par des photons ($E = h\nu$) ; or l'expérience de Franck et Hertz pour laquelle ces derniers reçurent le Prix Nobel de Physique en 1925, n'utilisait que des électrons et des atomes de mercure, sans avoir recours à la présence de photons !

21. Karl Compton (1892-1962), physicien américain, a partagé le Prix Nobel en 1927 avec Charles Wilson pour la découverte de l'effet Compton, ce qui a permis de valider la dualité onde-corpuscule de la lumière.

L'énergie du photon est donnée par l'Eq. (1.6) et la conservation de l'énergie impulsion pour le système électron-photon conduit, de la même manière que dans le choc élastique de deux boules (corpuscules), au système de trois équations suivant :

$$\begin{cases} h\nu + mc^2 = h\nu' + \sqrt{P_e^2 c^2 + m^2 c^4} \\ \frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \theta + P_e \cos \varphi \\ 0 = \frac{h\nu'}{c} \sin \theta - P_e \sin \varphi \end{cases} \quad (1.17)$$

dont la solution est

$$\frac{1}{h\nu'} = \frac{1}{h\nu} + \frac{1}{mc^2}(1 - \cos \theta), \quad (1.18)$$

ou de manière équivalente en fonction des longueurs d'onde

$$\lambda' = \lambda + \frac{h}{mc}(1 - \cos \theta), \quad (1.19)$$

en total accord avec l'observation. On appelle $\frac{h}{mc}$ la longueur d'onde Compton.

1.4 Dualité onde-corpuscule

Après cette série de travaux, l'idée admise dès 1905 est que selon les situations expérimentales, la lumière peut être considérée comme une onde régie par les équations de Maxwell ou comme un jet de photons dont le comportement est celui de particules matérielles ultra relativistes. En 1923, **Louis de Broglie**²² a proposé l'idée²³ d'étendre la notion de dualité onde-lumière découverte par Einstein à toutes les particules matérielles (comme les électrons, les protons, les atomes, ...):

“à toute particule de masse m et de vitesse v est associée une onde” de longueur d'onde

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}. \quad (1.20)$$

Cette théorie ondulatoire de la matière, soutenue par Einstein et confirmée expérimentalement (expérience de Davisson et Germer, voir Section 1.5) a été généralisée en 1926 par **Schrödinger**²⁴ qui formula l'équation d'évolution de cette onde de matière (associée à l'état d'une particule). Contrairement aux ondes habituelles (électromagnétiques, acoustiques, ...), l'amplitude de cette onde est complexe²⁵ donc non observable. Dans le cas des ondes à la surface d'un liquide, l'amplitude de l'onde correspond à une observable réelle (hauteur). Il a fallu un certain temps

22. Louis de Broglie (1892-1987), physicien et mathématicien français, a reçu le Prix Nobel de Physique en 1929 pour la “découverte de la nature ondulatoire des électrons”.

23. En radioactivité, considérée comme de la chimie à l'époque, on parlait déjà de “rayon bêta” alors qu'il s'agissait de l'émission d'un électron dans la désintégration bêta des noyaux.

24. Erwin Schrödinger (1887-1961), physicien autrichien. Il publia en 1926 son article sur ce qui devint par la suite l'équation de Schrödinger dans les “Annales de Physique”. Pour cette formulation, il a reçu, en commun avec P. Dirac, le Prix Nobel de Physique en 1933.

25. L'amplitude de l'onde est complexe au sens mathématique, c'est à dire qu'elle n'est pas réellement observable.

avant de donner un sens à cette onde mais aussitôt l'équation de Schrödinger résolue, on a pu reconstruire tout le spectre observé de l'atome d'hydrogène.

En écrivant l'équation d'évolution de la fonction d'onde associée à l'état d'une particule, Schrödinger a ouvert le développement du formalisme théorique de la mécanique quantique. Cette équation d'onde qui tient compte à la fois de la quantification et de l'énergie non relativiste a été appelée ensuite équation de Schrödinger. Nous allons étudier cette équation dans le Chapitre 2.

Par la suite, la mécanique quantique a connu peu de progrès théoriques mis à part le pas franchi en 1928 par **Dirac**²⁶ qui a établi la formulation relativiste de l'équation de Schrödinger ; cette formulation est le point de départ de la théorie quantique des champs qui aboutira, par exemple, au Modèle Standard de la Physique des Particules dans les années 70, largement vérifié aujourd'hui grâce aux accélérateurs.

Au final, il a fallu attendre quelques années après la découverte de la mécanique quantique pour avoir un cadre mathématique clair de la physique quantique, ceci grâce aux contributions de Heisenberg, Dirac, Pauli, Born, von Neumann, ...

1.5 Expériences concluantes sur le caractère ondulatoire des particules matérielles

1.5.1 Diffraction des électrons par un cristal

Alors que la diffusion Compton mettait en évidence l'aspect corpusculaire de la lumière, cette expérience montre que les électrons ont un aspect ondulatoire. Enthousiasmés par la conjoncture "onde de matière" de de Broglie, **Davisson** et **Germer**, et indépendamment **G. Thomson**²⁷, ont réussi à observer la diffraction d'électrons par un cristal (voir figure 1.5) en 1927. Ils ont observé des taches discrètes correspondant à des faisceaux diffractés bien définis et la figure de diffraction ainsi obtenue est semblable à celle qu'on obtiendrait avec des faisceaux lumineux.

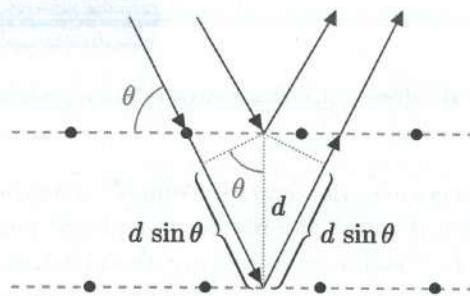


FIGURE 1.5 – Diffraction d'électrons par un cristal.

26. Paul Dirac (1902-1984), physicien et mathématicien britannique, a été un des théoriciens fondateurs de la mécanique quantique. Il partagea avec Schrödinger le Prix Nobel de Physique en 1933 pour la nouvelle formulation de la théorie atomique.

27. G. Thomson (1892-1975), physicien anglais, Prix Nobel de Physique en 1937, partagé avec C. Davisson, pour leur découverte de la diffraction des électrons par les cristaux.

En effet, ils ont montré expérimentalement²⁸ que la dépendance angulaire de l'intensité des électrons réfléchis augmente avec l'angle d'incidence du faisceau et satisfait la relation :

$$2d \sin \theta = n\lambda , \quad (1.21)$$

où n est un nombre entier, $\lambda = 2\pi \frac{\hbar}{p} = \frac{\hbar}{p}$ est la longueur d'onde de de Broglie, p étant l'impulsion de l'électron et d la distance entre deux plans cristallins.

Comme on le voit sur la figure 1.5, cette relation n'est rien d'autre que la condition de Bragg (diffraction de rayons X par un cristal, 1912) : la différence de chemin optique de deux ondes réfléchies par deux plans cristallins consécutifs, $2d \sin \theta$, doit être un multiple de λ .

Il est à signaler que la diffraction des électrons est une technique d'analyse très précise pour la recherche fondamentale²⁹ et également industrielle, ce qui a permis d'aboutir à des avancées technologiques très importantes (citons par exemple l'étude de l'agencement des atomes à la surface d'un matériau pour l'étude des problèmes de corrosion).

1.5.2 Interférences de particules matérielles dans un dispositif à deux fentes

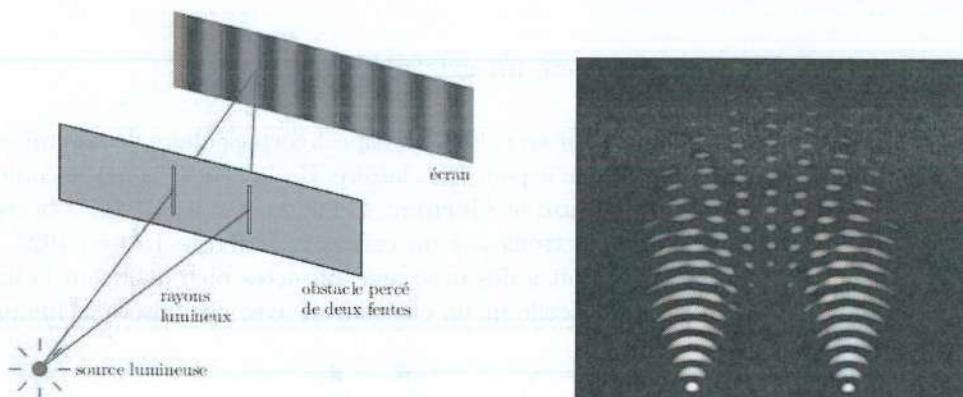


FIGURE 1.6 – L'expérience d'interférence des fentes d'Young réalisée avec des ondes lumière.

L'expérience d'interférences avec des fentes d'Young³⁰ consiste à l'origine à envoyer une onde électromagnétique de longeur d'onde λ donnée sur une plaque percée de deux fentes distante de a , voir figure 1.6 (gauche). Le résultat est une figure d'interférence observable sur un écran placé derrière la plaque à une distance d de celle-ci et laquelle est constituée de franges régulières avec une distance $\lambda d / a$ entre deux franges consécutives.

28. L'expérience de Davisson et Germer consistait à envoyer un faisceau d'électrons monokinétiques, obtenu en chauffant des électrons, sur un cristal de Nickel.

29. On utilise aussi la diffraction par neutrons comme technique d'analyse – étant neutres, ces derniers traversent le nuage électronique et vont diffuser sur les noyaux – et des figures de diffraction semblables sont ainsi obtenues.

30. Thomas Young (1773-1829) était un physicien, médecin et égyptologue britanique. Il réalisa en 1801 l'expérience des fentes (de Young) en optique, dans laquelle il mit en évidence le phénomène d'interférences lumineuses et l'interpréta.

La dualité onde-corpuscule à été également mise en évidence avec une grande variété d'objets quantiques tels que les neutrons, atomes, molécules et électrons³¹. En procédant de la même manière mais en envoyant cette fois des particules de matière comme des électrons à la place des photons, voir figure 1.7 (gauche), on observe que la distribution des impacts d'atomes sur la plaque présente également des franges d'interférence (figure 1.7 (droite)) semblables à celles obtenues avec des photons. La frange claire (obscur) correspond à un flux intense (faible) de particules et donc beaucoup (peu) d'impacts. L'interfrange qu'on mesure aisément correspond à celle obtenue avec des photons $\lambda d/a$, où cette fois la longueur d'onde λ est celle de de Broglie $\lambda = h/p$.

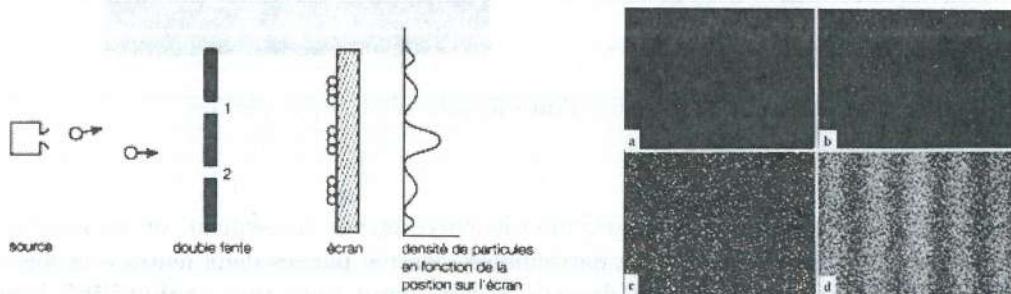


FIGURE 1.7 – L'expérience d'interférence des fentes d'Young réalisée avec la matière.

En allant plus loin dans la démonstration expérimentale, on réussit à présent à envoyer les particules (des photons ou des particules matérielles) l'une après l'autre à travers les fentes d'Young. À chaque envoi on observe un impact sur le détecteur (un point lumineux dans le cas d'un photon). Si on envoie de nombreuses particules et qu'on accumule les impacts, alors une figure d'interférence apparaît au fur et à mesure sur l'écran (voir figure 1.8³²).

1.6 Vers l'interprétation probabiliste de la mécanique quantique

En plus de la confirmation de la dualité onde-corpuscule, la physique qu'on extrait de ces expériences de diffraction et d'interférométrie est plus subtile. Ces expériences mettent en évidence **l'aspect probabiliste** de la mécanique quantique. Chaque particule étant détectée par son impact très précis sur la plaque indique bien la nature particulière (ponctuelle), cependant, ce point d'impact **ne peut pas être prédit de manière certaine**, comme l'indiquent les expériences répétées dans les mêmes conditions. L'expérience des fentes d'Young montre un phénomène ondulatoire et probabiliste à la fois. En considérant un impact sur la plaque, on

31. Ces expériences sont nettement plus difficiles et n'ont été réalisées que beaucoup plus tard : la première pour des électrons en 1961 (Jönsson) puis 1989 (Tonomura avec des électrons envoyés un par un); 1983 pour l'interférométrie neutrons; 1991 pour des atomes (*Phys. Rev. Lett.*, 66 : 2689-2693 et 2693-2696 (1991)). Tout récemment on a réussi à faire des expériences de diffraction et d'interférence avec des états macroscopique tels des condensats de paires de Cooper de taille $\sim 10^{-3}$ cm, à contraster avec la taille des neutrons (~ 1 fm = 10^{-13} cm), voir *Nature*, 406, 43 (2006).

32. Figure prise de la thèse de V. Jacques, 2007, ENS Cachan ; les images correspondent respectivement à l'accumulation de 10, 100, 500 et 2000 clichés, chaque cliché étant associé à un temps d'ouverture de 1 seconde de la caméra CDD. Le biprisme (FB) assurant la division de l'onde est analogue au dispositif des deux fentes d'Young.

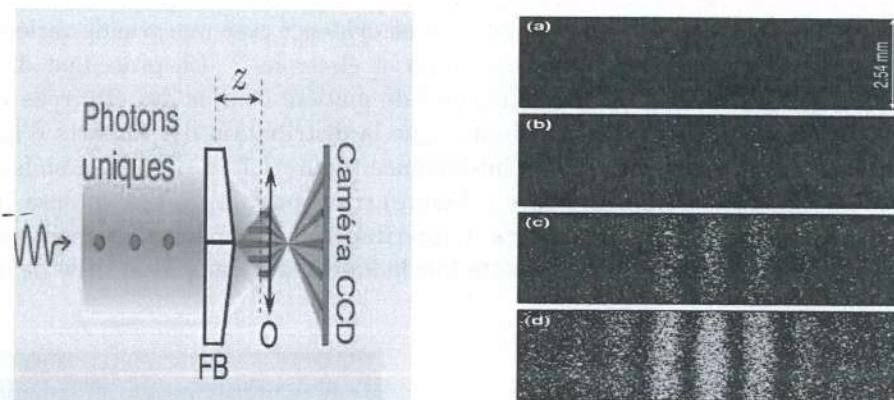


FIGURE 1.8 – Franges d'interférence photon par photon.

ne peut pas dire par quelle fente la particule est entrée et par conséquent, on ne peut pas reconstruire sa trajectoire. En réalité, la particule est “entrée par les deux fentes à la fois” : on détecte une particule en un point donné du détecteur avec une probabilité, laquelle est formée par la somme des carrés³³ des amplitudes de probabilité de passer par l'une des deux fentes. Autrement dit, l'état d'une particule capable d'expliquer les franges d'interférence est une superposition³⁴ des deux états : *entrée par la fente 1 et entrée par la fente 2*.

Un autre fait particulier consiste dans l'impossibilité de négliger l'influence de l'observateur sur le phénomène physique observé : si on décide de “suivre” les particules du faisceau dans l'expérience des fentes d'Young, pour savoir par laquelle des deux fentes elles sont passées, on n'observe plus de franges d'interférence. Ceci veut certainement dire qu'en essayant d'identifier les particules, on a perturbé l'état du système et du coup perdu les interférences. On dira plus tard que la mesure perturbe l'état en mécanique quantique. On ne peut avoir à la fois connaissance du trajet de la particule et interférence. Une autre façon de voir les choses serait de dire qu'en mécanique quantique, la trajectoire au sens classique n'est pas définie.

Remarque sur le probabilisme et le déterminisme :

Dans le déterminisme, on peut prédire de manière exacte l'état d'un système connaissant son état initial et les lois physiques qui le gouvernent. Ainsi, le déterminisme consiste à penser que la particule utilisée dans l'expérience des fentes d'Young est passée par l'une des deux fentes et cela sans observation réelle de ce passage. Avec l'interprétation probabiliste, la particule n'est observée que si on détecte effectivement (détecteur placé près d'une fente) son passage. L'expérience des fentes d'Young nous indique que la particule est une onde (franges d'interférence) et devient particule lorsqu'on la détecte (par son impact). Comme on l'a vu dans l'introduction et dans l'effet photoélectrique, nombreux des travaux d'Einstein sont à la base du développement de la

33. L'interprétation probabiliste de l'expérience des fentes d'Young correspond à un principe que l'on va développer dans le Chapitre 2 : le principe de superposition. Ce principe est l'une des caractéristiques essentielles de la mécanique quantique, à la source de la majorité des problèmes de compréhension et d'interprétation des phénomènes physiques.

34. Il s'agit de superposition de deux états dans le sens où on fera une somme (au sens vectoriel) de deux vecteurs d'état, comme on le verra dans le Chapitre 4.

1.7. CRITÈRE QUANTIQUE ET LIMITÉ DE VALIDITÉ DE LA PHYSIQUE CLASSIQUE

mécanique quantique, cependant, Einstein n'a pas accepté l'interprétation probabiliste³⁵ et donc le non-déterminisme. De nombreux débats à ce sujet ont eu lieu, à la frontière parfois entre la physique et la philosophie.

Ces débats ont persisté jusqu'en 1964 quand J. Bell proposa une expérience où les deux opinions conduisent à des résultats clairement différents. Techniquement difficile à réaliser, il y a eu de nombreuses tentatives mais non concluantes jusqu'à celle réalisée par A. Aspect³⁶ en 1982 qui a tranché le débat en faveur de l'interprétation probabiliste. L'expérience de Bell a été renouvelée en 1997 au CERN sur des distances kilométriques confirmant ainsi les résultats d'Alain Aspect.

1.7 Critère quantique et limite de validité de la physique classique

En partant de l'énergie d'un photon $E = h\nu$, une simple analyse dimensionnelle permet de constater que la dimension de la constante de Planck est celle d'une action

$$[h] = [\text{Énergie} \times \text{Temps}] = [\text{action}] . \quad (1.22)$$

À ce titre et en se rappelant sa valeur très petite, Eq. (1.4), la constante de Planck sert de critère pour délimiter le domaine de validité de la physique classique. En effet, les actions mises en jeu dans les divers problèmes de mécanique classique sont très grandes comparées à h . Au contraire, si dans un problème, une action devient suffisamment petite pour être comparable en valeur à h , on doit alors prendre en compte les effets quantiques. Donc, la première des choses importantes à faire lors du traitement d'un problème physique est de construire des quantités ayant la dimension d'une action en combinant de différentes façons possibles les paramètres caractérisant le problème, puis de les comparer en grandeur à la valeur de h . Comme déjà mentionné dans l'introduction, ce critère n'implique pas que la séparation entre la mécanique quantique et classique coincide avec celle qui sépare les phénomène microscopique et macroscopique. Encore une fois, la mécanique quantique peut intervenir dans des situations à l'échelle macroscopique.

1.8 Résumé

Pour traiter ce caractère à la fois probabiliste et ondulatoire, l'équation de Schrödinger s'inspire de la mécanique ondulatoire en utilisant des fonctions d'onde dont l'amplitude est complexe. Avant de l'aborder, il est utile de résumer et d'avoir en tête les idées abordées dans ce chapitre introductif.

— L'aspect ondulatoire de la matière et l'aspect corpusculaire de la lumière,

35. Lors d'un congrès en 1927, Einstein prononça sa célèbre phrase : "Dieu ne joue pas aux dés" et Bohr répondit : "Qui êtes-vous Albert Einstein pour dire à Dieu ce qu'il doit faire ?".

36. Alain Aspect, physicien français qui travaille au laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique d'Orsay a reçu la médaille d'or du CNRS en 2005. Son expérience réalisée entre 1980 et 1982, est la première à apporter une réponse expérimentale définitive au paradoxe posé par les déterministes A. Einstein, B. Podolsky et N. Rosen (paradoxe EPR) et à disqualifier les théories à variables cachées locales.

- les phénomènes quantiques sont décrits par des amplitudes de probabilités : le résultat d'une expérience peut être prédit statistiquement pour un grand nombre d'événements et de manière probabiliste pour un seul événement,
- une mesure affecte l'état quantique d'un système quantique en général, et,
- certaines grandeurs physiques semblent présenter un spectre discret de valeurs.

Chapitre 2

Fonction d'onde et équation de Schrödinger

Brève introduction

Les postulats de la mécanique ondulatoire

1er principe : fonction d'onde, interprétation probabiliste et lien avec l'expérience

2ème principe : principe de superposition

Évolution d'une particule libre, paquet d'ondes libres

Équation de Schrödinger

Inégalités de Heisenberg

"Aussi longtemps que les lois des mathématiques se réfèrent à la réalité, elles ne sont pas sûres ; et aussi longtemps qu'elles sont certaines, elles ne sont pas liées à la réalité. "

Albert Einstein

2.1 Introduction

Le fait que la mécanique quantique ne soit pas déterministe¹, la connaissance d'un état physique d'un système permet seulement de prédire les probabilités des différents résultats possibles pour une mesure donnée effectuée sur ce système. Si on reproduit plusieurs fois la même mesure sur des systèmes préparés dans des conditions identiques, on construira une image de la fonction de probabilité des valeurs obtenues pour la quantité mesurée. Ce fait est directement lié à la nature ondulatoire des particules de matière. Schrödinger a formulé l'équation d'onde qui décrit le comportement ondulatoire d'une particule, soit libre, soit soumise à un potentiel dérivant d'un champ de forces. Dans ce chapitre nous allons aborder la mécanique quantique par la mécanique ondulatoire en commençant par définir la fonction d'onde qui décrit l'état quantique d'une particule et établir au fur et à mesure les postulats et principes de la mécanique quantique, ainsi que leurs conséquences physiques.

1. Déterminisme : la physique classique est déterministe dans le sens qu'il est possible de prédire de manière exacte l'état d'un système à tout instant connaissant son état initial et les lois physiques qui le gouvernent ; dans ce cas, on peut prédire le résultat d'une mesure donnée sur ce système de manière exacte et aussi précise qu'on le souhaite.

2.2 Postulats de la mécanique ondulatoire

La mécanique ondulatoire se base sur un ensemble d'axiomes (appelés “principes”) dont on appréciera l’élégance mais qui ne trouvent leur véritable justification que dans l'accord entre leurs conséquences physiques et les expériences.

2.2.1 Premier principe : fonction d'onde et probabilité de présence

En mécanique quantique, l'état quantique d'un système est caractérisé par une fonction d'onde définie à tout instant t et en chaque position de l'espace \vec{r} , qu'on notera $\psi(\vec{r}, t)$. Cette fonction d'onde, qui rend compte du phénomène d'interférences, est en général une fonction à valeurs complexes. La densité de probabilité de présence d'une particule de masse m dans un volume d'espace accessible V est donnée par le carré de la norme de la fonction d'onde, de sorte que la probabilité de trouver la particule dans un élément de volume d^3r de l'espace autour de \vec{r} à l'instant t soit donnée par

$$dP = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r , \quad (2.1)$$

et de ce fait la fonction d'onde, qui représente l'amplitude de probabilité de trouver la particule positionnée en \vec{r} à l'instant t , doit être de **carré sommable et normalisée** de sorte que

$$\int_V |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = 1 . \quad (2.2)$$

La fonction d'onde a pour rôle de décrire de manière complète l'état quantique de la particule. Deux fonctions d'onde différentes décrivent forcément deux états quantiques différents. Il ne s'agira du même état quantique que si les fonctions d'onde sont égales en amplitude – c'est à dire qu'elles ne diffèrent que par une phase globale –.

Premier principe : La définition de la fonction d'onde en tant qu'**amplitude de probabilité de présence**, Eq. (2.1), constitue le **premier principe** de la mécanique quantique.

2.2.2 De la fonction d'onde à l'expérience

La probabilité d^3P de trouver la particule dans un volume infinitésimal d^3r définit la densité de probabilité de présence, c'est donc une loi de distribution. En utilisant les outils statistiques, on peut calculer la valeur moyenne de toute quantité dépendant de \vec{r} et estimer l'écart quadratique moyen (erreur) par rapport à cette moyenne.

Pour mesurer² une grandeur on utilise un appareil³ ayant une précision connue. On peut donc mesurer n'importe quelle grandeur physique A pour laquelle un appareil dédié a été conçu, et

2. On mesure une quantité “observable”, c'est à dire que le résultat obtenu doit être réel, même si la fonction d'onde est complexe.

3. Un appareil de mesure est un objet macroscopique dont la fonction (ou le rôle) ne fait pas appel à la mécanique quantique.

qu'on symbolisera par la suite par un **opérateur linéaire**⁴ noté \hat{A} .

En réalité, comme on le verra dans le Chapitre 3, à chaque observable correspond un opérateur linéaire \hat{A} qui agit dans l'espace des états – l'espace des fonction d'ondes ici – tel que la valeur moyenne des résultats de sa mesure sur l'état du système décrit par la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ soit donnée par :

$$\langle \hat{A} \rangle = \int_V \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \psi(\vec{r}, t) d^3 r . \quad (2.3)$$

- La notation $\langle \dots \rangle$ signifie la moyenne sur les résultats d'un grand nombre d'expériences de mesures similaires.

Exemple : Si on décide de mesurer la position de la particule à l'instant t , on trouvera la valeur \vec{r} . Si on prépare dans le même état quantique, décrit par la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$, N systèmes identiques indépendants à une particule et si on effectue la mesure de la position (avec le même appareil de mesure), les résultats ne seront pas identiques. Ils seront distribués selon la loi de probabilité Eq. (??) et le résultat moyen de la mesure de la position sera

$$\langle \vec{r} \rangle = \int_V \psi^*(\vec{r}, t) \vec{r} \psi(\vec{r}, t) d^3 r = \int_V \vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3 r , \quad (2.4)$$

où V représente le volume accessible. L'écart de ces différents résultats par rapport à cette valeur moyenne caractérise leur dispersion et est donné par (l'écart quadratique moyen) :

$$\sqrt{\langle \vec{r}^2 \rangle - \langle \vec{r} \rangle^2} , \quad (2.5)$$

où $\langle \vec{r} \rangle$ est la valeur moyenne de la position et

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = \int_V \vec{r}^2 |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3 r . \quad (2.6)$$

2.2.3 Principe de superposition

Dans le Chapitre 1, nous avons étudié les expériences des fentes d'Young avec des particules qui ont permis de valider l'hypothèse de de Broglie. Comme les particules considérées dans ces expériences sont monokinétiques, nous allons utiliser des ondes monochromatiques $\psi(\vec{r}, t)$ pour décrire l'état quantique d'une particule. Soit donc une onde plane⁵ monochromatique

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 \exp \left(i \vec{k} \cdot \vec{r} - i \omega t \right) , \quad (2.7)$$

où ψ_0 est une amplitude constante et où le vecteur d'onde \vec{k} est lié à l'impulsion \vec{p} de la particule à travers la longueur d'onde de de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{p} , \text{ et } \vec{p} = \hbar \vec{k} , \quad (2.8)$$

4. Il s'agit d'une application de l'espace des fonctions d'onde dans lui-même.

5. Au delà de l'écran de l'expérience, ces ondes seront cylindriques dans le cas des expériences avec fentes et sphériques dans le cas de trous.

p étant le module de l'impulsion ($p = ||\vec{p}||$). Dans le cas non relativiste, la pulsation ω est liée à l'énergie (cinétique puisqu'on a supposé que la particule est libre) à travers la relation (dite de dispersion)

$$E = \frac{p^2}{2m} = \hbar \omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (2.9)$$

m étant la masse de la particule, ce qui permet d'écrire la fonction d'onde en terme d'énergie et d'impulsion de la particule

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 \exp i (\vec{p} \cdot \vec{r} - E t) / \hbar, \quad E = \frac{p^2}{2m}. \quad (2.10)$$

- ▶ Une analyse dimensionnelle simple nous rappelle que les dimensions de $\vec{p} \cdot \vec{r}$ et de $E t$ sont celles d'une action.
- ▶ L'expérience des fentes d'Young nous indique aussi qu'à tout point de l'écran correspondant à un impact, l'état de la particule est une superposition de deux états : "passée par la fente 1" et "passée par la fente 2". En réalité, il s'agit d'une combinaison linéaire de ces deux états, mais comme on suppose que les fentes sont parfaitement identiques, les coefficients qui multiplient ces états sont égaux.

Principe de superposition : "Toute combinaison linéaire de fonctions d'onde est une fonction d'onde pouvant décrire l'état physique d'une particule".

- ▶ On reconnaît là un des axiomes définissant un espace vectoriel des états : Si $\psi_1(\vec{r}, t)$ et $\psi_2(\vec{r}, t)$ sont deux ondes planes normalisées et a et b deux constantes complexes quelconques, alors la combinaison linéaire

$$\psi(\vec{r}, t) = a \psi_1(\vec{r}, t) + b \psi_2(\vec{r}, t), \quad (2.11)$$

est aussi une fonction d'onde ($\forall a$ et b), qu'on doit normaliser (toujours afin de garder l'interprétation probabiliste) :

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}} \psi_1(\vec{r}, t) + \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}} \psi_2(\vec{r}, t). \quad (2.12)$$

2.2.4 Équation d'évolution d'une onde plane

Pour établir l'équation d'évolution de la fonction d'onde, Eq. (2.10), il suffit d'exploiter la relation de dispersion, Eq. (2.9), pour établir le lien entre la dérivée partielle par rapport au temps de la fonction d'onde $\frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$ et son Laplacien $\Delta \psi(\vec{r}, t)$:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) = E \psi_0 \exp i (\vec{p} \cdot \vec{r} - E t) / \hbar. \quad (2.13)$$

Principe d'évolution d'une particule libre :

L'état quantique d'une particule qui ne subit aucune force est décrit par une fonction d'onde qui obéit à l'équation d'évolution :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t). \quad (2.14)$$

- Il s'agit de l'équation de Schrödinger dans le cas où le potentiel est nul. Étant donné son caractère linéaire, elle vérifie bien le principe de superposition.
- Dans le cas d'un problème à une dimension, l'équation (2.14) s'écrit simplement

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2}. \quad (2.15)$$

- L'équation (2.14) est linéaire et homogène. Elle est du premier ordre en temps, ce qui est une condition nécessaire pour que l'état de la particule, connu à un instant donné t_0 , détermine son état ultérieur (ou antérieur) (le nombre de conditions initiales requises étant égal à l'ordre de l'équation).
- Afin que $\psi(\vec{r}, t)$ soit interprétée comme une amplitude de probabilité de présence, elle doit être de carré sommable, voir Eq. (2.2). Il se pose donc un problème car l'onde monochromatique de l'Eq. (2.7) ne l'est pas. Il faudrait la superposer à d'autres ondes planes (superposition linéaire) de sorte que l'état physique soit décrit par un paquet d'onde, qui serait normalisable.

2.2.5 Le paquet d'ondes libres

Comme on vient de voir, il est nécessaire que la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ soit une superposition linéaire d'ondes monochromatiques du type de celle de l'Eq. (2.7), avec des coefficients éventuellement complexes. Pour une particule libre non relativiste ($E = \frac{p^2}{2m}$), ceci donnerait :

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int \phi(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - E t)/\hbar} d^3 p, \quad (2.16)$$

où les coefficients $\phi(\vec{p})$ sont des fonctions complexes arbitraires mais qui assurent la normalisation de la fonction d'onde, i.e., $\int_V |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3 r = 1$.

- La fonction d'onde donnée par l'Eq. (2.16) obéit à l'équation de Schrödinger, Eq. (2.14), ce qui est attendu puisque l'équation d'évolution est linéaire et homogène.
- En réalité, l'équation Eq. (2.16) ne fait qu'exprimer une transformée de Fourier de la fonction d'onde : $\phi(\vec{p}) e^{-iE t/\hbar}$ est la transformée de Fourier de $\psi(\vec{r}, t)$.

Rappel :

- $\phi(\vec{p})$ est la **transformée de Fourier** d'une fonction $\psi(\vec{r})$ si

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int \phi(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r})/\hbar} d^3 p . \quad (2.17)$$

- La **transformée de Fourier inverse** est donnée par

$$\phi(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int \psi(\vec{r}) e^{-i(\vec{p} \cdot \vec{r})/\hbar} d^3 r . \quad (2.18)$$

- Théorème de **Parseval-Plancherel** : si $\psi_{1,2}$ a pour transformée de Fourier $\phi_{1,2}$ alors

$$\int \psi_1^*(\vec{r}) \psi_2(\vec{r}) d^3 r = \int \phi_1^*(\vec{p}) \phi_2(\vec{p}) d^3 p . \quad (2.19)$$

Conséquences :

1. L'égalité de Parseval-Plancherel implique que si $\psi_1 = \psi_2$ (c'est à dire $\phi_1 = \phi_2$), alors :

$$\int |\psi(\vec{r})|^2 d^3 r = \int |\phi(\vec{p})|^2 d^3 p . \quad (2.20)$$

La construction du paquet d'onde consiste donc à choisir des fonctions $\phi(\vec{p})$ de **carré sommable** afin que $\psi(\vec{r}, t)$ le soit aussi.

2. **Inégalité de Heisenberg** : si $\psi(\vec{r}, t)$ est une fonction d'onde normalisée, alors les valeurs moyennes d'une des composantes de l'impulsion p_i ($\forall i$) et de la position r_j ($\forall j$) s'écrivent comme suit

$$\langle p_i \rangle = \int p_i |\phi(\vec{p})|^2 d^3 p , \quad (2.21)$$

$$\langle r_j \rangle = \int r_j |\psi(\vec{r})|^2 d^3 r . \quad (2.22)$$

On peut montrer⁶ que les variances associées, définies par

$$(\Delta p_i)^2 \equiv \langle p_i^2 \rangle - \langle p_i \rangle^2, \quad (\Delta r_i)^2 \equiv \langle r_i^2 \rangle - \langle r_i \rangle^2, \quad (2.23)$$

vérifient

$$\Delta r_i \Delta p_i \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \forall i = x, y, z. \quad (2.24)$$

3. Plus $|\phi(\vec{p})|^2$ sera concentrée autour d'une valeur p_0 , plus la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ sera étalée, voir figure 2.1.

6. On le fera de manière concrète au fur et à mesure qu'on traitera des problèmes avec des potentiels connus.

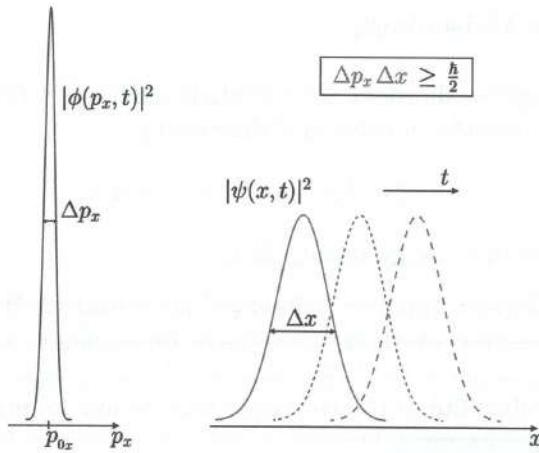


FIGURE 2.1 – Cas d'une particule soumise à un potentiel à une dimension ($\vec{r} = x\vec{e}_x$). La distribution dans l'espace des impulsions $|\phi(p_x, t)|^2$ est centrée en p_{0x} et présente une largeur Δp_x . Plus Δp_x est petit, plus la transformée de Fourier inverse $\psi(x, t)$ de $\phi(p_x, t)$ est étalée, de sorte que $\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$. La distribution $|\psi(x, t)|^2$ se propage le long de l'axe Ox avec la vitesse de groupe p_{0x}/m .

2.3 Deuxième principe et Équation de Schrödinger

Dans le cas plus général où la particule est soumise à un potentiel $V(\vec{r})$, l'évolution dans le temps de la fonction d'onde représentant son état quantique est régie par l'équation de Schrödinger.

Deuxième principe :

L'état quantique d'une particule soumise à un potentiel $V(\vec{r})$ est décrit par une fonction d'onde qui obéit à l'équation d'évolution de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t). \quad (2.25)$$

- ▶ Cette équation n'est justifiée que par ses conséquences. Elle donne les résultats en parfait accord avec l'expérience, dans le cas non relativiste.
- ▶ Elle reste linéaire et homogène comme dans le cas libre : dans le cas où le potentiel $V(\vec{r})$ ne dépend pas du temps, si l'état est connu à un instant t_0 , il sera connu à n'importe quel autre instant t .
- Si l'état quantique est **stationnaire**, correspondant à l'énergie E , l'équation (2.25) s'écrit comme $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r})\right) \psi(\vec{r}, t) = E \psi(\vec{r}, t)$; le terme $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$ correspond à l'énergie cinétique et on appellera l'opérateur $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r})$ le **Hamiltonien du système**. On note qu'il correspond à la somme de l'opérateur énergie potentielle et de l'opérateur énergie cinétique.

2.3.1 Inégalités de Heisenberg

Au fur et à mesure qu'on abordera des potentiels différents $V(\vec{r})$, nous allons vérifier, pour des systèmes faiblement excités, la relation d'Heisenberg

$$\Delta r_i \Delta p_i \simeq \alpha \hbar, \quad \forall i = x, y, z, \quad (2.26)$$

où α est un facteur de l'ordre (de grandeur) de 1.

- ▶ Les relations (2.26) sont appelées “relations d’incertitude de Heisenberg”, qui ne seront saturées que si le potentiel est de type oscillateur harmonique ($V(x) \propto m\omega^2 x^2/2$, dans le cas à une dimension). Dans ce cas, la fonction d’onde est une gaussienne, $\psi_0 \exp -\gamma (\vec{r} - \vec{r}_0)^2$, (la densité de probabilité se présente donc comme une loi normale) et le facteur α (voir Eq. (2.26)) vaut exactement 1/2.
- ▶ Cas particulier : une onde plane obéit aussi aux inégalités de Heisenberg – comme $\Delta p_i = 0$ (la probabilité $|\exp i(\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar)| = 1, \forall \vec{r}$), alors $\Delta r_i = \infty$, ce qui est normal étant donné que la particule est complètement délocalisée dans l'espace.
- ▶ Les inégalités de Heisenberg sont des propriétés intrinsèques de la description quantique et ne constituent en aucun cas des “incertitudes” liées à la mesure. Elles impliquent simplement qu’une particule ne peut pas être localisée en \vec{r} et simultanément avoir une impulsion fixée avec une précision meilleure que $\hbar/2$. C'est pour cela qu'on appelle parfois ces inégalités les “relations d’indétermination”.
- ▶ Les inégalités de Heisenberg sont aussi appelées abusivement “principe d’incertitude”, terme qui est faux, puisque ces inégalités sont une conséquence du formalisme et non un principe ajouté.
- ▶ Comme application, nous étudierons des cas typiques de système à une particule libre en présence de barrière de potentiel, une particule dans un puits de potentiel carré, dans une boîte, dans un potentiel harmonique et dans un potentiel central pour l’étude de l’électron de l’atome d’hydrogène.

“... mais dans la réalité, les choses sont telles qu’elles sont et doivent être. Il n’existe pas d’autres façons de faire que celles qui sont faites. Cela est tout ce que je sais à ce sujet. Je ne sais pas pourquoi les choses sont faites comme ça, mais je sais qu’elles sont faites comme ça.”
Albert Einstein, 1954

Chapitre 3

Grandeurs physiques et observables

Introduction

Grandeur Physiques et Observables

Équation de Schrödinger Stationnaire

Densité de Courant de Probabilité et Franchissement de Barrière de Potentiel

Applications : Particule dans une boîte, Oscillateur harmonique

“From the quantum mechanical perspective, to measure the position of an electron is not to find out where it is but to cause it to be somewhere.”

Louisa Gilder, *The Age of Entanglement*.

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons aborder le concept de “mesure” pour un système à une particule décrite par la mécanique ondulatoire (Chapitre 2). Nous allons introduire quelques principes et des concepts qui seront généralisés dans le Chapitre 4, dans un cadre plus général avec le formalisme de l'espace de Hilbert des états physiques.

- Dans le chapitre précédent, nous avons vu que l'équation de Schrödinger détermine complètement l'état $\psi(\vec{r}, t)$ à tout instant pourvu que l'état initial à t_0 , $\psi(\vec{r}, t_0)$, soit connu ; cependant une mesure d'une grandeur est aléatoire à cause de l'aspect probabiliste.
- Nous allons voir qu'il existe un ensemble de valeurs possibles pour la mesure d'une grandeur A et que chaque valeur peut être le résultat de la mesure avec une certaine probabilité.
- Le résultat complet de la mesure expérimentale de la grandeur A sur un système préparé dans l'état $\psi(\vec{r}, t)$ est donné par l'ensemble des valeurs possibles a et les probabilités associées $P(a)$. L'ensemble des valeurs peut être continu (comme c'est le cas par exemple pour la mesure de la position ou de l'impulsion d'une particule) et dans ce cas on a une densité de probabilité $P(a)$, ou discret (a_i) (par exemple dans le cas où on mesure les valeurs possibles de l'énergie pour un électron en mouvement autour du noyau d'un atome) et dans ce cas on a affaire à une distribution discrète de probabilités $P(a_i)$.
- On a observé expérimentalement que les valeurs a_i ne dépendent pas de la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ dans laquelle est défini l'état quantique, mais seulement de la nature du système : par

exemple, la masse de la particule, les forces qu'elle subit (potentiel), sa charge électrique ... La fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ quant à elle, détermine la probabilité (ou densité de probabilité dans le cas d'un spectre continu).

Exemple : La mesure de l'énergie de liaison de l'électron de l'atome d'hydrogène donnera une des valeurs du spectre (il s'agit ici d'ensemble discret de valeurs possibles) $\left\{-\frac{E_I}{1}, -\frac{E_I}{4}, \dots\right\}$, E_I l'énergie d'ionisation ($E_I = 13.6$ GeV pour l'hydrogène) dépendant de la nature de la particule – l'électron dans ce cas (sa masse, sa charge) – et du potentiel électrique coulombien du noyau.

- On a également observé que si la mesure d'une grandeur a donné l'une des valeurs a_i et que si on répète exactement la même mesure, **immédiatement après**, on trouve la **même valeur a_i** , avec **une probabilité 1**.

► L'état du système qui a donné la valeur a_i lors de la première mesure a été modifié par cette mesure en un état $\psi_i(\vec{r}, t) \neq \psi(\vec{r}, t)$ tel que la mesure immédiatement après donne a_i avec certitude ($P_i = 1$).

Ce phénomène est appelé “réduction du paquet d'onde”.

3.2 Grandeurs physiques et observables

Dans le Chapitre 2, on a abordé deux opérateurs qui symbolisent les appareils de mesure de l'impulsion et de la position et avec lesquels on a calculé des valeurs moyennes. Il s'agissait d'opérateurs linéaires pour lesquels les résultats des mesures sont toujours réels.

3.2.1 Opérateur hermitien

Définition : Un opérateur hermitien est un opérateur tel que sa valeur moyenne calculée sur un état physique est toujours réelle.

- Cet opérateur est aussi appelé **observable**.
- Lorsqu'on abordera le formalisme de l'espace de Hilbert des vecteurs états, on parlera d'opérateur **auto-adjoint**, $A^+ = A = (A^t)^* = (A^*)^t$.

3.2.2 Troisième principe de la mécanique quantique

Troisième principe : “À chaque grandeur physique A est associé un opérateur linéaire hermitien \hat{A} agissant dans l'espace des fonctions d'onde.”

- Si le système est préparé dans l'état physique décrit par la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ alors

la moyenne de la mesure à l'instant t de la grandeur A est donnée par

$$\langle \hat{A} \rangle_t = \int \psi^*(\vec{r}, t) [\hat{A}\psi(\vec{r}, t)] d^3r . \quad (3.1)$$

- Pour que le résultat de la mesure, Eq. (3.1), soit réel, il est nécessaire que
 - i) \hat{A} soit un opérateur linéaire, c'est à dire une application de l'espace des fonctions d'onde dans lui-même :

$$\hat{A} : \psi(\vec{r}, t) \longrightarrow \hat{A}\psi(\vec{r}, t)$$

- ii) \forall les fonctions d'onde $\psi_{1,2}$, on a

$$\int [\hat{A}\psi_1]^* \psi_2 d^3r = \int \psi_2^* [A\psi_1] d^3r,$$

afin de garantir que $\langle A \rangle_t$, Eq. (3.1), est bien réelle lorsque $\psi_1 = \psi_2$.

- L'écart (ou la dispersion) des résultats par rapport à la valeur moyenne $\langle A \rangle_t$ est déterminé au moyen de la valeur moyenne de \hat{A}^2 .
- Il est à remarquer que si \hat{A} est une observable, toute fonction de \hat{A} l'est également et de ce fait, \hat{A}^2 est aussi une observable et la dispersion est donnée par la racine carrée de :

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}^2 \rangle_t - \langle \hat{A} \rangle_t^2 &= \int \psi^*(\vec{r}, t) [\hat{A}^2\psi(\vec{r}, t)] d^3r \\ &\quad - \left(\int \psi^*(\vec{r}, t) [\hat{A}\psi(\vec{r}, t)] d^3r \right)^2 . \end{aligned} \quad (3.2)$$

3.2.3 Observables utiles et principe de correspondance

Dans le chapitre précédent, nous avons trouvé que l'action de l'opérateur impulsion \vec{p} sur la fonction d'onde revient à calculer son gradient, i.e., $\frac{\partial}{\partial x} \psi(\vec{r}, t) = i \frac{p_x}{\hbar} \psi(\vec{r}, t)$, c'est ce qui nous a d'ailleurs permis d'écrire l'équation de Schrödinger pour une particule libre. Il s'ensuit que l'opérateur impulsion \vec{p} est simplement :

$$\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}, \quad (3.3)$$

de sorte que

$$\langle \hat{\vec{p}} \rangle_t = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) \right) . \quad (3.4)$$

De même pour la position dont l'opérateur joue sur la fonction d'onde un rôle multiplicatif :

$$\langle \hat{\vec{r}} \rangle_t = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) (\vec{r} \psi(\vec{r}, t)) . \quad (3.5)$$

Principe de correspondance : "Le principe de correspondance établi que le comportement quantique d'un système peut se réduire à un comportement classique quand l'action mise en œuvre dans ce système est très grande devant la constante de Planck \hbar ".

- ▶ Pour chacune des observables, on doit donc avoir un opérateur ayant la même fonction (ou rôle) que celle donnée par la mécanique classique.
- ▶ Les valeurs propres des opérateurs observables sont donc par construction (grâce au principe de correspondance) toujours réelles.
- ▶ On peut tout de suite appliquer ce principe¹ aux grandeurs usuelles pour décrire un système à une particule (en utilisant une base cartésienne) :

Quantité physique	Observable	Opération
• position sur un axe x, y, z	$\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$	multiplication
• impulsion sur un axe \vec{p}	$\hat{p}_{x,y,z} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial_{x,y,z}}$	dérivation
• énergie cinétique $\frac{p^2}{2m}$	$\leftrightarrow \frac{(-i\hbar)^2}{2m} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$	Laplacien
• potentiel $V(\vec{r})$	$\hat{V}(\vec{r})$	multiplication
• moment cinétique $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$	$\hat{\vec{L}} = \vec{r} \wedge \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$	

- ▶ Notons que le temps n'est qu'un paramètre et pas une observable dans le cas non relativiste.

Définition : on appelle **Hamiltonien** \hat{H} , l'observable ou opérateur linéaire hermitien ayant pour correspondant classique l'énergie totale du système. Dans le cas d'un système à une particule de masse m dans un potentiel $\hat{V}(\vec{r})$, le Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{V}(\vec{r}) + \frac{\hat{p}^2}{2m}. \quad (3.7)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit donc :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t). \quad (3.8)$$

On remarque ainsi que l'observable énergie régit l'évolution du système quantique décrit par la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$.

3.3 Equation de Schrödinger stationnaire

Dans le cas d'un système **isolé**, le Hamiltonien ne dépend pas **explicitement** du temps. Un exemple d'un tel Hamiltonien est celui de la particule libre ($\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$). Dans ce cas on

1. Le principe de correspondance a été introduit par N. Bohr en 1923.

peut trouver des solutions à variables séparées pour la fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger (Eq. (3.8)) :

$$\psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}) f(t). \quad (3.9)$$

- En reportant Eq. (3.9) dans l'équation de Schrödinger (3.8) et en utilisant le fait que le Hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps t , on a

$$\hat{H}\phi(\vec{r}) f(t) = f(t) \hat{H} \phi(\vec{r}) = i\hbar \left(\frac{d}{dt} f(t) \right) \phi(\vec{r}). \quad (3.10)$$

On cherche une solution non nulle : $f(t) \neq 0$ et $\psi(\vec{r}) \neq 0$ (car $\psi(\vec{r}, t) = 0$ est une solution triviale) ; ceci donne

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{d}{dt} f(t) = \frac{\hat{H}\phi(\vec{r})}{\phi(\vec{r})}. \quad (3.11)$$

- Le membre de droite de l'équation (3.11) ne dépend pas du temps t et dépend uniquement de \vec{r} alors que le membre de gauche dépend uniquement de t (et pas de \vec{r}). On réconcilie ce fait en supposant que les deux membres de cette équation sont égaux à une constante, qu'on appellera E et qui en réalité correspond à l'énergie du système. Il en résulte que

$$i\hbar \frac{df(t)}{dt} = Ef(t), \quad (3.12)$$

$$\hat{H} \phi(\vec{r}) = E \phi(\vec{r}). \quad (3.13)$$

L'équation Eq. (3.13) constitue l'**équation de Schrödinger stationnaire**. En intégrant Eq. (3.12), on obtient :

$$f(t) = \alpha \exp -\frac{iEt}{\hbar}, \quad (3.14)$$

où α est en général une constante complexe.

- Finalement, la fonction d'onde stationnaire est donnée (en absorbant la constante α dans la fonction $\phi(\vec{r})$) par :

$$\psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}) \exp -\frac{iEt}{\hbar}. \quad (3.15)$$

3.3.1 Equations aux valeurs propres

L'équation (3.13) est l'équation aux valeurs propres du Hamiltonien. Rappelons que le Hamiltonien est un **opérateur hermitien**. Par conséquent, ses valeurs propres sont **réelles** et ses fonctions propres sont des solutions particulières de l'équation de Schrödinger stationnaire pour des énergies réelles définies E , qui ne changent pas au cours du temps (dans ce sens, la fonction d'onde est à variables séparées $f(t)\phi(\vec{r})$). Contrairement à la fonction $f(t)$, la fonction propre de l'équation de Schrödinger stationnaire $\hat{H}\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r})$ est la plus difficile à trouver, mis à part des cas particuliers simples, et la question qu'on se pose dès le départ est : existe-t-il une solution pour toute valeur de E ? Notons que les valeurs de l'énergie peuvent varier sur un intervalle continu (spectre continu), ou un ensemble discret (spectre discret) de valeurs, ou les deux à la fois.

En prenant comme solution de l'équation de Schrödinger Eq. (3.8) la fonction d'onde

$$\psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar}, \quad (3.16)$$

on se rend compte que :

- La probabilité de présence en un point \vec{r} , $|\psi(\vec{r}, t)|^2$, ne dépend pas du temps,

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\phi(\vec{r})|^2. \quad (3.17)$$

C'est aussi pour cela qu'on appelle l'état quantique décrit par Eq. (3.16) un "état stationnaire".

- En explicitant \hat{H} grâce au principe de correspondance et en se restreignant au cas où les valeurs de l'énergie appartiennent à un ensemble discret de valeurs, i.e., au cas d'un spectre discret, l'équation

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \phi_n + V(\vec{r})\phi_n = E_n \phi_n. \quad (3.18)$$

constitue l'équation aux valeurs propres de l'opérateur Hamiltonien.

- On appelle aussi Eq. (3.18) "équation de Schrödinger stationnaire" et ses solutions définissent l'ensemble $\{E_n, \phi_n(\vec{r})\}$ de valeurs propres et fonctions propres associées. Les valeurs E_n constituent les niveaux d'énergie accessibles au système et leur ensemble constitue le spectre d'énergie du Hamiltonien (ici discret pour simplifier).

- En suivant Eq. (3.16), chaque fonction

$$\phi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (3.19)$$

est solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps Eq. (3.8).

Comme l'équation de Schrödinger est linéaire et homogène, toute combinaison linéaire de toutes les solutions (3.19)

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n \phi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (3.20)$$

est aussi solution de l'équation de Schrödinger, Eq. (3.8), avec la condition initiale (à $t = t_0 = 0$)

$$\psi(\vec{r}, t = 0) = \sum_n a_n \phi_n(\vec{r}). \quad (3.21)$$

- L'évolution dans le temps de toute fonction d'onde pour un système isolé est donnée par les fonctions propres et énergies propres du Hamiltonien, obtenues en résolvant Eq. (3.18). Autrement dit, résoudre l'équation de Schrödinger pour un système isolé revient à résoudre l'équation aux valeurs propres de l'énergie et l'évolution dans le temps découle directement de l'Eq. (3.20).

3.4 Densité de courant de probabilité et franchissement de barrière de potentiel

De même qu'on a défini la densité de probabilité de présence, on peut définir un courant de probabilité et donc un flux de densité de probabilité et obtenir une équation de continuité comme en mécanique des fluides et en électromagnétisme.

3.4.1 Courant de probabilité

On commence par rappeler la définition de la densité de probabilité de présence de la particule en un point \vec{r} à chaque instant t :

$$\rho(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) \quad \text{telle que} \quad \int \rho(\vec{r}, t) d^3r = 1, \quad (3.22)$$

où $\psi(\vec{r}, t)$ est la fonction d'onde vérifiant l'équation de Schrödinger, Eq. (3.8).

► Si on calcule sa dérivée partielle par rapport au temps,

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*), \quad (3.23)$$

on peut vérifier aisément dans le cas où le potentiel n'est pas dissipatif et ne dépend que de \vec{r} , que $\frac{\partial \rho}{\partial t}(\vec{r}, t)$ s'identifie à (-) la divergence d'une densité de courant $\vec{J}(\vec{r}, t)$ défini comme suit :

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{2im} \left(\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^* \right), \quad (3.24)$$

de sorte que la densité de probabilité $\rho(\vec{r}, t)$ vérifie l'équation de continuité ou de conservation :

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) = 0. \quad (3.25)$$

Par analogie avec la mécanique des fluides, il s'agit ici d'un fluide de probabilité de présence.

► Dans le cas **stationnaire**, on peut vérifier à l'aide de la solution, Eq. (3.20), que $\rho(\vec{r}, t)$ ne dépend pas du temps, ce qui donne :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0. \quad (3.26)$$

► Pour un système dans un état stationnaire, le courant de probabilité est à flux conservatif.

3.4.2 Franchissement de barrière, effet tunnel

Afin de faciliter la discussion, nous allons nous concentrer sur des cas de mouvements à une dimension où le potentiel $V(x)$ varie soit lentement sur un intervalle (potentiel constant), soit très rapidement (discontinuité ou barrière de potentiel). En général, une barrière modélise une variation très rapide du potentiel autour d'une valeur x_0 donnée de la position de la particule étudiée. Si l'intervalle autour de x_0 sur lequel le potentiel évolue rapidement est très petit devant toutes les longueurs caractéristiques du système (en particulier la longueur d'onde de la particule dans le cas d'un système à une particule), on approxime le potentiel autour de x_0 par une barrière de potentiel en $x = x_0$.

► On peut montrer que dans le cas où le potentiel est continu, la fonction d'onde et sa dérivée sont continues (car l'équation de Schrödinger est du 2ème ordre en \vec{r} , homogène et linéaire).

- ▶ On peut aussi montrer qu'en général, si le potentiel présente des discontinuités finies, la fonction d'onde et sa dérivée sont continues (ceci est une conséquence directe de l'équation de Schrödinger). En d'autres termes, si le potentiel présente un saut en $x = x_0$ (barrière) et si la discontinuité est finie, la fonction d'onde $\phi(x)$ et sa dérivée $\phi'(x)$ sont continues, seule la dérivée seconde $\phi''(x)$ est discontinue en x_0 .
- ▶ Dans le cas où le potentiel présente une discontinuité infinie en $x = x_0$, seule la fonction d'onde est continue.
- ▶ En mécanique quantique, la probabilité que la particule traverse la barrière de potentiel est non nulle. Il s'agit de l'**effet tunnel** qui n'a pas d'analogie en mécanique classique. Il s'agit d'un effet quantique fondamental responsable de nombreux phénomènes physiques tels que la désintégration α des noyaux lourds, la fusion thermonucléaire, la fission nucléaire, les liaisons chimiques, ...
- ▶ Il existe de nombreuses applications phénoménologiques de cet effet et les plus spectaculaires sont :
 1. **La jonction Josephson**² : qui couple deux fonctions d'onde macroscopiques dans deux matériaux supraconducteurs séparés par une paroi fine et isolante - jonction supraconducteur-isolant-supraconducteur, voir figure 3.1. Bien que les paires de Cooper (paire d'électrons dans un état lié à basse température) ne puissent pas exister dans un isolant ou dans un métal non-supraconducteur, si la couche qui sépare les deux supraconducteurs est suffisamment fine (modélisée par une barrière de potentiel), les paires de Cooper peuvent traverser la barrière par effet tunnel.

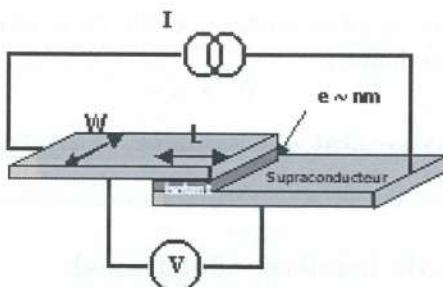


FIGURE 3.1 – Dispositif avec une jonction Josephson.

2. **Le microscope à effet tunnel**³ : il s'agit d'un microscope en champ proche qui utilise l'effet tunnel pour déterminer la morphologie et la densité d'états électroniques de surfaces conductrices (ou semi-conductrices) avec une résolution spatiale inférieure ou égale à la taille des atomes, voir figure 3.2a. Le principe se résume à placer une
2. Cet effet a été prédit par Brian David Josephson en 1962 dans le cadre de la théorie qui formule la supraconductivité (BCS – théorie formulée par Bardeen, Cooper et Schrieffer). Josephson a reçu avec Leo Esaki et Ivar Giaever le Prix Nobel de Physique en 1973.
3. Le microscope à effet tunnel a été inventé en 1981 par des chercheurs d'IBM, Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, qui reçurent pour cela le Prix Nobel de Physique en 1986. (Pour en savoir un peu plus, voir par exemple *La Recherche*, octobre 1986.)

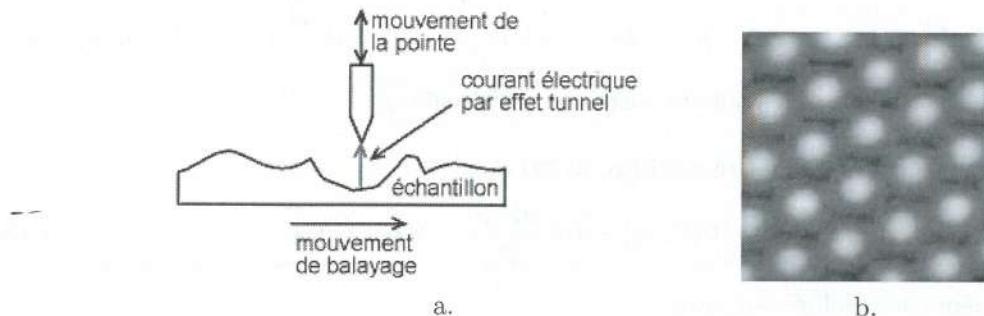


FIGURE 3.2 – Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope à effet tunnel (a). Atomes de silicium (en relief) à la surface d'un cristal de carbone de silicium (b).

pointe conductrice en face de la surface à étudier et à mesurer le courant résultant du passage d'électrons par effet tunnel entre la pointe et la surface. Ce courant décroît exponentiellement en fonction de la distance entre la pointe et la surface (puisque les fonctions d'onde y sont evanescantes), avec une distance caractéristique de quelques 10^{-10} m. Grâce à un balayage de la pointe au-dessus de la surface de l'échantillon et l'ajustement de la hauteur de la pointe de sorte à conserver une intensité du courant tunnel constante au moyen d'une boucle de rétroaction, on cartographie la surface avec une précision plus petite que la distance interatomique, comme on le voit sur la figure 3.2b.

3.5 Commutation des observables

Définition : le commutateur de deux opérateurs \widehat{O}_1 et \widehat{O}_2 est un opérateur défini par

$$[\widehat{O}_1, \widehat{O}_2] = \widehat{O}_1 \widehat{O}_2 - \widehat{O}_2 \widehat{O}_1. \quad (3.27)$$

Définition : deux observables \widehat{A} et \widehat{B} **commutent** si leur commutateur Eq. (3.27) s'annule

$$[\widehat{A}, \widehat{B}] = 0. \quad (3.28)$$

Autrement dit, deux observables commutent si “mesurer⁴ \widehat{A} ensuite \widehat{B} ” donnera le même état physique que l'état obtenu après l'opération “mesurer d'abord \widehat{B} ensuite \widehat{A} ”.

- Si deux opérateurs commutent, ils possèdent une base commune d'états propres caractérisés par le couple de valeurs propres $\{a_i, b_i\}$, $\{a_i\}$ et $\{b_i\}$ étant le spectre des valeurs propres de \widehat{A} et \widehat{B} , respectivement .
- On peut vérifier aisément que les observables⁵ \vec{r} et \vec{p} ne commutent pas :

$$[r_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij} \mathbb{1} \quad (3.29)$$

4. La mesure est utilisée dans le sens des valeurs moyennes sur un état défini par une fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$.
5. On allègera parfois la notation en supprimant le symbole “ $\widehat{}$ ” des opérateurs.

$$\left([r_i, p_j] \psi(\vec{r}) = r_i p_j \psi(\vec{r}) - p_j r_i \psi(\vec{r}) = -i\hbar r_i \frac{\partial}{\partial r_j} \psi(\vec{r}) + i\hbar \frac{\partial}{\partial r_j} (r_i \psi(\vec{r})) = i\hbar \delta_{ij} \psi(\vec{r}) \right).$$

L'équation (3.29) reflète aussi l'inégalité de Heisenberg.

- On peut aussi montrer, grâce à l'Eq. (3.29) que

$$[V(\vec{r}), p_j] = i \hbar \frac{\partial V(\vec{r})}{\partial r_j}, \quad \forall j = 1, 2, 3. \quad (3.30)$$

- De même, les égalités suivantes⁶ :

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C], \quad [AB, C] = A[B, C] + B[A, C], \quad (3.31)$$

permettent de monter que

$$[\vec{p}^2, r_i] = -2i \hbar p_i, \quad \forall i = 1, 2, 3, \quad (3.32)$$

de sorte que dans le cas général, le Hamiltonien $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$ ne commute ni avec $\frac{\vec{p}^2}{2m}$ ni avec le potentiel $V(\vec{r})$:

$$[H, r_i] \neq 0, \quad [H, p_i] \neq 0, \quad [H, \vec{L}] \neq 0, \quad \forall i = 1, 2, 3,$$

où \vec{L} est l'opérateur moment cinétique de la particule.

- Dans le cas libre, $V(\vec{r}) = 0$,

$$[H, p_i] = 0, \quad \forall i = 1, 2, 3. \quad (3.33)$$

Ce commutateur exprime que le Hamiltonien est invariant par translation (le générateur de la translation étant l'opérateur impulsion, il commute avec H).

- Dans le cas de potentiel à symétrie sphérique, c'est-à-dire **central**, $V(\vec{r}) = V(r)$, on peut montrer que

$$[H, L_i] = 0, \quad \forall i = 1, 2, 3. \quad (3.34)$$

Le Hamiltonien est invariant par rotation, le générateur de la rotation étant l'opérateur moment cinétique.

- Ces relations de **commutation** nous seront très utiles lorsqu'on abordera la conservation des grandeurs physiques. En fait, les relations de commutation, Eqs. (3.33) et (3.34), sont liées à des invariances : par translation dans le cas libre et par rotation dans le cas du potentiel central.

3.6 Quatrième principe : état du système immédiatement après la mesure

Considérons une observable \hat{A} . Connaître l'ensemble des valeurs possibles de la mesure de \hat{A} à l'instant t (sur un état $\psi(\vec{r}, t)$) revient à résoudre l'équation appelée "équation aux valeurs propres" :

$$\hat{A} \psi_i(\vec{r}, t) = a_i \psi_i(\vec{r}, t), \quad (3.35)$$

6. $[A, BC] = ABC - BCA = ABC - BAC + BAC - BCA = [AB]C + B[A, C]$, $[AB, C] = ABC - CAB = ABC - ACB + ACB - CAB = A[B, C] + [A, C]B$.

où a_i est la valeur propre associée à la fonction propre ψ_i de \hat{A} .

- Si on “mesure” \hat{A} sur un état physique préparé, aligné avec ψ_i , alors le résultat de la mesure donnera à coup sûr la valeur a_i avec une probabilité $P_i = 1$.

Exemple : l'équation aux valeurs propres de l'impulsion $\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$,

$$\hat{p}_x \psi_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi_i = a_i \psi_i ,$$

a pour solution $a_i = p_{x_i}$, impulsion associée à l'onde plane $\psi_i(\vec{r})$.

- On peut connaître les valeurs propres a_i de l'observable \hat{A} , lesquelles sont **réelles**, c'est pour cela qu'on a choisi des opérateurs hermitiens. En multipliant l'Eq. (3.35) par ψ_i^* et en intégrant sur $d^3\vec{r}$, on obtient :

$$a_i = \int_V d^3r \psi_i^*(\vec{r}) [\hat{A} \psi_i(\vec{r})] / \int_V \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) d^3r . \quad (3.36)$$

- Si on “mesure” une observable \hat{A} donnée sur le système décrit par $\psi(\vec{r}, t)$ et qu'on trouve la valeur a_i , l'état du système juste après la mesure est aligné avec l'état propre représenté par la fonction d'onde ψ_i , associé à la valeur propre a_i .

Quatrième principe :

“L'état du système immédiatement après la mesure est en général différent de l'état juste avant”.

- Plus précisément, l'état de la mesure est régi par les trois (3) principes suivants :

- i) Le résultat de la mesure d'une observable ne peut être que l'une des valeurs propres de l'observable mesurée.
- ii) Le simple fait de mesurer une observable agit sur le système en projetant son état sur l'état propre associé à la valeur propre obtenue comme résultat de la mesure, i.e., “réduction du paquet d'onde”.
- iii) Si on répète la même mesure sur des systèmes préparés dans des **conditions identiques** on obtient comme résultat les différentes valeurs propres avec les fréquences conformes à la loi de probabilité :

$$P_{a_i} = \left| \int_V \psi_i^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) d^3r \right|^2 / \int_V |\psi_i|^2 d^3r . \quad (3.37)$$

► Si l'observable mesurée commute avec le Hamiltonien, le système reste en principe définitivement dans l'état propre obtenu (correspondant à la valeur propre trouvée) si aucune perturbation n'est apportée.

L'état du système qui a donné la valeur a_i lors de la première mesure a été modifié par cette mesure en un état $\psi_i(\vec{r}, t) \neq \psi(\vec{r}, t)$ tel que la mesure immédiatement après sur l'état obtenu donne a_i avec certitude ($P_i = 1$) (réduction du paquet d'onde).

3.7 Applications

Nous allons étudier deux exemples de résolution d'équation aux valeurs propres qu'on utilise dans de nombreux cas physiques.

3.7.1 Particule dans une boîte

Les forces qui assurent la cohésion du noyau atomique ne se font sentir qu'à très petites distances (l'interaction **forte** est à **courte portée** et le couplage fort présente un comportement de liberté asymptotique). Si on appelle r_0 la taille typique d'un noyau atomique $r_0 (\sim 1\text{fm} = 10^{-15} \text{ m})$, le potentiel du noyau est approximé par

$$\begin{cases} V = V_0, & (V_0 < 0) \quad \text{pour } 0 \leq r \leq r_0, \\ V = 0 & \text{ailleurs.} \end{cases} \quad (3.38)$$

Cette approximation permet de rendre compte des phénomènes nucléaires à basse énergie.

Cette modélisation permet aussi de traiter le puit carré infini.

Si on étend ce problème à 3 dimensions en considérant la particule de masse m confinée dans une boîte parallélépipédique de côtés L_x, L_y, L_z , le potentiel confinant s'écrit

$$V(x, y, z) = V(x) + V(y) + V(z)$$

avec

$$\begin{aligned} V(x) &= \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq L_x, \quad \forall y, z \\ \infty & \text{ailleurs} \end{cases}, \\ V(y) &= \begin{cases} 0 & 0 < y \leq L_y, \quad \forall x, z \\ \infty & \text{ailleurs} \end{cases}, \\ V(z) &= \begin{cases} 0 & 0 \leq z \leq L_z, \quad \forall x, y \\ \infty & \text{ailleurs} \end{cases}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Remarque : si le potentiel est infini aux bords, cela veut dire qu'on prend des conditions strictes aux bords.

Pour trouver la fonction d'onde $\psi(x, y, z)$, on résout l'équation de Schrödinger par séparation des variables :

$$\left(\frac{p_x^2}{2m} + V(x) + \frac{p_y^2}{2m} + V(y) + \frac{p_z^2}{2m} + V(z) \right) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z),$$

étant donné qu'on a les commutations suivantes

$$[H_x, H_y] = [H_y, H_z] = 0 = [H_x, H_z], \text{ avec } H_i = \frac{p_i^2}{2m} + V(r_i) \quad (i = x, y, z),$$

on décompose l'énergie E d'un état stationnaire

$$E = E_x + E_y + E_z$$

et on montre que la fonction d'onde se factorise comme

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x) \psi_y(y) \psi_z(z)$$

est une solution associée à l'énergie E de l'équation de Schrödinger stationnaire si :

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \psi''_x(x) = (E_x - V_x(x)) \psi_x(x), \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \psi''_y(y) = (E_y - V_y(y)) \psi_y(y), \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \psi''_z(z) = (E_z - V_z(z)) \psi_z(z). \end{cases} \quad (3.40)$$

Ceci revient à résoudre une équation simple :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \psi'_x(x) &= E_x \psi_x(x) && \text{pour } 0 \leq x \leq L_x, \\ \psi''_x(x) + k_x^2 \psi_x(x) &= 0 && \text{avec } k_x^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \end{aligned} \quad (3.41)$$

ce qui donne

$$\psi_x(x) = A \sin k_x x + B \cos k_x x.$$

- Conditions strictes aux bords : $\psi_x(0) = \psi_x(L_x) = 0 = B = A \sin k_x L_x + B \cos k_x L_x = 0$.
- À cause de la discontinuité ∞ du potentiel aux bords

$$\begin{aligned} \begin{cases} B = 0 \\ A \sin k_x L_x = 0 \end{cases} &\Rightarrow k_x L_x = n_x \pi, \quad n_x \in \mathbb{Z} \\ E_{n_x} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L_x^2} n_x^2 \rightarrow \text{l'énergie est quantifiée.} \end{aligned}$$

On termine en fixant A par normalisation : $\int_0^{L_x} |\psi_x(x)|^2 dx = 1$. La solution $\psi_x(x)$ s'écrit :

$$\psi_x(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin \frac{n_x \pi x}{L_x}, \quad E_x = \frac{\hbar^2 n_x^2 \pi^2}{2m L_x^2}.$$

Enfin, la solution complète dans le cas d'une particule de masse m dans une boîte de volume $V = L_x L_y L_z$ avec conditions strictes aux bords s'écrit :

$$\begin{cases} \psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{V}} \sin \left(\frac{n_x \pi}{L_x} x \right) \sin \left(\frac{n_y \pi}{L_y} y \right) \sin \left(\frac{n_z \pi}{L_z} z \right) \\ E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \end{cases} \quad (3.42)$$

On remarque que si $L_x \neq L_y \neq L_z$, il n'y a pas de dégénérescence (sauf les dégénérescences accidentelles).

Remarque : on peut considérer le cas où des **conditions aux limites périodiques** sont imposées. Dans ce cas la fonction d'onde doit vérifier :

$$\begin{cases} \psi_x(0) = \psi_x(L_x) \neq 0, \\ \psi'_x(0) = \psi'_x(L_x). \end{cases} \quad (3.43)$$

En remarquant que le Hamiltonien commute avec l'opérateur impulsion \hat{p}_x , les solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire $\frac{\hat{p}_x^2}{2m} \psi_x(x) = E_x \psi_x(x)$ sont aussi les fonctions d'onde propres de l'opérateur de l'impulsion $\hat{p}_x \phi_x(x) = p_x \phi_x(x)$, ces dernières étant les fonctions d'onde monochromatiques :

$$\phi_x(x) = \frac{1}{\sqrt{L_x}} e^{ik_x x}, \quad k_x = \frac{2\pi n_x}{L_x}.$$

On obtient dans ce cas :

$$\begin{cases} \psi(x, y, z) = \psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{avec } \vec{k} = 2\pi \left(\frac{n_x}{L_x}, \frac{n_y}{L_y}, \frac{n_z}{L_z} \right), \\ \vec{p} = \hbar \vec{k}, \quad E_{n_x n_y n_z} = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3. \end{cases} \quad (3.44)$$

3.7.2 Oscillateur harmonique

Lorsqu'un système présente un **minimum** d'énergie potentielle, on considère qu'autour de cette valeur minimale le potentiel est approximé par une parabole, c'est à dire le puits harmonique. En se limitant au cas à une dimension, on modélise le Hamiltonien autour de ce puit comme suit :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2. \quad (3.45)$$

L'équation de Schrödinger stationnaire (ou équation aux valeurs propres du Hamiltonien) s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right) \psi(x) = E \psi(x). \quad (3.46)$$

- Notons qu'il n'y a que d'états liés car le potentiel tend vers ∞ quand $x \rightarrow \infty$.
- Pour simplifier, on fait un changement de variables pour utiliser des variables adimensionnées $E \rightarrow \varepsilon = \frac{E}{\hbar\omega}$ et $x \rightarrow y = \frac{x}{a}$, $a = \sqrt{\hbar/m\omega}$ (a possède la dimension d'une longueur). L'équation (3.46) s'écrit alors :

$$\frac{1}{2} \left(y^2 - \frac{d^2}{dy^2} \right) \phi(y) = \varepsilon \phi(y), \text{ avec } \phi(y) = \sqrt{a}\psi(x). \quad (3.47)$$

- Cette équation différentielle est connue et ses solutions sont les fonctions de Hermite $\phi_n(y)$ qui sont de carré sommables et normalisables :

$$\phi_n(y) = C_n e^{-y^2/2} H_n(y), \quad (3.48)$$

où $C_n = (\sqrt{\pi} 2^n n!)^{-1/2}$ et $H_n(y)$ est le polynôme de Hermite de degré n qui ne comporte que des puissances paires si n est pair, impaires si n est impair :

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} (e^{-y^2}).$$

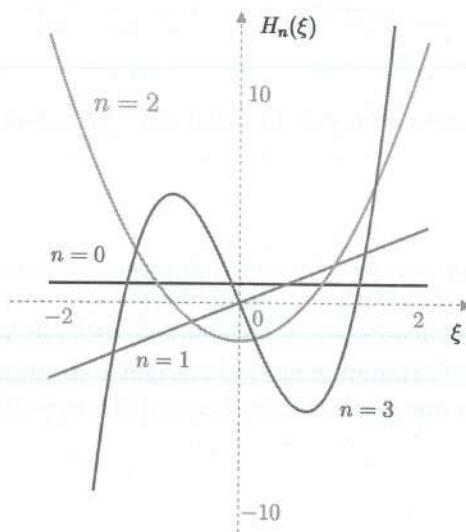


FIGURE 3.3 – Polynômes de Hermite $H_n(\xi)$ (les 4 premiers degrés).

Sur la figure 3.3, on représente les premiers polynômes :

$$H_0(y) = 1, \quad H_1(y) = 2y, \quad H_2(y) = 4y^2 - 2, \quad H_3(y) = 8y^3 - 12y$$

- Les valeurs propres associées à $\phi_n(y)$ sont

$$\varepsilon_n = n + \frac{1}{2}.$$

En reportant H_n dans ϕ_n , on reconstruit la fonction d'onde et les énergies associées, $\psi_n(x)$ et E_n , qu'on représente dans la figure 3.4,

$$\begin{cases} \psi_n(x) = \frac{\pi^{-1/4}}{\sqrt{2^n n! a}} e^{-x^2/2a^2} H_n\left(\frac{x}{a}\right), \text{ avec } a = \sqrt{\hbar/m\omega} \\ E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega \end{cases} \quad (3.49)$$

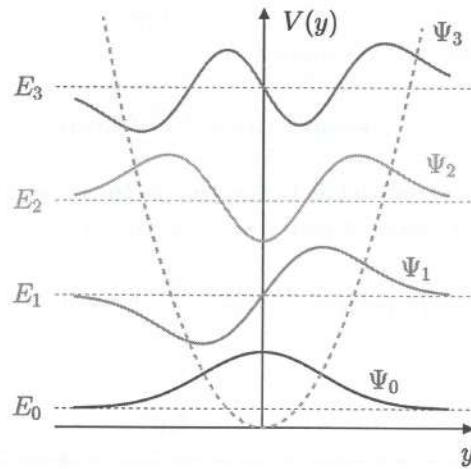


FIGURE 3.4 – Premiers niveaux d'énergie ($n = 0, 1, 2, 3$) de l'oscillateur harmonique et fonctions propres associées.

Sur la figure 3.4, on remarque que la fonction d'onde correspondant au niveau fondamental est paire et ne présente pas de zéro. Celle du premier état excité est impaire et présente un zéro. La suivante est paire et présente deux zéros, et ainsi de suite. En fait, comme le potentiel harmonique est une fonction paire de x , le Hamiltonien est invariant sous parité (la transformation $x \rightarrow -x$) et ainsi la fonction d'onde a une parité définie, i.e., $\psi_n(x) \pm \psi_n(-x)$ est soit nulle soit une solution de l'équation (3.46).

Chapitre 4

Mécanique Quantique dans le formalisme de Dirac

Introduction

Espaces de Hilbert et vecteurs d'états

Lien entre vecteur d'état et fonction d'onde

Opérateurs dans le formalisme de Dirac

Principes de la Mécanique Quantique en formulation de Dirac

"Toute loi physique doit être empreinte de beauté mathématique."

Paul Dirac

4.1 Introduction

- Dès 1924, Heisenberg¹ a développé un cadre plus théorique basé sur des règles de calcul matriciel. Ce cadre a été développé par Heisenberg, lui-même, Max Born², Jordan³ et Pauli⁴ (l'école de Göttingen) donnant lieu à un formalisme : la "Quantum Mechanik".
- Dirac⁵, en parallèle, avait fondé sa propre formulation basée sur la non-commutativité des observables, équivalente en tout point à la présentation de l'Ecole de Göttingen mais largement

1. Werner Karl Heisenberg (1901-1976), physicien allemand a reçu le Prix Nobel de Physique en 1932 pour ses travaux en mécanique quantique.

2. Max Born (1882-1970) est lauréat du Prix Nobel de Physique en 1954 pour ses travaux sur la théorie quantique. Nommé professeur de physique théorique à Göttingen (1921), il est principalement connu pour son développement de la mécanique matricielle introduite par Heisenberg et pour avoir été le premier à interpréter le carré du module de la fonction d'onde comme la densité de probabilité de présence.

3. Pascual Jordan (1902-1980) était un théoricien allemand, professeur à l'Université de Göttingen. Il contribua de façon importante à la fondation de la mécanique quantique et de la théorie quantique des champs.

4. Wolfgang Ernst Pauli (1900-1958) était un physicien autrichien connu pour sa définition du principe d'exclusion en mécanique quantique, ce qui lui valut le prix Nobel de Physique de 1945.

5. Paul Dirac (1902-1984), physicien et mathématicien britannique, collaureat avec Erwin Schrödinger du Prix Nobel de Physique de 1933 "pour la découverte de formes nouvelles et utiles de la théorie atomique". Il a constaté en premier que le principe d'incertitude de Heisenberg était lié à la non commutativité de la mécanique quantique et fut le premier à démontrer l'équivalence physique de la mécanique ondulatoire et de la mécanique matricielle. Il a aussi réalisé l'analogie avec les crochets de Poisson dans la mécanique hamiltonienne. En théorie des champs, il a prédit l'existence de l'antimatière.

plus élégante.

- Il y a eu un léger “*conflict*” entre la théorie matricielle de Göttingen et celle de Schrödinger – la théorie ondulatoire - qui ne dura pas longtemps dès lors que **Schrödinger** lui-même et **Dirac** montrèrent l’**équivalence** des deux approches en utilisant un “*langage*” ou “*concept*” commun qui est celui de l’**espace de Hilbert**⁶.

- A partir de maintenant, nous allons utiliser ce formalisme dont les **fondements mathématiques** ont été posés par **Hilbert** et **Von Neumann**.

- Sur le plan **conceptuel**, cette formulation nous affranchit de la nécessité de choisir une représentation “spéciale” pour l’état de la particule représenté dans la formulation ondulatoire par une fonction d’onde :

- $\psi(\vec{r}, t)$ qui représente l’amplitude de densité de probabilité de trouver la particule en la position \vec{r} à l’instant t ,

- $\tilde{\psi}(\vec{p}, t)$ qui représente l’amplitude de densité de probabilité que la particule ait l’impulsion \vec{p} à l’instant t (on passe de $\tilde{\psi}(\vec{p}, t)$ à $\psi(\vec{r}, t)$ par transformée de Fourier inverse).

- Nous allons introduire la **notion de vecteur d’état** $|\psi\rangle$ qui appartient à un espace de **Hilbert des états**⁷ \mathcal{E}_H .

- Exprimée dans la base des positions⁸, c’est-à-dire des **vecteurs propres** de l’opérateur position \vec{r} , chaque composante de ce vecteur $|\psi\rangle$ constituera la fonction d’onde $\psi(\vec{r}, t)$.

- Autrement dit, la fonction d’onde $\psi(\vec{r}_0, t)$ est vue comme une composante du vecteur d’état $|\psi\rangle$ sur un état propre donné de l’opérateur position $|\vec{r}_0\rangle$ de la base des positions $\{|\vec{r}\rangle\}$.

- De même, la transformée de Fourier $\tilde{\psi}(\vec{p}_0, t)$ de $\psi(\vec{r}_0, t)$ sera la composante de $|\psi\rangle$ exprimée dans la base des vecteurs d’états propres de l’impulsion $\{|\vec{p}\rangle\}$ pour une impulsion donnée \vec{p}_0 , associée au vecteur propre $|\vec{p}_0\rangle$ de l’opérateur impulsion \hat{P} .

- Cette formulation trouve toute son utilité pour traiter des systèmes purement quantiques caractérisés par des degrés de liberté qui n’ont pas de correspondants classiques tels que le spin (degré de liberté intrinsèque).

4.2 Espaces de Hilbert et vecteurs d’états

Depuis la formulation de la mécanique quantique par Von Neumann (en 1932), l’“*axiome*” suivant ouvre le formalisme de Dirac :

“L’espace des états d’un système quantique est un espace de Hilbert”.

► Les fonctions d’onde $\psi(\vec{r}, t)$ qui obéissent à l’équation de Schrödinger ont la propriété

6. Hilbert (1862-1943, mathématicien (Göttingen)) et ses étudiants ont fourni l’infrastructure mathématique nécessaire à la mécanique quantique.

7. Un espace de Hilbert est une généralisation en dimension quelconque d’un espace euclidien ou hermitien. Il s’agit d’un espace de Banach (espace vectoriel normé complet pour la distance issue de sa norme) dont la norme découle d’un produit scalaire ou hermitien.

8. Nous allons voir qu’il s’agit d’une base continue complète et orthonormée.

- fondamentale d'appartenir à un espace de Hilbert, l'**espace des états** qu'on notera ε_H .
- Lorsque le système est composé d'une particule décrite par la mécanique ondulatoire, l'espace de Hilbert est l'espace des fonctions de carré sommable défini sur \mathbb{R}^3 (à 3 dimensions) :

$$\varepsilon_H \equiv \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3). \quad (4.1)$$

- On dira que la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$
 - $\psi(\vec{r}, t)$ est une description de l'**état** de la particule.
 - Sa transformée de Fourier $\tilde{\psi}(\vec{p}, t)$ en est une autre.
 - En réalité, il existe beaucoup d'autres descriptions équivalentes de cet **état** correspondant à des choix de bases différents ; les **descriptions correspondent à des composantes du vecteur d'état sur ces bases**.
- Cet **état** va être représenté par un **vecteur** appartenant à ε_H , correspondant à un instant t , qu'on notera

$$|\psi\rangle \in \varepsilon_H, \quad (4.2)$$

et qu'on appellera "ket" ou "ket d'état" (appellation introduite par Dirac).

4.2.1 Définition d'un espace de Hilbert

Définition 1 : Un espace de Hilbert est un **espace vectoriel** défini sur le corps des complexes, complet, muni d'un produit scalaire complexe hermitien (et dont la norme définie positive découle de ce produit scalaire).

En plus d'être complet⁹, on suppose l'espace de Hilbert également séparable - il existe une suite partout dense¹⁰ dans ε_H .

Définition 2 : On appelle produit scalaire hermitien sur un espace vectoriel V , toute forme

$$(x, y) \xrightarrow{\text{application}} \langle x, y \rangle \quad (4.3)$$

Ce produit scalaire a les propriétés suivantes :

- i) Propriété d'hermiticité : $\langle g, f \rangle = \langle f, g \rangle^*$;
- ii) Antilinéarité à gauche : $\forall \alpha, \beta \in \mathbb{C}$ et $f, g, h \in V$, $\langle \alpha g + \beta f, h \rangle = \alpha^* \langle g, h \rangle + \beta^* \langle f, h \rangle$;
Linéarité à droite : $\forall \alpha, \beta \in \mathbb{C}$ et $f, g, h \in V$, $\langle h, \alpha g + \beta f \rangle = \alpha \langle h, g \rangle + \beta \langle h, f \rangle$;
- iii) Norme positive : $\langle f, f \rangle \geq 0$, $\forall f \in V$;
- iv) $\langle f, f \rangle = 0$ si et seulement si $f = 0$.

9. Complet : un espace V est complet si toute suite de Cauchy de V est convergente dans V .

10. En topologie, un espace séparable est un espace topologique contenant un sous-ensemble **dénombrable et dense**, c'est-à-dire contenant un ensemble dénombrable de points dont l'adhérence est égale à l'espace topologique tout entier.

Notation : soient $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle \in \varepsilon_H$, on notera leur produit scalaire comme suit :

$$\begin{aligned} (\psi_1, \psi_2) &\longrightarrow \langle \psi_1, \psi_2 \rangle, \\ \langle \psi_1, \psi_2 \rangle &= \langle \psi_2, \psi_1 \rangle^*. \end{aligned} \quad (4.4)$$

La propriété d'hermiticité ainsi que la positivité du produit scalaire (4.4) impliquent que la norme d'un vecteur est réelle

$$\langle \psi, \psi \rangle = \| |\psi\rangle \|^2 = \langle \psi | \psi \rangle^* \geq 0. \quad (4.5)$$

Si $|\psi\rangle$ définit le vecteur d'état décrivant l'état quantique d'une particule, alors ce vecteur est **normé** (afin de préserver l'interprétation probabiliste) :

$$\langle \psi, \psi \rangle = \| |\psi\rangle \|^2 = 1. \quad (4.6)$$

4.2.2 Définition de l'espace dual de ε_H

En général, l'espace dual d'un espace vectoriel V est l'ensemble des formes linéaires sur V .

- On appelle donc ε_H^* , le dual de ε_H , l'espace vectoriel des formes linéaires $\omega(\langle \omega, \cdot \rangle) \in \varepsilon_H^*$ telles que l'action de $\langle \omega, \cdot \rangle \in \varepsilon_H^*$ sur un ket $|v\rangle \in \varepsilon_H$ donne $\langle \omega, v \rangle$.
- On montre qu'il y a une correspondance **bi-univoque et sesquilinear** entre l'espace de Hilbert ε_H et son dual ε_H^* , qui est l'ensemble des formes linéaires continues définies sur ε_H (isomorphisme¹¹).

Définition 3 : A tout ket $|\psi\rangle \in \varepsilon_H$, on associe un élément de ε_H^* , le dual de l'espace de Hilbert, noté $\langle \psi |$, appelé "bra"

$$\begin{aligned} \text{ket} &\longrightarrow \text{bra} \\ |\psi\rangle \in \varepsilon_H &\longrightarrow \langle \psi | \in \varepsilon_H^* \end{aligned} \quad (4.7)$$

Le produit scalaire dans l'espace des états (de Hilbert) de deux vecteurs $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ est formé par la forme "bra, ket" :

$$\langle \psi_2, \psi_1 \rangle \equiv \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle^*. \quad (4.8)$$

Résumé : bra et ket

La notation de Dirac s'inspire de la relation bi-univoque entre l'espace de Hilbert et son dual.

- À tout ket $|\psi\rangle \in \varepsilon_H \longrightarrow$ bra : $\langle \psi | \in \varepsilon_H^*$;

- L'action du bra $\langle \psi | \in \varepsilon_H^*$ sur le ket $|\phi\rangle \in \varepsilon_H$ est le produit scalaire de $|\phi\rangle$ par $|\psi\rangle$,

$$\langle \psi | \phi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle^*.$$

11. Isomorphisme : application bijective qui préserve la structure ; ε_H est le dual de ε_H^* .

4.2.3 Dimension de l'espace de Hilbert

- Celle-ci peut être **finie** comme dans le cas du traitement du spin : l'espace des états de spin est discret.
- La dimension peut être **infinie** comme c'est le cas de $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ des fonctions d'onde et auquel cas on utilisera les bases continues.

Exemple d'un espace de Hilbert de dimension finie

Soit $\{|u_i\rangle, i = 1, n\}$ une base **orthonormée** de \mathcal{E}_H . Le projecteur sur le ket $|u_i\rangle$ est défini par

$$\hat{P}_i = |u_i\rangle \langle u_i|. \quad (4.9)$$

On peut vérifier que $\hat{P}_i^2 = \hat{P}_i$ et que $\hat{P}_i^\dagger = \hat{P}_i$. La somme de tous les projecteurs sur les vecteurs $|u_i\rangle$ donnera l'identité. La base $\{|u_i\rangle, i = 1, n\}$ vérifie donc la relation de fermeture et la condition d'orthonormalisation :

$$\sum_{i=1}^n |u_i\rangle \langle u_i| = \mathbb{1}, \quad (4.10)$$

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (4.11)$$

On peut voir les kets $|u_1\rangle, \dots, |u_n\rangle$ comme des vecteurs colonnes (en métrique euclidienne)

$$|u_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}; |u_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}; \dots; |u_n\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (4.12)$$

et les bra comme des vecteurs ligne

$$\langle u_1 | (1, 0, 0, \dots, 0); \dots; \langle u_n | = (0, \dots, 0, 1); \quad (4.13)$$

$$\text{avec } |u_i\rangle = \langle u_i |^\dagger, \quad (4.14)$$

de sorte que si $|\psi\rangle$ et $|\phi\rangle$ sont deux kets $\in \mathcal{E}_H$, on peut les écrire sur la base choisie $\{|u_i\rangle\}$:

$$|\psi\rangle = \sum_i \psi_i |u_i\rangle,$$

$$|\phi\rangle = \sum_i \phi_i |u_i\rangle,$$

et leur produit scalaire est donné par

$$\begin{aligned} \langle \psi | \phi \rangle &= \sum_{i,j=1}^N (\psi_i^* \langle u_i |) (\phi_j | u_j \rangle) = \sum_{i,j=1}^N \psi_i^* \phi_j \langle u_i | u_j \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \psi_i^* \phi_i. \end{aligned} \quad (4.15)$$

(ne pas oublier le caractère antilinéaire à gauche et linéaire à droite!).

► Afin de pouvoir relier ce formalisme à celui de la mécanique ondulatoire (Chapitres 2 et 3), on doit introduire les bases de vecteurs propres $\{|\vec{r}\rangle\}$ et $\{|\vec{p}\rangle\}$, respectivement vecteurs propres des opérateurs position et impulsion, $\hat{\vec{r}}$ et $\hat{\vec{p}}$. Il s'agit de bases continues dont la maîtrise est essentielle avant de passer aux principes de la mécanique quantique dans le formalisme de Dirac.

4.3 Lien entre vecteur d'état et fonction d'onde

4.3.1 Base des vecteurs positions et impulsions

Cette section permet de faire le lien entre la mécanique quantique décrite par le formalisme de Dirac et la mécanique quantique ondulatoire.

► On notera $|\vec{r}\rangle$ le vecteur d'état propre de l'opérateur position $\hat{\vec{r}}$, de même notera $|\vec{p}\rangle$ le vecteur d'état propre de l'opérateur impulsion $\hat{\vec{P}}$. Nous allons voir qu'à partir d'un vecteur d'état $|\psi\rangle$ censé décrire l'état quantique d'une particule, une fois *exprimé* dans la base continue des positions $\{|\vec{r}\rangle\}$ ou celle des impulsions $\{|\vec{p}\rangle\}$, on retrouve la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ ou $\tilde{\psi}(\vec{p}, t)$ (sa transformée de Fourier)

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}, t) &= \langle \vec{r} | \psi \rangle, \\ \tilde{\psi}(\vec{p}, t) &= \langle \vec{p} | \psi \rangle.\end{aligned}$$

► L'ensemble des vecteurs propres de la position constitue une **base continue, orthonormée et complète** :

- La relation de **fermeture** de la base continue des positions $\{|\vec{r}\rangle\}$ s'écrit

$$\int |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| d^3\vec{r} = \mathbb{1}. \quad (4.16)$$

De même, la relation de **fermeture** de la base continue des impulsions $\{|\vec{p}\rangle\}$ s'écrit

$$\int |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| d^3\vec{p} = \mathbb{1}. \quad (4.17)$$

- La condition d'**orthonormalisation** (au sens large, pour une base continue) s'écrit pour les deux bases :

$$\langle \vec{r}' | \vec{r} \rangle = \delta^3(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (4.18)$$

$$\langle \vec{p}' | \vec{p} \rangle = \delta^3(\vec{p} - \vec{p}'). \quad (4.19)$$

► Soit donc un vecteur d'état $|\psi\rangle$ de l'espace de Hilbert. Grâce à la relation de fermeture Eq. (4.16), on peut écrire :

$$\begin{aligned}|\psi\rangle = \mathbb{1}|\psi\rangle &= \int |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \psi \rangle d^3r \\ &= \int \psi(\vec{r}, t) |\vec{r}\rangle d^3r.\end{aligned} \quad (4.20)$$

- Chaque composante c_n correspond à la donnée de la **fonction d'onde** $\psi(\vec{r}, t)$ définie en \vec{r} à un instant t .
- De même, on peut aussi exprimer le vecteur d'état dans la base des vecteurs propres de l'impulsion $\hat{\vec{P}}$:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle = \mathbb{1}|\psi\rangle &= \int |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}|\psi\rangle d^3p \\ &= \int \tilde{\psi}(\vec{p}, t) |\vec{p}\rangle d^3p. \end{aligned} \quad (4.21)$$

- Chaque composante, a_m correspond à la fonction d'onde exprimée dans l'espace des impulsions et définie à l'instant t avec une **impulsion donnée** \vec{p} .
- $\psi(\vec{r}, t)$ et $\tilde{\psi}(\vec{p}, t)$ s'interprètent ainsi comme les composantes du vecteur d'état $|\psi\rangle$ sur les bases $\{|\vec{r}\rangle\}$ (position) et $\{|\vec{p}\rangle\}$ (impulsion).

4.3.2 Changement de base : matrice de passage

Comment exprimer $|\vec{r}\rangle$ dans la base $|\vec{P}\rangle$ et vice-versa ?

- Soient les vecteurs propres de l'opérateur impulsion (dérivatif) (à 1 dimension pour simplifier)

$$\hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}; \quad \hat{P}_x \psi_{p_0}(x) = p_0 \psi_{p_0}(x). \quad (4.22)$$

Il s'agit de l'équation aux valeurs propres p_0 associée à la fonction d'onde plane d'impulsion p_0 (valeur réelle quelconque). À l'aide de la condition d'orthonormalisation **au sens large**, Eq. (4.19), on trouve :

$$\psi_{p_0}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_0x/\hbar}.$$

$$\boxed{\psi_{p_0}(x) = \langle x|p_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_0x/\hbar}.} \quad (4.23)$$

- Soient les vecteurs propres $|x\rangle$ de l'opérateur position \hat{x} . Cet opérateur est **multiplicatif** dans l'espace des fonctions d'onde de position :

$$\hat{x} \psi(x) = x \psi(x), \quad \forall \psi(x). \quad (4.24)$$

- L'équation aux **valeurs propres** pour l'opérateur \hat{x} s'écrit

$$\hat{x} \psi_{x_0}(x) = x_0 \psi_{x_0}(x). \quad (4.25)$$

- On applique (4.24) pour la **fonction propre** $\psi_{x_0}(x)$ associée à la valeur propre x_0 :

$$\hat{x} \psi_{x_0}(x) = x \psi_{x_0}(x). \quad (4.26)$$

- En faisant la différence entre (4.25) et (4.26), on obtient :

$$0 = (x - x_0) \psi_{x_0}(x). \quad (4.27)$$

- L'équation (4.27) n'est satisfaite que pour une distribution $\psi_{x_0}(x)$ dont le support est réduit à un seul point x_0 . Ceci entraîne immédiatement que

$$\boxed{\psi_{x_0}(x) \propto \delta(x - x_0).} \quad (4.28)$$

► Ainsi, on a exprimé le vecteur propre d'impulsion $|p_0\rangle$ associé à la valeur propre p_0 de l'opérateur \widehat{P}_x en représentation position :

$$\begin{aligned} |p_0\rangle &= \int |x\rangle \langle x|p_0\rangle dx, \\ \text{avec } \langle x|p_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_0x/\hbar} = \psi_{p_0}(x). \end{aligned} \quad (4.29)$$

De même, on a exprimé le vecteur propre de position $|x_0\rangle$ associé à la valeur propre x_0 de l'opérateur position \widehat{x} en représentation position :

$$\begin{aligned} |x_0\rangle &= \int |x\rangle \langle x|x_0\rangle dx, \\ \text{avec } \langle x|x_0\rangle &= \alpha \delta(x - x_0) = \psi_{x_0}(x). \end{aligned} \quad (4.30)$$

Définition de la matrice de passage de $\{|x\rangle\}$ à $\{|p\rangle\}$

Prenons un vecteur propre $|p_0\rangle$ d'impulsion :

$$\begin{aligned} |p_0\rangle &= \int M_{p_0x} |x\rangle dx, \\ \langle x_0|p_0\rangle &= \int M_{p_0x} \langle x_0|x\rangle dx \\ &= \int M_{p_0x} \delta(x - x_0) dx \\ &= \int M_{p_0x_0} \delta(x - x_0) dx \equiv M_{p_0x_0}. \end{aligned} \quad (4.31)$$

La matrice de passage M est donnée par

$$M_{p_0x_0} = \langle x_0|p_0\rangle.$$

D'après Eq. (4.23), $M_{p_0x_0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_0x_0/\hbar}$.

La matrice de passage de la base continue des positions $\{|x\rangle\}$ à celle des impulsions $\{|p\rangle\}$ (continue aussi) est donnée par

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}.$$

► En généralisant à **3 dimensions** :

$$\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}}. \quad (4.32)$$

► De même, la matrice de passage de la base $\{|\vec{p}\rangle\}$ à celle des positions $\{|\vec{r}\rangle\}$ est donnée par les éléments de matrice suivants :

$$\langle \vec{p} | \vec{r} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}} = \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle^*. \quad (4.33)$$

► Finalement, avec ces notations on peut aller plus loin et réaliser que **passer de la fonction d'onde** $\psi(\vec{r}, t)$ à sa **transformée de Fourier** $\tilde{\psi}(\vec{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\vec{r}, t) e^{i \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}} d^3 r$, revient (en fait) à faire un simple changement de base :

$$\{|\vec{r}\rangle\} \longrightarrow \{|\vec{p}\rangle\}. \quad (4.34)$$

Ainsi, pour mieux le voir :

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &= \langle \vec{r} | \psi \rangle = \langle \vec{r} | \left(\int |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| d^3 p \right) |\psi\rangle \\ &= \int d^3 p \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \psi \rangle \\ &= \int d^3 p \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}} \tilde{\psi}(\vec{p}, t). \end{aligned} \quad (4.35)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(\vec{p}, t) &= \langle \vec{p} | \psi \rangle = \langle \vec{p} | \left(\int |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| d^3 r \right) |\psi\rangle \\ &= \int d^3 r \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi \rangle \\ &= \int d^3 r \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}} \psi(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (4.36)$$

► De plus, les opérateurs position $\hat{\vec{r}}$ et impulsion $\hat{\vec{p}}$ s'écrivent (avec ces notations)

$$\hat{\vec{r}} = \int \vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| d^3 r, \quad (4.37)$$

$$\hat{\vec{p}} = \int \vec{p} |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| d^3 p. \quad (4.38)$$

Pour le voir, il suffit d'écrire l'action de $\hat{\vec{r}}$ ou $\hat{\vec{p}}$ sur un état $|\psi\rangle$ quelconque :

$$\begin{aligned} \hat{\vec{r}} |\psi\rangle &= \hat{\vec{r}} \int d^3 r' |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}' | \psi \rangle \\ &= \int d^3 r' \hat{\vec{r}} |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}' | \psi \rangle \\ &= \int d^3 r' \vec{r}' |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}' | \psi \rangle, \text{ et ceci } \forall \psi. \\ \Rightarrow \hat{\vec{r}} &= \int \vec{r}' |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}' | d^3 r'. \end{aligned}$$

De même, on a pour l'opérateur impulsion :

$$\hat{\vec{p}} |\psi\rangle = \int \vec{p}' |\vec{p}'\rangle \langle \vec{p}'| d^3 p'.$$

Les équations (4.37) et (4.38) sont une conséquence simple du théorème spectral¹².

4.4 Opérateurs dans le formalisme de Dirac

Soit un opérateur $\hat{\theta}$ linéaire (application de ε_H dans lui-même), c'est-à-dire que son action sur un ket $|\psi\rangle$ donnera un autre ket (vecteur d'état) de ε_H ,

$$|\phi\rangle = \hat{\theta}|\psi\rangle \in \varepsilon_H. \quad (4.39)$$

4.4.1 Élément de matrice d'un opérateur

Physiquement, lorsqu'on applique un opérateur sur un état, l'état est modifié ; pour se rendre compte de la modification apportée par la mesure, on projette le nouvel état sur un des vecteurs connus de ε_H . Dans le cas d'une base $\{|u_i\rangle\}$ de dimension N (finie) de ε_H , $\hat{\theta}$ s'exprime comme une matrice (N, N) .

- ▶ Dans cette base, un ket $|\psi\rangle$ est juste un vecteur colonne $(N, 1)$ et un bra $\langle\phi|$ est un vecteur ligne $(1, N)$ de sorte que $\langle\phi|(\hat{\theta}|\psi\rangle)$ soit un scalaire $(1, N) \times (N, N) \times (N, 1)$.
- ▶ **Le produit matriciel étant associatif**, on pourrait d'abord effectuer $(\langle\phi|\hat{\theta})$ puis faire le produit scalaire avec $|\psi\rangle$.

Ainsi, un élément de matrice quelconque de l'opérateur $\hat{\theta}$ sera donné par

$$\langle\phi|(\hat{\theta}|\psi\rangle) = (\langle\phi|\hat{\theta})|\psi\rangle \equiv \langle\phi|\hat{\theta}|\psi\rangle. \quad (4.40)$$

Les parenthèses n'ont pas lieu d'être ! (en dimension finie.)

- ▶ Dans le cas de dimension ∞ , on utilisera la même écriture bien qu'on puisse rencontrer des incohérences ou pathologies pour certains opérateurs $\hat{\theta}$ ¹³.
- ▶ Ainsi, une valeur moyenne d'un opérateur $\hat{\theta}$, s'écrit en toute généralité :

$$\langle\theta\rangle_\psi = \frac{\langle\psi|\hat{\theta}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}. \quad (4.41)$$

12. Théorème spectral (en dimension finie) : toute matrice symétrique à éléments réels est diagonalisable à l'aide d'une matrice orthogonale.

13. Prendre à la lettre les questions de rigueur mathématiques ne changera pas en général l'aspect des conclusions physiques.

4.4.2 Valeur moyenne de $\hat{\theta}$ sur un état $|\psi\rangle$ normé

La valeur moyenne de l'opérateur sur un ket **normé** n'est rien d'autre que le produit scalaire de $\langle\psi|$ par $|\phi\rangle = \hat{\theta}|\psi\rangle$:

$$\langle\hat{\theta}\rangle_\psi = \langle\psi|\left(\hat{\theta}|\psi\rangle\right) \quad (4.42)$$

► En représentation de fonctions d'onde $\psi(\vec{r}, t)$:

$$\begin{aligned} \langle\hat{\theta}\rangle_\psi &= \langle\psi|\int |\vec{r}\rangle\langle\vec{r}'| d^3r \left(\hat{\theta}\int |\vec{r}'\rangle\langle\vec{r}'| d^3r'|\psi\rangle\right) \\ &= \int d^3r \int d^3r' \langle\psi|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}'|\left(\hat{\theta}|\vec{r}'\rangle\langle\vec{r}'|\psi\rangle\right) \\ &= \int d^3r d^3r' \psi^*(\vec{r}, t) \left(\theta(\vec{r}, \vec{r}') \underbrace{\langle\vec{r}'|\vec{r}'\rangle}_{\delta^3(\vec{r} - \vec{r}')} \psi(\vec{r}', t)\right) \\ &= \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) (\theta(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t)). \end{aligned} \quad (4.43)$$

Remarque : dans l'équation précédente, nous avons supposé que les éléments de matrice $\langle\vec{r}|\hat{\theta}|\vec{r}'\rangle$ non diagonaux sont nuls, $\langle\vec{r}|\hat{\theta}|\vec{r}'\rangle = \theta(\vec{r})\delta^3(\vec{r} - \vec{r}')$ et que l'opérateur $\hat{\theta}$ ne modifie pas l'état de position. Autrement dit, l'opérateur $\hat{\theta}$ agit multiplicativement sur les fonctions d'onde $\psi(\vec{r}, t)$.

4.4.3 Cas d'un opérateur hermitien (observable)

Une observable est un opérateur hermitien, c'est à dire auto-adjoint.

Définition

Soit $\hat{\theta}$ un opérateur agissant dans ε_H . L'opérateur adjoint de $\hat{\theta}$, noté $\hat{\theta}^\dagger$, et défini par : $\forall |\psi\rangle$ et $|\phi\rangle \in \varepsilon_H$, l'élément de matrice $\langle\phi|\hat{\theta}|\psi\rangle$ vérifie :

$$\langle\psi|\hat{\theta}^\dagger|\phi\rangle = \langle\phi|\hat{\theta}|\psi\rangle^* \quad (4.44)$$

Observable : un opérateur est **auto-adjoint** ou **hermitien** si sa valeur moyenne sur un ket $|\psi\rangle$ de ε_H est réelle.

► La valeur moyenne sur un ket $|\psi\rangle$ d'un opérateur hermitien est réelle. En effet, si $|\psi\rangle = |\phi\rangle$ dans Eq. (4.44), alors

$$\langle\psi|\hat{\theta}^\dagger|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{\theta}|\psi\rangle^*, \quad (4.45)$$

et si $\langle\hat{\theta}\rangle_\psi$ est réelle, alors

$$\langle\psi|\hat{\theta}|\psi\rangle^* = \langle\psi|\hat{\theta}|\psi\rangle \Rightarrow \hat{\theta} = \hat{\theta}^\dagger. \quad (4.46)$$

► **Définition réciproque :** si la valeur moyenne sur un état $|\psi\rangle$ est réelle, alors $\hat{\theta} = \hat{\theta}^\dagger$.

► D'après le quatrième principe, la mesure de $\langle\hat{\theta}\rangle$ sur un état $|\psi\rangle$ donne une des valeurs propres de $\hat{\theta}$, de ce fait, les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont toujours réelles. C'est pour cela qu'on appelle $\hat{\theta} = \hat{\theta}^\dagger$ une "observable".

► **Équation aux valeurs propres de $\hat{\theta} = \hat{\theta}^\dagger$:**

$$\hat{\theta}|\psi_i\rangle = \alpha_i|\psi_i\rangle. \quad (4.47)$$

L'ensemble des vecteurs propres $\{|\psi_i\rangle\}$ constitue une base orthonormée de ε_H vérifiant :

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, N) \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^N |\psi_i\rangle\langle\psi_i| = \mathbb{1}. \quad (4.48)$$

Cette base $\{|\psi_i\rangle\}$ de vecteurs propres peut servir à développer tout opérateur \hat{A} ou tout vecteur d'état $|\phi\rangle$ de ε_H comme suit :

$$\begin{aligned} \text{vecteur colonne } (N, 1) &\rightarrow |\phi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\psi_i\rangle, \\ \text{matrice } (N \times N) &\rightarrow \hat{A} : \langle\psi_i|\hat{A}|\psi_j\rangle, \quad i, j = 1, N, \\ \text{vecteur ligne } (1, N) &\rightarrow \langle\phi| = \sum_{i=1}^N c_i^* \langle\psi_i|. \end{aligned} \quad (4.49)$$

Chapitre 5

Principes de la Mécanique Quantique dans le formalisme de Dirac

Premiers principes

Application du formalisme de Dirac “système à deux états”

Structure de l'espace de Hilbert et produit tensoriel

Évolution de la valeur moyenne d'une observable ; Théorème d'Ehrenfest

Représentation de Heisenberg

Ensemble complet d'observables qui commutent

“If people do not believe that mathematics is simple, it is only because they do not realize how complicated life is.”

John von Neumann

5.1 Premiers principes

Dans cette section, nous allons “revisiter” les principes de la mécanique quantique dans le formalisme de Dirac.

Principe de superposition : à chaque système physique est associé un espace de Hilbert \mathcal{E}_H . Toute superposition linéaire $|\psi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle$ de vecteurs d'état $|\psi_i\rangle$ telle que $\sum_i |c_i|^2 = 1$ est un vecteur d'état de \mathcal{E}_H . L'état est défini à chaque instant par un vecteur normé, $|\psi\rangle$.

Deuxième principe - Mesure d'une grandeur physique \mathcal{A} :

- 1) À toute grandeur physique \mathcal{A} on associe un opérateur linéaire hermitien $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$.
- 2) $\forall |\psi\rangle$, l'état dans lequel se trouve le système lors de la mesure de \hat{A} , les seuls résultats possibles sont les valeurs propres a_i de \hat{A} (réelles supposées **non dégénérées**).
- 3) La probabilité de trouver a_i lors d'une mesure de \hat{A} effectuée sur l'état **normé** $|\psi\rangle$ est donnée par :

$$P(a_i) = \langle\psi|\psi_i\rangle \langle\psi_i|\psi\rangle = \|\hat{P}_i|\psi\rangle\|^2, \quad (5.1)$$

où $\hat{P}_i = |\psi_i\rangle \langle\psi_i|$ est le projecteur ($\hat{P}_i^2 = \hat{P}_i$) sur l'état propre $|\psi_i\rangle$ de \hat{A} associé à la valeur propre a_i .

- 4) Juste après la mesure de \hat{A} qui a donné la valeur a_i , l'état du système, $|\psi'\rangle$, est parallèle à $|\psi_i\rangle$ (état propre de \hat{A} associé à a_i) :

$$|\psi'\rangle = \frac{\hat{P}_i|\psi\rangle}{\|\hat{P}_i|\psi\rangle\|}. \quad (5.2)$$

- 5) Dans le cas où la valeur propre a_i est n_i fois **dégénérée**, la probabilité de trouver a_i lors d'une mesure de \hat{A} sur l'état normé $|\psi\rangle$ est :

$$P(a_i) = \langle\psi|\hat{P}_i|\psi\rangle, \quad \text{où } \hat{P}_i = \sum_{r_i=1}^{n_i} |\psi_{i,r_i}\rangle \langle\psi_{i,r_i}|. \quad (5.3)$$

► **Remarque :** dans le cas de dégénérescence d'au moins une des valeurs propres de \hat{A} , il faut mesurer au moins une autre observable pour essayer de caractériser complètement l'état du système auquel on a affaire.

Troisième principe - Évolution dans le temps

Soit $|\psi\rangle$ le ket d'état du système à l'instant t . Tant que le système n'est pas soumis à un appareil de mesure, son évolution dans le temps est régie par l'équation de Schrödinger :

$$ih\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle, \quad (5.4)$$

\hat{H} étant le Hamiltonien (l'observable énergie), $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$.

► Conservation de la norme :

Si $|\psi\rangle$ est un état vérifiant Eq. (5.4), sa norme $\sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}$ est conservée. En effet,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle\psi|\psi\rangle &= i\hbar \left(\frac{d}{dt} \langle\psi| \right) |\psi\rangle + i\hbar \langle\psi| \left(\frac{d}{dt} |\psi\rangle \right) \\ &= -\langle\psi|\hat{H}^\dagger|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = 0. \end{aligned} \quad (5.5)$$

► Valeurs propres et états propres de \hat{H} :

Considérons le cas d'un système **isolé** et le cas d'un spectre d'énergie non dégénéré pour simplifier. L'équation aux valeurs propres de l'Hamiltonien s'écrit : $\hat{H}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle$. L'ensemble des vecteurs propres $|\psi_i\rangle$ constitue une base $\{|\psi_i\rangle\}$ orthonormée de \mathcal{E}_H sur laquelle se développent les états.

— À $t = t_0$, l'état du système est donné par

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle, \text{ avec } c_i = \langle\psi_i|\psi(t_0)\rangle. \quad (5.6)$$

— À $t \neq t_0$, l'état du système est donné par

$$|\psi(t)\rangle = \sum_i \alpha_i(t) |\psi_i\rangle, \text{ avec } \alpha_i(t_0) = c_i. \quad (5.7)$$

— Étant donné que $|\psi(t)\rangle$ vérifie l'équation d'évolution, Eq. (5.4), chacune de ses composantes $\alpha_i(t)$ vérifie

$$i\hbar \frac{d}{dt} \alpha_i = E_i \alpha_i \Rightarrow \alpha_i(t) = c_i e^{\frac{-iE_i}{\hbar}(t-t_0)}. \quad (5.8)$$

— On peut enfin écrire un état décrivant le système à l'instant t en fonction des valeurs propres de l'énergie :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_i c_i e^{\frac{-iE_i}{\hbar}(t-t_0)} |\psi_i\rangle. \quad (5.9)$$

5.2 Application du formalisme au cas d'un système à deux niveaux

► En mécanique ondulatoire, l'espace de Hilbert des états était de dimension infinie. Nous allons ici appliquer la formulation matricielle au cas simple où l'espace de Hilbert est un espace de dimension finie, $N = 2$. De nombreux systèmes physiques sont décrits par des espaces de Hilbert de dimension 2 (ou 3) comme par exemple pour le traitement des états de spin pour des fermions élémentaires, les états de polarisation d'un photon, les états de polarisation d'une molécule, Il existe de nombreuses applications de ce type qui touchent à la matière condensée, à la physique atomique, moléculaire, ..., et notamment à la physique des particules.

► Lorsque l'état quantique du système s'écrit comme une combinaison linéaire de deux vecteurs de base $|1\rangle$ et $|2\rangle$, on dira que le système est "à deux états". Tout état $|\psi\rangle$ s'écrit dans cette base

$$|\psi\rangle = \alpha|1\rangle + \beta|2\rangle, \quad \langle\psi| = \alpha^*\langle 1| + \beta^*\langle 2|; \quad \text{avec } |1\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; |2\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (5.10)$$

► Dans ce cas, tout opérateur (linéaire) est représenté dans cet espace par une matrice (2×2) -- dans la base $\{|1\rangle, |2\rangle\}$.

► On montre que tout opérateur **hermitien** (2×2) peut se décomposer sur la base formée des trois matrices de Pauli σ_i , $i = 1, 2, 3$, qui sont des matrices hermitiennes de trace nulle et qui vérifie les relations de commutation¹ $[\sigma_i, \sigma_j] = 2i \epsilon_{ijk} \sigma_k$ (avec la convention de sommation d'Einstein - tout indice répété est sommé), et de l'identité :

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \text{et} \quad \mathbb{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Ainsi, si a, b, c, d sont réels, on peut décomposer tout opérateur $\hat{\theta} = \hat{\theta}^\dagger$ comme suit : écrire

$$\hat{\theta} = \begin{pmatrix} a+d & b-ic \\ b+ic & a-d \end{pmatrix} = a \mathbb{1} + b \sigma_1 + c \sigma_2 + d \sigma_3. \quad (5.11)$$

5.3 Structure de l'espace de Hilbert et produit tensoriel

► Reprenons l'exemple de l'oscillateur à une dimension harmonique traité dans le Chapitre 3. Supposons à présent que la particule soit soumise à un potentiel harmonique isotrope dans un plan Oxy :

$$V(x, y) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \frac{1}{2}m\omega^2y^2. \quad (5.12)$$

La particule étant en mouvement dans le plan Oxy , l'espace de Hilbert approprié sera constitué des fonctions d'onde $\in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^2)$ et l'ensemble $\{\phi_n(x), \phi_m(y)\}$ (fonctions de Hermite où m et n sont des nombres entiers) constitue une base hilbertienne.

► Tout état de la particule sera décrit par une fonction d'onde

$$\psi(x, y) = \sum_{m,n} c_{m,n} \phi_n(x) \times \phi_m(y). \quad (5.13)$$

L'équation (5.13) s'interprète mathématiquement en disant que

$$\varepsilon_H \equiv \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^2) = \varepsilon_{H_x} \otimes \varepsilon_{H_y}, \quad \text{avec} \quad \varepsilon_{H_{x,y}} = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}). \quad (5.14)$$

► L'espace de Hilbert des états est donc le produit tensoriel (noté \otimes) des espaces de Hilbert décrivant la particule en mouvement sur les deux axes Ox et Oy .

1. ϵ_{ijk} sont les composantes du tenseur de Levi-Civita complètement antisymétrique, égales au signe (± 1) de la permutation $123 \rightarrow ijk$, avec par définition $\epsilon_{123} = 1$.

5.3.1 Définition

Définition : soient deux espaces de Hilbert ε_1 et ε_2 . On peut leur associer un troisième espace de Hilbert, ε , et une application \mathcal{T} bilinéaire ($\mathcal{T}(\varepsilon_1 \times \varepsilon_2)$) du produit direct $\varepsilon_1 \times \varepsilon_2$ dans ε tels que :

- 1) tout élément de ε est une combinaison linéaire d'éléments de la forme

$$\mathcal{T}(|u\rangle, |v\rangle), \forall |u\rangle \in \varepsilon_1 \text{ et } |v\rangle \in \varepsilon_2 ; \quad (5.15)$$

- 2) si $\{|e_n\rangle\}$ et $\{|e'_m\rangle\}$ constituent des bases hilbertiennes de ε_1 et ε_2 , respectivement, alors $\mathcal{T}(|e_n\rangle, |e'_m\rangle)$ est une base de ε .

On notera le produit tensoriel :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \otimes \varepsilon_2 , \quad (5.16)$$

$$\mathcal{T}(|u\rangle, |v\rangle) = |u\rangle \otimes |v\rangle \in \varepsilon . \quad (5.17)$$

Les éléments de ε sont appelés tenseurs et s'écrivent, $\forall |\phi\rangle \in \varepsilon$,

$$|\phi\rangle = \sum_{n,m} c_{nm} |e_n\rangle \otimes |e'_m\rangle , \quad (5.18)$$

où $\{|e_n\rangle \otimes |e'_m\rangle\}$ s'appelle la base factorisée.

► Le produit $|u\rangle \otimes |v\rangle$ est appelé "tenseur pur" ou "tenseur factorisé". Un tenseur arbitraire $|\Phi\rangle \in \varepsilon$ ne se factorise pas mais peut être écrit (de manière générale mais non-unique) comme une combinaison linéaire de tenseurs factorisés. Cette remarque est importante pour le phénomène d'intrication quantique (qui n'est pas discuté dans ce cours).

5.3.2 Propriétés

1) Si ε_1 et ε_2 sont de dimension finie, N_1 et N_2 , alors la dimension de $\varepsilon = \varepsilon_1 \otimes \varepsilon_2$ est finie et vaut $N = N_1 \times N_2$.

2) Le produit scalaire hermitien de deux kets de ε se factorise comme suit :

$$|\psi\rangle = |u\rangle \otimes |v\rangle , \quad |\phi\rangle = |u'\rangle \otimes |v'\rangle \\ \langle \phi | \psi \rangle = \langle u' | u \rangle \langle v' | v \rangle . \quad (5.19)$$

3) Le produit d'opérateurs se factorise de la même manière : soient $\widehat{\theta}_1, \widehat{S}_1$ deux opérateurs agissant dans ε_1 et $\widehat{\theta}_2, \widehat{S}_2$ deux opérateurs agissant dans ε_2 . Leur produit se factorise dans ε comme suit

$$(\widehat{\theta}_1 \otimes \widehat{\theta}_2) (\widehat{S}_1 \otimes \widehat{S}_2) = (\widehat{\theta}_1 \widehat{S}_1) \otimes (\widehat{\theta}_2 \widehat{S}_2) . \quad (5.20)$$

Notation : si l'il n'existe pas d'ambiguïté, on notera

$$|\psi\rangle \equiv |u\rangle \otimes |v\rangle = |u\rangle |v\rangle \equiv |u, v\rangle . \quad (5.21)$$

3) L'application \mathcal{T} a une autre propriété importante : elle est linéaire par rapport à chacune de ses deux variables séparément.

$$\begin{aligned}\mathcal{T}(|u\rangle, \alpha|v\rangle + \beta|w\rangle) &= \alpha\mathcal{T}(|u\rangle, |v\rangle) + \beta\mathcal{T}(|u\rangle, |w\rangle), \\ \mathcal{T}(\alpha|u\rangle + \beta|w\rangle, |v\rangle) &= \alpha\mathcal{T}(|u\rangle, |v\rangle) + \beta\mathcal{T}(|w\rangle, |v\rangle) \quad \forall \alpha, \beta \text{ nombres complexes.}\end{aligned}\quad (5.22)$$

Remarque : dans l'exemple de Eq. (5.13), le produit tensoriel devient un produit de fonctions d'onde en représentation position

$$\psi_{nm}(x, y) = \langle x | y | (|n\rangle \otimes |m\rangle) = (\langle x | \otimes \langle y |) (|n\rangle \otimes |m\rangle) = \phi_n(x) \times \phi_m(y).$$

5.3.3 Opérateurs dans l'espace tensoriel

► Soient $\widehat{A}_{\varepsilon_1}$ et $\widehat{B}_{\varepsilon_2}$ deux opérateurs agissant dans ε_1 et ε_2 , respectivement. On peut définir un opérateur \widehat{C}_ε agissant dans $\varepsilon = \varepsilon_1 \otimes \varepsilon_2$, $\widehat{C}_\varepsilon = \widehat{A}_{\varepsilon_1} \otimes \widehat{B}_{\varepsilon_2}$, tel que

$$\begin{aligned}\forall |\psi\rangle &= |u\rangle \otimes |v\rangle, \\ \widehat{C}_\varepsilon|\psi\rangle &= (\widehat{A}_{\varepsilon_1} \otimes \widehat{B}_{\varepsilon_2})(|u\rangle \otimes |v\rangle) \\ &= \widehat{A}_{\varepsilon_1}|u\rangle \otimes \widehat{B}_{\varepsilon_2}|v\rangle.\end{aligned}\quad (5.23)$$

Cela permet de définir l'action de tout opérateur \widehat{C}_ε sur les éléments de la base factorisée $\{|e_n\rangle \otimes |e'_m\rangle\}$ et par conséquent sur tout vecteur $|\psi\rangle$ de ε .

Exemple : cas de la particule dans une boîte² de volume $V = L_x L_y L_z$,

$$\widehat{H} = \widehat{H}_x + \widehat{H}_y + \widehat{H}_z; \quad \varepsilon_H = \varepsilon_{H_x} \otimes \varepsilon_{H_y} \otimes \varepsilon_{H_z}.$$

En représentation position $\psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = \psi_{n_1}(x) \psi_{n_2}(y) \psi_{n_3}(z)$

$$\propto \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L_y}\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi z}{L_z}\right).$$

En représentation formelle $|\psi\rangle_{n_1 n_2 n_3} = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes |n_3\rangle$

la base $\{|n_i\rangle\}$ étant la base propre de ε_i avec l'énergie propre associée $E_{n_i} = \frac{n_i^2}{2mL_i^2}\pi^2\hbar^2$.

Tout ket $|\phi\rangle$ de ε se décompose sur la base factorisée comme

$$\begin{aligned}|\phi\rangle &= \sum_{n_1, n_2, n_3} c_{n_1 n_2 n_3} |n_1\rangle |n_2\rangle |n_3\rangle \\ &= \sum_{n_1, n_2, n_3} c_{n_1 n_2 n_3} |n_1, n_2, n_3\rangle.\end{aligned}$$

Les énergies propres sont données par la somme

$$E = E_{n_1} + E_{n_2} + E_{n_3} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} + \frac{n_3^2}{L_z^2} \right),$$

2. Cet exemple a été traité dans le Chapitre 3.

avec

$$\begin{aligned}\widehat{H}|n_1\rangle|n_2\rangle|n_3\rangle &= (\widehat{H}_x + \widehat{H}_y + \widehat{H}_z)|n_1\rangle|n_2\rangle|n_3\rangle \\ &= \widehat{H}_x \otimes \mathbb{1}_y \otimes \mathbb{1}_z|n_1\rangle|n_2\rangle|n_3\rangle + \mathbb{1}_x \otimes \widehat{H}_y \otimes \mathbb{1}_z|n_1\rangle|n_2\rangle|n_3\rangle + \mathbb{1}_x \otimes \mathbb{1}_y \otimes \widehat{H}_z|n_1\rangle|n_2\rangle|n_3\rangle \\ &= (E_{n_1} + E_{n_2} + E_{n_3})|n_1\rangle|n_2\rangle|n_3\rangle = (E_{n_1} + E_{n_2} + E_{n_3})|n_1, n_2, n_3\rangle.\end{aligned}$$

► Soient $|\psi\rangle = |u\rangle \otimes |v\rangle \in \varepsilon = \varepsilon_1 \otimes \varepsilon_2$ et $\widehat{A}_{\varepsilon_1}$ agissant dans ε_1 et $\widehat{B}_{\varepsilon_2}$ agissant dans ε_2 . On peut toujours écrire :

$$\begin{aligned}\widehat{A}_{\varepsilon_1}|\psi\rangle &\equiv \widehat{A}_{\varepsilon_1} \otimes \mathbb{1}_{\varepsilon_2}|\psi\rangle = (\widehat{A}_{\varepsilon_1}|u\rangle) \otimes |v\rangle, \\ \widehat{B}_{\varepsilon_2}|\psi\rangle &\equiv \mathbb{1}_{\varepsilon_1} \otimes \widehat{B}_{\varepsilon_2}|\psi\rangle = |u\rangle \otimes (\widehat{B}_{\varepsilon_2}|v\rangle),\end{aligned}\quad (5.24)$$

où $\mathbb{1}_{\varepsilon_{1,2}}$ sont les opérateurs identité agissant dans ε_1 , ε_2 , respectivement.

5.4 Évolution de la valeur moyenne d'une observable et Théorème d'Ehrenfest

Pour l'étude de l'évolution au cours du temps de la valeur moyenne d'une grandeur telle que la position ou l'impulsion, nous commencerons dès cette section, à faire le parallèle avec la mécanique analytique.

5.4.1 Théorème

Soit \widehat{H} le Hamiltonien du système et soit \widehat{A} une observable. Sa valeur moyenne sur un état $|\psi\rangle$ (**normé**) est donnée par

$$\langle \widehat{A} \rangle_{|\psi\rangle} = \langle \psi | \widehat{A} | \psi \rangle. \quad (5.25)$$

Calculons son évolution :

$$\frac{d}{dt} \langle \widehat{A} \rangle_{|\psi\rangle} = \left(\frac{d}{dt} \langle \psi | \right) \widehat{A} |\psi\rangle + \langle \psi | \frac{\partial \widehat{A}}{\partial t} |\psi\rangle + \langle \psi | \widehat{A} \left(\frac{d}{dt} |\psi\rangle \right).$$

► L'évolution des états $|\psi\rangle$ étant donnée par (troisième principe) : $i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = \widehat{H} |\psi\rangle$, $-i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi | = \langle \psi | \widehat{H}^\dagger$, il s'en suit que l'évolution de la mesure de toute observable \widehat{A} est dictée par le théorème suivant,

Théorème d'Ehrenfest : l'évolution de la mesure de toute observable \widehat{A} est donnée par

$$\frac{d}{dt} \langle \widehat{A} \rangle_{|\psi\rangle} = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | [\widehat{A}, \widehat{H}] |\psi\rangle + \langle \psi | \frac{\partial \widehat{A}}{\partial t} |\psi\rangle.$$

► L'évolution des grandeurs est donc gouvernée par le Hamiltonien, lequel régit l'évolution temporelle des états du système via l'équation de Schrödinger.

► **Remarque :** si un opérateur \hat{O} dépend explicitement du temps, on a

$$[\hat{O}(t), \hat{O}(t)] = 0, \forall t, \text{ mais } [\hat{O}(t), \hat{O}(t')] \neq 0, \forall t \neq t'. \quad (5.26)$$

► **Remarque :** avant d'aborder la résolution d'un problème quantique, il est utile de rechercher les observables qui commutent avec \hat{H} afin d'identifier les invariances du système. Cela revient à chercher les générateurs (voir Chapitre 7) des transformations sous lesquelles le système est invariant, grâce au théorème d'Ehrenfest.

5.4.2 Conséquences du Théorème d'Ehrenfest

— **Conservation de la norme :** si $\hat{A} = \mathbb{1}$, l'opérateur identité commutant avec tout opérateur, il s'en suit que

$$\frac{d}{dt} \langle \psi | \psi \rangle = 0. \quad (5.27)$$

— **Conservation de l'énergie pour un système isolé :** si $\hat{A} = \hat{H}$, comme \hat{H} est une observable qui ne dépend pas explicitement du temps (système isolé), alors

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{H} \rangle_{|\psi\rangle} = 0. \quad (5.28)$$

— **Conservation de l'impulsion pour une particule libre :** si $\hat{A} = \hat{\vec{p}}$, comme les composantes de $\hat{\vec{p}}$ commutent avec \hat{H} dans le cas où le potentiel est nul (particule libre), alors

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\vec{p}} \rangle_{|\psi\rangle} = \vec{0}. \quad (5.29)$$

Autrement dit, la mesure de l'impulsion est une constante du mouvement ; le système est invariant par translation.

— **Conservation du moment cinétique dans le cas d'un potentiel central $\hat{V}(\vec{r})$:** dans le cas où $\hat{A} = \hat{\vec{L}}$, $\hat{\vec{L}}$ étant l'opérateur moment cinétique, le système est invariant par rotation le long d'un axe \vec{u} . En effet, on peut montrer grâce à

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C], \quad [AB, C] = A[B, C] + B[A, C],$$

que quelque soit la direction \vec{u} , on a

$$[\hat{V}(\vec{r}), \hat{\vec{L}}_{\vec{u}}] = 0, \quad \left[\frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{\vec{L}}_{\vec{u}} \right] = 0. \text{ Il s'en suit que } [\hat{H}, \hat{\vec{L}}_{\vec{u}}] = 0, \forall \vec{u}.$$

L'opérateur moment cinétique ne dépendant pas explicitement du temps, le théorème d'Ehrenfest exprime l'invariance du système par rotation et donc que la mesure du moment cinétique est une constante du mouvement (dans le cas d'un potentiel dérivant d'un champ de force centrale) :

$$\langle \hat{\vec{L}}_i \rangle_{|\psi\rangle} = \text{constant}, \quad \frac{d}{dt} \langle \hat{\vec{L}} \rangle_{|\psi\rangle} = \vec{0}. \quad (5.30)$$

5.4.3 Lien avec la mécanique analytique

Soit une particule plongée dans un potentiel $V(\vec{r})$. Le Hamiltonien du système est $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$. Les composantes des observables position et impulsion (\hat{r} et \hat{p}) vérifient :

$$[\hat{r}_i, \hat{r}_j] = [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0, \quad [\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}. \quad (5.31)$$

On montre facilement que

$$[\hat{r}_i, \hat{p}_j^n] = n(i\hbar)\hat{p}_j^{n-1}\delta_{ij},$$

$$[\hat{p}_i, \hat{r}_j^n] = -n(i\hbar)\hat{r}_j^{n-1}\delta_{ij}.$$

De même, on montre que quelque soit la fonction $\hat{F} \equiv F(\hat{r}_i, \hat{p}_i)$, on a

$$[\hat{r}_i, \hat{F}] = i\hbar \frac{\partial F}{\partial p_i},$$

$$[\hat{p}_i, \hat{F}] = -i\hbar \frac{\partial F}{\partial r_i}.$$

Dans le cas où $\hat{F} = \hat{H}$, on montre alors que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{r}_i \rangle_{|\psi\rangle} &= \langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial p_i} \rangle_{|\psi\rangle}, \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{p}_i \rangle_{|\psi\rangle} &= -\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial r_i} \rangle_{|\psi\rangle}. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Les équations (5.32) sont similaires aux équations de Hamilton-Jacobi trouvées en mécanique classique. Étant donné qu'en général $F(\langle \hat{r} \rangle) \neq \langle F(\hat{r}) \rangle$, quelque soit la fonction F ; on retrouve les équations du mouvement dictées par la relation fondamentale de la dynamique classique du point matériel seulement dans la limite où les variances (fluctuations) $\Delta \hat{r}$ et $\Delta \hat{p}$ sont négligeables.

5.5 Représentation de Heisenberg

► Le théorème d'Ehrenfest donne l'évolution de la moyenne (mesure) d'une observable \hat{A} , $\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_{|\psi\rangle} = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi \rangle$. Pour arriver à ce résultat, nous avons implicitement utilisé le "point de vue de Schrödinger" : l'observable \hat{A} (l'appareil de mesure) n'"évolue" pas dans le temps, seul l'état lui-même évolue selon l'équation de Schrödinger

$$\frac{d}{dt} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle, \quad |\psi(t)\rangle = \exp -i\frac{\hat{H}}{\hbar}(t-t_0) |\psi(t_0)\rangle, \quad (5.33)$$

qu'on peut récrire comme suit

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t-t_0) |\psi(t_0)\rangle \equiv \exp -i\frac{\hat{H}}{\hbar}(t-t_0) |\psi(t_0)\rangle. \quad (5.34)$$

L'opérateur $\hat{U}(t - t_0)$, appelé à juste titre l'opérateur évolution, est unitaire puisque le Hamiltonien est hermitien :

$$\hat{U}(t - t_0) \equiv \exp -i\frac{\hat{H}}{\hbar}(t - t_0), \quad \hat{U}^\dagger \hat{U} = \mathbb{1}. \quad (5.35)$$

► Le point de vue de Heisenberg est différent : il fait jouer le rôle central de l'évolution temporelle par les observables elles-mêmes, l'état quantique reste "fixé".

La dépendance temporelle des opérateurs, notés \hat{A}_H dans la représentation de Heisenberg, est donnée par une simple translation dans le temps :

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}(t - t_0)^\dagger \hat{A}_H(t_0) \hat{U}(t - t_0), \quad (5.36)$$

où $\hat{A}_H(t_0)$ n'est rien d'autre que l'opérateur définit dans la représentation de Schrödinger $\hat{A} \equiv \hat{A}_S$.

► Si on calcule la valeur moyenne de \hat{A}_H sur un état de la représentation de Heisenberg $|\psi\rangle_H$ (qui sera confondu avec le ket d'état dans la représentation de Schrödinger $|\psi(t_0)\rangle$), on obtient :

$$\langle \psi | \hat{A}_H(t) | \psi \rangle_H = \langle \psi | \hat{U}(t - t_0)^\dagger \hat{A}_H(t_0) \hat{U}(t - t_0) | \psi \rangle_H \quad (5.37)$$

$$= \langle \psi(t) | \hat{A}_S | \psi(t) \rangle_S = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle. \quad (5.38)$$

Ainsi, les deux points de vue sont équivalents.

5.6 Ensemble complet d'observables qui commutent

5.6.1 Utilité

Afin de déterminer l'état quantique d'un système, ou du moins pouvoir préparer un système dans un état quantique donné, on effectue une mesure d'une certaine observable \hat{A} (grâce à l'un des appareils de mesure dont on dispose). Cette mesure donnera une des valeurs propres a du spectre de \hat{A} . Si a n'est pas dégénérée, l'état quantique du système juste après la mesure est aligné au vecteur propre $|a\rangle$, associé à la valeur propre a . Mais si a est dégénérée, l'état quantique du système après la mesure, sera dans le sous espace ε_a associé à cette valeur propre a . L'état quantique sera donc connu avec une ambiguïté d'ordre correspondant à la dégénérence de a .

► Si à présent on réalise une mesure avec une deuxième observable \hat{B} à disposition, telle que $[\hat{B}, \hat{A}] = 0$, on pourrait ne plus avoir cette ambiguïté sur la détermination de l'état quantique juste après la mesure de \hat{B} , si \hat{B} n'a pas de valeur propre dégénérée dans ε_a .

► Le rôle de l'Ensemble Complet d'Observables qui Commutent (E.C.O.C.) est de lever toutes les ambiguïtés liées aux dégénérences. En d'autres termes, l'E.C.O.C. aide à trouver quelles sont les mesures à faire effectuer sur un système pour que son état soit entièrement déterminé. Le problème physique sous-jacent est le suivant : quelles sont les mesures possibles à faire sur un système pour que son état soit complètement déterminé ?

- Grâce aux théorèmes suivants, nous allons voir qu'un E.C.O.C. admet une base commune et unique de vecteurs propres, ce qui permet de lever toute ambiguïté sur la définition d'un état quantique.

5.6.2 Théorèmes utiles

Théorème 1

Soient \hat{A} et \hat{B} deux observables qui commutent, $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. Si $|\psi\rangle$ est vecteur propre de \hat{A} avec la valeur propre associée a , alors $\hat{B}|\psi\rangle$ est aussi vecteur propre de \hat{A} avec la même valeur propre.

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0, \quad \text{si } \hat{A}|\psi\rangle = a\psi\rangle \quad \text{alors } \hat{A}\hat{B}|\psi\rangle = a\hat{B}|\psi\rangle. \quad (5.39)$$

- Si a n'est pas dégénérée, alors $\hat{B}|\psi\rangle$ est proportionnel à $|\psi\rangle$, autrement dit, $|\psi\rangle$ est aussi vecteur propre de \hat{B} .
- Si a est dégénérée, alors $\hat{B}|\psi\rangle \in \varepsilon_a$ - sous espace propre associé à la valeur propre a . On dit que ε_a est globalement invariant ou stable sous \hat{B} .

Théorème 2

Soient \hat{A} et \hat{B} deux observables qui commutent. Si $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ sont deux vecteurs propres de \hat{A} avec des valeurs propres distinctes $a_1 \neq a_2$, on a alors la règle de sélection :

$$\langle\psi_1|\hat{B}|\psi_2\rangle = 0. \quad (5.40)$$

Démonstration : la démonstration est immédiate si on utilise le théorème 1, $\hat{B}|\psi_1\rangle$ est aussi vecteur propre de \hat{A} avec la valeur propre a_1 , il est alors perpendiculaire à tout autre vecteur propre $|\psi_2\rangle$ de \hat{A} associé à une valeur propre différente a_2 .

Théorème 3

Si \hat{A} et \hat{B} sont deux observables qui commutent, on peut construire une base commune des états constituée par les vecteurs propres communs à \hat{A} et \hat{B} .

Démonstration : on se place pour simplifier la démonstration dans le cas discret. Soit $\{|u_n^i\rangle\}$ la base propre de \hat{A} : $\hat{A}|u_n^i\rangle = a_n|u_n^i\rangle$, où $i = 1, 2, \dots, g_n$, g_n étant le degré de dégénérence de la valeur propre a_n . On note $\varepsilon(a_n)$ le sous espace propre associé à la valeur propre a_n . Si on essaie d'écrire l'observable \hat{B} dans la base $\{|u_n^i\rangle\}$, la règle de sélection de l'Eq. (5.40) implique que tous les éléments de matrice de \hat{B} sont nuls sauf dans les sous espace $\varepsilon(a_n)$. Autrement dit, \hat{B} est diagonale par bloc,

$$\langle u_n^i | \hat{B} | u_m^j \rangle = 0, \text{ pour } n \neq m. \quad (5.41)$$

► Si $\forall n, g_n = 1$, alors \widehat{B} est diagonale. Ceci implique que $\{|u_n\rangle\}$ est une base propre commune à \widehat{A} et \widehat{B} .

► Si pour certaine valeurs $a_n, g_n > 1$, alors la matrice \widehat{B} n'est pas nécessairement diagonale dans le bloc $\varepsilon(a_n)$. Cependant, comme \widehat{B} est hermitien, $\widehat{B}_{ij}^{*n} = \widehat{B}_{ji}^n$, il est alors diagonalisable. Une fois diagonalisée dans ce bloc, les nouveaux vecteurs propres de \widehat{B} sont aussi vecteurs propres de \widehat{A} . Autrement dit, la matrice \widehat{A} sera aussi diagonale dans ce bloc car les vecteurs propres de \widehat{B} dans ce bloc sont une combinaison linéaire des vecteurs propres $|u_n^i\rangle, i = 1, g_n$ de \widehat{A} , associés à la même valeur propre a_n . En notant $|u_{n,p}^i\rangle$ les vecteurs propres de \widehat{B} associés à la valeur propre b_n^p ,

$$\begin{aligned}\widehat{B}|u_{n,p}^i\rangle &= b_n^p|u_{n,p}^i\rangle \\ \widehat{A}|u_{n,p}^i\rangle &= a_n|u_{n,p}^i\rangle,\end{aligned}\tag{5.42}$$

on voit que $\{|u_{n,p}^i\rangle\}$ constitue une base propre commune à \widehat{A} et \widehat{B} .

Remarque

Avec deux paramètres α, β réels, on peut construire un troisième opérateur $\widehat{C} = \alpha\widehat{A} + \beta\widehat{B}$. Si \widehat{A} et \widehat{B} sont observables, alors \widehat{C} l'est aussi et si $[\widehat{B}, \widehat{A}] = 0$ alors $[\widehat{C}, \widehat{A}] = [\widehat{C}, \widehat{B}] = 0$. Dans ce cas, la base $\{|u_{n,p}^i\rangle\}$ est aussi une base propre de \widehat{C} avec les valeurs propres associées $\alpha a_n + \beta b_n^p$.

5.6.3 Résumé : E.C.O.C.

► Si $\widehat{A} = \widehat{A}^\dagger$ et si le spectre de \widehat{A} ne présente aucune dégénérescence, alors l'observable \widehat{A} à elle seule constitue un E.C.O.C.. Cet ensemble détermine l'état quantique de manière certaine lorsqu'on effectue une mesure de \widehat{A} (car cette mesure donnera une valeur propre a_n correspondant à un vecteur propre unique $|u_n\rangle$, $\langle\psi|\widehat{A}|\psi\rangle = a_n$ avec la probabilité $P(a_n)$). Si $P(a_n) = 1$, alors l'état du système juste après cette mesure est $|\psi\rangle \propto |u_n\rangle$.

► Si le spectre de \widehat{A} présente au moins une valeur propre dégénérée avec un degré g_n , alors la donnée de a_n ne suffit pas à caractériser le vecteur d'état (puisque il existe g_n vecteurs propres indépendants associés à a_n). On doit donc faire appel à une autre observable $\widehat{B} = \widehat{B}^\dagger$ qui commute avec \widehat{A} . Si la base commune à \widehat{A} et \widehat{B} est unique, c'est à dire si le spectre de \widehat{B} n'est pas dégénéré dans les sous espaces $\varepsilon(a_n)$ associés aux vecteurs propres de a_n , on dira que $\{\widehat{A}, \widehat{B}\}$ forment un E.C.O.C..

Autrement dit, si à chaque couple $\{a_n, b_n\}$ correspond un vecteur unique $|u_n\rangle$, alors $\{\widehat{A}, \widehat{B}\}$ forment un E.C.O.C..

► Si au contraire, ce vecteur n'est pas unique, on doit alors considérer une troisième observable qui commute avec \widehat{A} et \widehat{B} et reprendre le même raisonnement... et ainsi de suite jusqu'à former une base unique de vecteurs propres communs à $\widehat{A}, \widehat{B}, \widehat{C}, \dots$ associés aux multiplets de valeurs propres $\{a_n, b_n, c_n, \dots\}$.

Définition

Un ensemble $\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots\}$ constitue un E.C.O.C. si

- $\hat{A} = \hat{A}^\dagger, \hat{B} = \hat{B}^\dagger, \hat{C} = \hat{C}^\dagger, \dots$
- $[\hat{B}, \hat{A}] = [\hat{C}, \hat{A}] = [\hat{C}, \hat{B}] = \dots = 0,$
- la donnée des valeurs propres de toutes les observables de l'ensemble suffit à déterminer un vecteur propre unique.

De manière équivalente, un ensemble d'observables constitue un E.C.O.C. s'il existe une base unique commune de vecteurs propres pour toutes les observables engagées dans cet ensemble.

CHAPITRE 5. PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE DANS LE FORMALISME
74 DE DIRAC

Chapitre 6

Formalisme de Dirac appliqué à l'oscillateur harmonique

Introduction

Opérateurs création et annihilation

Spectre du Hamiltonien

Construction des états propres du Hamiltonien

"The sciences do not try to explain, they hardly even try to interpret, they mainly make models. By a model is meant a mathematical construct which, with the addition of certain verbal interpretations, describes observed phenomena. The justification of such a mathematical construct is solely and precisely that it is expected to work - that is correctly to describe phenomena from a reasonably wide area. Furthermore, it must satisfy certain esthetic criteria - that is, in relation to how much it describes, it must be rather simple. "

John von Neumann

6.1 Introduction

L'oscillateur harmonique a subi une reformulation dans le cadre de la mécanique quantique (différente de la formulation classique), ce qui a permis d'élucider plusieurs résultats expérimentaux, notamment en physique de la matière condensée.

Dans le Chapitre 3, l'oscillateur harmonique a été étudié dans la formulation de Schrödinger (basée sur la mécanique ondulatoire). Nous allons ici appliquer le formalisme de Dirac et résoudre le problème de l'oscillateur harmonique à une dimension. Le Hamiltonien de ce problème s'écrit comme suit :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} mw^2 \hat{x}^2, \quad \text{avec } [\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar, \quad (6.1)$$

où ω est une constante ayant la dimension de l'inverse d'un temps.

- Dans le Chapitre 3, nous avons résolu l'équation de Schrödinger stationnaire par la mécanique ondulatoire (en représentation position)

$$\hat{H} \psi(x) = E \psi(x), \quad (6.2)$$

et nous avons trouvé les fonctions d'onde ainsi que les énergies propres associées. En particulier, la fonction d'onde de l'état correspondant au niveau fondamental (dont l'énergie associée est $\hbar\omega/2$) est donnée par :

$$\psi_0(x) = C_0 e^{-x^2/(2a^2)}. \quad (6.3)$$

► Dans ce cas à une dimension, les fonctions d'onde s'écrivent en fonction des polynômes de Hermite $H_n(\xi)$ et le spectre ne présente pas de dégénérescence :

$$\begin{cases} \psi_n(x) = \frac{\pi^{-1/4}}{\sqrt{2^n n! a}} e^{-x^2/2a^2} H_n\left(\frac{x}{a}\right), \text{ où } a = \sqrt{\hbar/m\omega}; \\ E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega. \end{cases} \quad (6.4)$$

► Ce modèle simple de l'oscillateur harmonique est très utile en théorie des champs, en mécanique statistique, pour les problèmes à N corps; ...

L'objectif de ce chapitre est de découvrir une méthodologie pour trouver le spectre et les états propres du Hamiltonien, Eq. (6.1), sans avoir recours à la mécanique ondulatoire.

6.2 Opérateurs création et annihilation

En suivant le changement de variables effectué dans le Chapitre 3, $E \rightarrow \frac{\varepsilon}{\hbar\omega}$ et $x \rightarrow y = \frac{x}{a}$, $a = \sqrt{\hbar/m\omega}$, on définit les opérateurs **réduits** \hat{X} et \hat{P} reliés à \hat{x} et \hat{p}_x par

$$\hat{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} \quad \text{et} \quad \hat{P} = \frac{1}{\sqrt{\hbar m\omega}} \hat{p}_x, \quad (6.5)$$

de sorte que le Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{P}^2 + \hat{X}^2). \quad (6.6)$$

Notons que les opérateurs réduits sont hermitiens $\hat{X} = \hat{X}^\dagger$ et $\hat{P} = \hat{P}^\dagger$ et qu'ils n'ont pas de dimension $[\hat{X}] = [\hat{P}] = 1$ (opérateurs adimensionnés). La relation de commutation des observables conjuguées impulsion et position devient

$$[\hat{X}, \hat{P}] = i. \quad (6.7)$$

Afin de trouver le spectre de \hat{H} , et dans le but de simplifier la résolution de l'équation aux valeurs propres, on introduit de nouveaux opérateurs : l'opérateur **annihilation**¹ \hat{a} et l'opérateur **création** \hat{a}^\dagger définis par

$$\hat{a} = \frac{\hat{X} + i \hat{P}}{\sqrt{2}} \quad \text{et} \quad \hat{a}^\dagger = \frac{\hat{X} - i \hat{P}}{\sqrt{2}}. \quad (6.8)$$

1. Cette appellation vient de la définition de l'espace de Fock, un espace de Hilbert utilisé pour décrire les états quantiques avec un nombre variable (inconnu) de particules. Il est défini comme l'espace de Hilbert obtenu par la somme directe des produits tensoriels des espaces de Hilbert pour une particule. L'opérateur création (annihilation) \hat{a}^\dagger (\hat{a}) est un opérateur qui agit sur l'espace de Fock en changeant un état à N particules en un état à $N + 1$ ($N - 1$) particules.

Avec cette définition, il est aisé de vérifier que l'opérateur \hat{a} n'est pas hermitien et que \hat{a} et \hat{a}^\dagger ne commutent pas :

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \mathbb{1}. \quad (6.9)$$

On peut revenir aux observables \hat{X} et \hat{P} et les exprimer en fonction de \hat{a} et \hat{a}^\dagger :

$$\hat{X} = \frac{\hat{a} + \hat{a}^\dagger}{\sqrt{2}} \quad \text{et} \quad \hat{P} = \frac{(\hat{a} - \hat{a}^\dagger)}{i\sqrt{2}}. \quad (6.10)$$

On peut aussi exprimer le Hamiltonien en fonction de \hat{a} et \hat{a}^\dagger ,

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right). \quad (6.11)$$

On vérifie aussi que

$$(\hat{a}^\dagger \hat{a})^\dagger = \hat{a}^\dagger \hat{a}, \quad \text{et que} \quad [\hat{H}, \hat{a}^\dagger \hat{a}] = 0. \quad (6.12)$$

► On posera à partir de maintenant

$$\hat{N} \equiv \hat{a}^\dagger \hat{a}, \quad (6.13)$$

qu'on appellera opérateur **nombre**².

6.3 Spectre du Hamiltonien

Dans cette section, grâce au formalisme de Dirac et sans utiliser les résultats obtenus dans la représentation position, nous allons démontrer que le spectre de l'Hamiltonien est discret avec des valeurs propres : $E_n = \frac{\hbar\omega}{2}(n + 1/2)$. Pour cela, on choisit comme base propre commune à \hat{H} et \hat{N} , la base orthonormée $\{|n\rangle\}$ des états propres du Hamiltonien,

$$\hat{H}|n\rangle = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) |n\rangle = E_n |n\rangle. \quad (6.14)$$

L'équation aux valeurs propres de \hat{N} s'écrit donc

$$\hat{N}|n\rangle = N_n |n\rangle, \quad (6.15)$$

ce qui permet de vérifier que les valeurs propres de \hat{H} et de \hat{N} sont reliées par l'expression

$$E_n = \hbar\omega (N_n + 1/2). \quad (6.16)$$

2. Mesuré dans un état de l'espace de Fock, cet opérateur donnera le nombre d'excitations décrites par cet état.



Dans la suite, on va démontrer que la valeur propre N_n associée à l'état propre $|n\rangle$ de l'opérateur nombre est un entier naturel.

► L'opérateur nombre \hat{N} étant hermitien $\hat{N} = \hat{N}^\dagger$, ses valeurs propres N_n sont donc **réelles**.

► Soit $|n\rangle$ un état propre de \hat{H} , appliquons lui l'opérateur \hat{a}^\dagger et calculons $\hat{N}(\hat{a}^\dagger|n\rangle)$ en utilisant la règle de l'associativité :

$$\hat{N}(\hat{a}^\dagger|n\rangle) = (\hat{a}^\dagger\hat{a})(\hat{a}^\dagger|n\rangle) = \hat{a}^\dagger\hat{a}(\hat{a}^\dagger|n\rangle) = \hat{a}^\dagger(\hat{a}\hat{a}^\dagger)|n\rangle.$$

D'après Eq. (6.9),

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger = \hat{a}^\dagger\hat{a} + \mathbb{1} = \hat{N} + \mathbb{1}, \quad (6.17)$$

il s'en suit que

$$\hat{N}(\hat{a}^\dagger|n\rangle) = \hat{a}^\dagger(\hat{N} + \mathbb{1})|n\rangle = (N_n + 1)\hat{a}^\dagger|n\rangle. \quad (6.18)$$

Le résultat immédiat de cette opération est que $\hat{a}^\dagger|n\rangle$ est un vecteur propre de \hat{N} associé à la valeur propre $(N_n + 1)$.

► En agissant de la même manière, partant d'un état propre $|n\rangle$ \hat{N} (et donc de \hat{H}) sur lequel on applique l'opérateur annihilation \hat{a} , on montre que $\hat{a}|n\rangle$ est aussi un état propre de \hat{N} :

$$\hat{N}(\hat{a}|n\rangle) = (\hat{a}^\dagger\hat{a})(\hat{a}|n\rangle) = (\hat{a}\hat{a}^\dagger - \mathbb{1})(\hat{a}|n\rangle) = \hat{a}\hat{N}|n\rangle - \hat{a}|n\rangle = (N_n - 1)(\hat{a}|n\rangle). \quad (6.19)$$

Les équations (6.18) et (6.19) montrent que $\hat{a}^\dagger|n\rangle$ et $\hat{a}|n\rangle$ sont vecteurs propres de \hat{N} avec les valeurs propres $N_n + 1$ et $N_n - 1$, respectivement. Du fait que le Hamiltonien \hat{H} commute avec \hat{N} , ils sont aussi vecteurs propres de \hat{H} avec les valeurs propres $\hbar\omega(N_n + 3/2)$ et $\hbar\omega(N_n - 1/2)$, respectivement.

► Calculons à présent la norme de $\hat{a}|n\rangle$:

$$\|\hat{a}|n\rangle\|^2 = \langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle \equiv \langle n|\hat{N}|n\rangle = N_n\langle n|n\rangle = N_n. \quad (6.20)$$

La fait que la norme soit positive implique que $N_n \geq 0$.

► En appliquant à présent plusieurs fois de suite l'opérateur annihilation \hat{a} sur un état propre donné $|n\rangle$, on trouve les valeurs successives $N_n - 1$, $N_n - 2$, ..., jusqu'à la valeur la plus petite, qui correspondra à la valeur nulle (cf. Eq. (6.20)) :

vecteur propre de \hat{N}	\longleftrightarrow	valeur propre de \hat{N}	\longleftrightarrow	valeur propre de \hat{H}
$\hat{a} n\rangle$	\longleftrightarrow	$N_n - 1$	\longleftrightarrow	$\hbar\omega(N_n - 1/2)$
$\hat{a}^2 n\rangle$	\longleftrightarrow	$N_n - 2$	\longleftrightarrow	$\hbar\omega(N_n - 3/2)$
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots
$\hat{a}^p n\rangle$	\longleftrightarrow	$N_n - p$	\longleftrightarrow	$\hbar\omega(N_n - p + 1/2)$

(6.21)

On voit ainsi que par application successives de \hat{a}^\dagger (ou de \hat{a}), on passe d'une valeur propre N_n à la suivante (ou à la précédente) en ajoutant (retranchant) une unité.

Comme les valeurs propres de \hat{N} sont positives, il existe une plus petite valeur propre, $N_{n_{\min}}$, telle que $N_{n_{\min}} - 1$ devient négative, ce qui est équivalent à dire que $\hat{a}^{n_{\min}}|n\rangle \equiv 0$. En effet, comme $\hat{a}|n\rangle = \alpha_n|n-1\rangle$ et d'après l'équation (6.20), $\langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = N_n\langle n|n\rangle = |\alpha_n|^2\langle n-1|n-1\rangle$ (α_n étant une phase globale), on déduit que $N_n = |\alpha_n|^2$ et donc que $\hat{a}|n\rangle = \sqrt{N_n}|n-1\rangle$. Si $N_n = 0$ alors $\hat{a}|n\rangle = 0$ et la série s'arrête.

Résumé

Ces deux derniers points impliquent que

- Les valeurs N_n propres de l'opérateur nombre sont des nombres entiers naturels, $N_n \geq 0$, $N_n \equiv n$;
- Les valeurs N_n déterminent complètement le spectre du Hamiltonien :

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle = \hbar\omega(n + 1/2)|n\rangle. \quad (6.22)$$

- Les actions des opérateurs \hat{a} et \hat{a}^\dagger font passer d'un état propre $|n\rangle$ du Hamiltonien aux états précédents et suivants, comme le montre la figure 6.1.

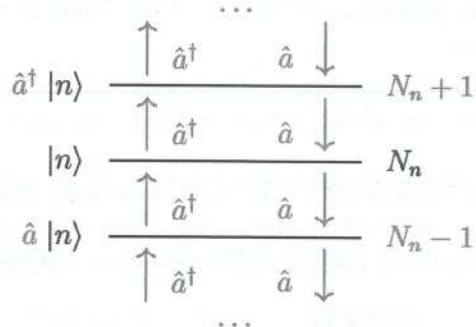


FIGURE 6.1 – Représentation symbolique des actions de \hat{a} et \hat{a}^\dagger sur un état $|n\rangle$.

► Nous avons ainsi construit le spectre d'énergie de l'oscillateur harmonique sans passer par les fonctions de Hermite (Chapitre 3) simplement avec le formalisme de l'espace de Hilbert et des opérateurs.

6.4 Construction des états propres du Hamiltonien

On commence par construire l'état fondamental $|0\rangle$ correspondant à la valeur propre la plus basse, $\hbar\omega/2$, tel que $\hat{N}|0\rangle = 0|0\rangle = 0$ et $\hat{a}|0\rangle = 0$. En reprenant la définition de l'Eq. (6.8), l'état fondamental sera donné par

$$(\hat{X} + i\hat{P})|0\rangle = 0. \quad (6.23)$$

En repassant aux observables dimensionnées de position et impulsion, \hat{x} et \hat{p} , et en exprimant l'état fondamental en représentation position, $\varphi_0(x) \equiv \langle x|0\rangle$, l'Eq. (6.23) s'écrit en représentation

$$\langle x|(\hat{x} + i\hat{p})|0\rangle = (\hat{x} + i\hat{p})\langle x|0\rangle = \frac{\hbar}{m}\langle x|\frac{d}{dx}|0\rangle = \frac{\hbar}{m}\langle x|\frac{d}{dx}|0\rangle = 0.$$

position :

$$\left(\frac{m\omega}{\hbar} \hat{x} + \frac{d}{dx} \right) \phi_0(x) = 0. \quad (6.24)$$

On montre très facilement que cette équation n'a qu'une seule solution qui s'écrit :

$$\phi_0(x) = \alpha_0 e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}, \quad (6.25)$$

où α_0 est une constante de normalisation (on avait trouvé cette solution dans le Chapitre 3). Le niveau d'énergie $\hbar\omega/2$ est donc **non dégénéré**.

► On peut montrer que dans ce cas de l'oscillateur à une dimension, le spectre d'énergie est complètement **non dégénéré**. Pour cela, on procède par récurrence :

- le niveau fondamental $E_0 = \hbar\omega/2$ est non dégénéré, comme on vient de montrer ;
- on suppose que le niveau $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ est non dégénéré ;
- et on prouve que le niveau suivant $E_{n+1} = \hbar\omega(n + 3/2)$ est lui aussi non dégénéré.

Soit l'état $|n+1\rangle$, le vecteur propre de l'opérateur nombre \hat{N} associé à la valeur propre $n+1$. On sait que $\hat{a}|n+1\rangle$ est vecteur propre de \hat{N} associé à la valeur propre n et donc un vecteur propre de \hat{H} avec la valeur propre $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$. Comme ce niveau E_n est supposé non dégénéré (récurrence), alors

$$\hat{a}|n+1\rangle = \alpha|n\rangle, \quad \text{et} \quad \hat{a}^\dagger \hat{a}|n+1\rangle = \alpha \hat{a}^\dagger|n\rangle \Rightarrow |n+1\rangle = \frac{\alpha \hat{a}^\dagger|n\rangle}{n+1}, \quad (6.26)$$

ce qui définit (à une phase globale près) de manière unique l'état $|n+1\rangle$ associé à la valeur propre $n+1$. Ceci implique donc que le niveau E_{n+1} est aussi non dégénéré.

On peut fixer la constante α de l'équation (6.26) par la normalisation des états, $\langle n|n \rangle = 1, \forall n$:

$$\begin{aligned} \|\hat{a}^\dagger|n\rangle\|^2 &= \left\| \frac{(n+1)}{\alpha} |n+1\rangle \right\|^2 = \left| \frac{(n+1)}{\alpha} \right|^2 \\ &= \langle n|\hat{a}\hat{a}^\dagger|n\rangle = \langle n|\hat{N} + 1|n\rangle = (n+1)\langle n|n \rangle = n+1, \end{aligned} \quad (6.27)$$

d'où

$$(n+1) = \frac{(n+1)^2}{\alpha^2} \Rightarrow \alpha = \beta\sqrt{n+1},$$

où β est une phase globale. On déduit enfin

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \quad (6.28)$$

On peut procéder de la même manière et montrer que

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle. \quad (6.29)$$

► En appliquant successivement \hat{a}^\dagger sur l'état fondamental, on peut vérifier que

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle. \quad (6.30)$$

Ainsi, on a construit tous les états $|n\rangle$ de l'oscillateur harmonique à partir de l'état fondamental $|0\rangle$.

- Comme on a construit $|0\rangle$ en représentation position, on peut utiliser l'Eq. (6.30) pour montrer que les fonctions propres sont données par

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \frac{1}{\sqrt{2^n}} \left(x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right)^n \varphi_0(x), \quad (6.31)$$

qui correspond à une formule compacte pour la définition des fonctions de Hermite.

Remarque

L'opérateur \hat{a}^\dagger (\hat{a}) change l'état d'énergie E_n à l'état d'énergie E_{n+1} (E_{n-1}). Autrement dit, \hat{a}^\dagger crée une excitation (photon, phonon, ...) pour le système et \hat{a} annihile cette excitation. Comme $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$, on voit que l'opérateur nombre \hat{N} compte les états d'excitation ($n \geq 0$). Il est donc naturel d'écrire $\hat{H} = (\hat{N} + \frac{1}{2}) \hbar\omega$, ce qui représente le nombre d'états excités apportant une énergie $\hbar\omega$ à chaque transition, $\hbar\omega/2$ étant l'énergie de l'état fondamental.

- On peut à présent utiliser ce formalisme (sans avoir recours aux fonctions d'onde) et calculer les éléments de matrice, c'est à dire des grandeurs physiques, juste à l'aide de l'action des opérateurs \hat{a}^\dagger et \hat{a} . Par exemple, on peut montrer que l'énergie potentielle $\hat{U} = \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$ a comme valeur moyenne (sur $|n\rangle$)

$$\langle n|\hat{U}|n\rangle = \frac{m\omega^2}{2} \langle n|\hat{x}^2|n\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}(n + \frac{1}{2}). \quad (6.32)$$

On peut aussi montrer que la valeur moyenne de l'énergie cinétique, \widehat{E}_c , est donnée par

$$\langle n|\widehat{E}_c|n\rangle = \frac{1}{2m} \langle n|\hat{p}^2|n\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}(n + \frac{1}{2}). \quad (6.33)$$

La somme $\langle n|\widehat{E}_c|n\rangle + \langle n|\hat{U}|n\rangle = \langle n|\hat{H}|n\rangle$ donne bien l'énergie totale $\hbar\omega(n + 1/2)$.

CHAPITRE 6. FORMALISME DE DIRAC APPLIQUÉ À L'OSCILLATEUR
HARMONIQUE

Il est intéressant de constater que l'équation de Dirac pour l'oscillateur harmonique n'est pas différente de celle de Schrödinger.

Il suffit de faire apparaître la partie temporelle de l'opérateur de Dirac et de faire apparaître la partie temporelle de l'opérateur de Schrödinger.

On obtient alors l'équation de Dirac pour l'oscillateur harmonique :

Il est intéressant de constater que l'équation de Dirac pour l'oscillateur harmonique n'est pas différente de celle de Schrödinger.

Il suffit de faire apparaître la partie temporelle de l'opérateur de Dirac et de faire apparaître la partie temporelle de l'opérateur de Schrödinger.

On obtient alors l'équation de Dirac pour l'oscillateur harmonique :

Il est intéressant de constater que l'équation de Dirac pour l'oscillateur harmonique n'est pas différente de celle de Schrödinger.

Il suffit de faire apparaître la partie temporelle de l'opérateur de Dirac et de faire apparaître la partie temporelle de l'opérateur de Schrödinger.

On obtient alors l'équation de Dirac pour l'oscillateur harmonique :

Il est intéressant de constater que l'équation de Dirac pour l'oscillateur harmonique n'est pas différente de celle de Schrödinger.

Il suffit de faire apparaître la partie temporelle de l'opérateur de Dirac et de faire apparaître la partie temporelle de l'opérateur de Schrödinger.

On obtient alors l'équation de Dirac pour l'oscillateur harmonique :

Il est intéressant de constater que l'équation de Dirac pour l'oscillateur harmonique n'est pas différente de celle de Schrödinger.

Il suffit de faire apparaître la partie temporelle de l'opérateur de Dirac et de faire apparaître la partie temporelle de l'opérateur de Schrödinger.

On obtient alors l'équation de Dirac pour l'oscillateur harmonique :

Chapitre 7

Symétries et invariances

Introduction

Groupe de transformations de Galilée et générateurs

Transformation des états et des opérateurs

Application au cas d'une particule non relativiste

Lien entre générateurs et observables

"Symmetry, as wide or as narrow as you may define it, is one idea by which man through the ages has tried to comprehend and create order, beauty, and perfection. "

Hermann Weyl. Symmetry.

7.1 Introduction

Une façon d'obtenir une correspondance entre les observables et les opérateurs est d'utiliser les symétries dont le rôle crucial est d'obtenir des informations les plus complètes possibles sur les propriétés d'un système quantique.

- En mécanique quantique on suppose pour simplifier
 - i) que l'espace géométrique est continu et que ses dimensions sont indépendantes les unes des autres, ce qui est vérifié à l'échelle atomique et nucléaire ;
 - ii) que les phénomènes décrits par la mécanique quantique sont **non relativistes**, c'est à dire que le temps t est un paramètre d'évolution et que c , la vitesse de la lumière, est considérée comme infinie. Il existe une version relativiste très bien développée et vérifiée, qu'on n'abordera pas dans ce cours ;
 - iii) il n'existe que **trois dimensions** spatiales et une temporelle, autrement dit, l'espace-temps est de dimension 4.
- Les lois de la Nature (c'est à dire la physique) sont invariantes (dans le cadre de ces hypothèses) sous une transformation de Galilée (**rotation, translation et transformation entre deux référentiels en mouvement uniforme l'un par rapport à l'autre**).
- Pour vérifier et exploiter les symétries d'un système, on doit étudier (et comprendre) comment

les états et les observables se transforment sous les transformations de Galilée, pour assurer l'invariance des grandeurs physiques et des phénomènes.

7.2 Groupe de Galilée

- Considérons une transformation générale $g(R(\theta), \vec{a}, \vec{u}, b)$ du groupe de Galilée, où
 - R_θ désigne une rotation dans l'espace (matrice 3×3),
 - \vec{a} désigne une translation uniforme,
 - \vec{u} désigne le vecteur de translation uniforme en passant d'un référentiel à un autre référentiel galiléen,
 - b désigne une translation dans le temps d'une quantité fixe (b).

Un vecteur \vec{W} de l'espace se transforme sous g selon

$$\begin{cases} \vec{W} \rightarrow \vec{W}' = R(\vec{W}) + \vec{a} + \vec{u} t, \\ t \rightarrow t' = t + b. \end{cases} \quad (7.1)$$

Cette transformation est caractérisée par **10 paramètres** qui sont les 3 angles de mélange pour R , les 3 composantes pour la translation \vec{a} , 3 autres pour \vec{u} et enfin le paramètre b .

- Afin d'établir les propriétés du groupe, appliquons deux transformations successives du type g , $g_1(R_1, \vec{a}_1, \vec{u}_1, b_1)$ et $g_2(R_2, \vec{a}_2, \vec{u}_2, b_2)$ sur un vecteur (\vec{W}, t) .

$$\begin{cases} \vec{W} \rightarrow \vec{W}' = R_1(\vec{W}) + \vec{a}_1 + \vec{u}_1 t \rightarrow \vec{W}'' = R_2(R_1(\vec{W}) + \vec{a}_1 + \vec{u}_1 t) + \vec{a}_2 + \vec{u}_2(t + b_1), \\ t \rightarrow t' = t + b_1 \rightarrow t'' = t' + b_2 = t + b_1 + b_2. \end{cases} \quad (7.2)$$

$$\begin{cases} \vec{W}'' = R_2R_1(\vec{W}) + R_2(\vec{a}_1) + \vec{a}_2 + R_2(\vec{u}_1)t + \vec{u}_2t + b_1\vec{u}_2, \\ t'' = t' + b_2 = t + b_1 + b_2. \end{cases} \quad (7.3)$$

Si on pose

$$\left. \begin{array}{l} R_3 = R_2R_1 \\ \vec{a}_3 = R_2(\vec{a}_1) + \vec{a}_2 + b_1\vec{u}_2 \\ \vec{u}_3 = R_2(\vec{u}_1) + \vec{u}_2 \\ b_3 = b_1 + b_2 \end{array} \right\} \rightarrow (R_3, \vec{a}_3, \vec{u}_3, b_3), \quad (7.4)$$

on se rend compte que

$$g_1(R_1, \vec{a}_1, \vec{u}_1, b_1) \times g_2(R_2, \vec{a}_2, \vec{u}_2, b_2) = g_3(R_3, \vec{a}_3, \vec{u}_3, b_3).$$

est aussi une transformation de Galilée.

- Par définition, une telle transformation conserve les propriétés physiques d'un système. En mécanique quantique, l'invariance sous une transformation est assurée si la probabilité d'avoir un événement équivalent dans deux référentiels (reliés par une transformation de Galilée) est la même.

7.3 Comment se transforment les états et les opérateurs ?

Soit un système physique décrit par un vecteur d'état $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_H$.

À une transformation g donnée du groupe de Galilée correspond un opérateur $U(g)$ agissant dans l'espace de Hilbert \mathcal{E}_H .

- Effectuer une transformation g sur un système physique consiste à appliquer l'opérateur $U(g)$ sur les états :

$$\begin{cases} |\psi\rangle \longrightarrow |\psi'\rangle = U(g) |\psi\rangle, \\ \langle\psi| \longrightarrow \langle\psi'| = \langle\psi| U^\dagger(g). \end{cases} \quad (7.5)$$

Soit \widehat{A} une observable agissant dans \mathcal{E}_H . Ses valeurs propres et vecteurs propres associés sont donnés par l'équation aux valeurs propres

$$\widehat{A}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle. \quad (7.6)$$

On suppose pour simplifier la discussion que le spectre des valeurs propres est non dégénéré.

En mécanique quantique, l'invariance sous une transformation g du groupe de Galilée est assurée si la probabilité d'avoir un événement équivalent dans le système avant et après la transformation est la même. Autrement dit, la probabilité de trouver la valeur a_i comme résultat de la mesure de l'observable \widehat{A} sur un état $|\psi\rangle$ est conservée.

$$\begin{cases} |a_i\rangle \longrightarrow |a'_i\rangle = U(g) |a_i\rangle, \\ P(a_i) \longrightarrow P'(a_i) = \frac{|\langle\psi'|a'_i\rangle|^2}{\langle\psi'|\psi'\rangle} = \frac{|\langle\psi|U^\dagger(g)U(g)|a_i\rangle|^2}{\langle\psi|U^\dagger(g)U(g)|\psi\rangle} = P(a_i). \end{cases} \quad (7.7)$$

La norme étant conservée, il s'en suit que l'opérateur $U(g)$ doit être **unitaire** afin d'assurer l'invariance de la probabilité sous la transformation g :

$$U^\dagger(g)U(g) = U(g)U^\dagger(g) = \mathbb{1}. \quad (7.8)$$

Remarque

L'opérateur $U(g)$ n'est pas hermitien. C'est l'unitarité qui assure la conservation de la norme et des probabilités :

$$\widehat{A} \longrightarrow \widehat{A}, \quad (7.9)$$

$$|\psi\rangle \longrightarrow |\psi'\rangle = U(g) |\psi\rangle, \quad (7.10)$$

$$\frac{\langle\psi|\widehat{A}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \longrightarrow \frac{\langle\psi'|\widehat{A}'|\psi'\rangle}{\langle\psi'|\psi'\rangle} = \frac{\langle\psi|U^\dagger(g)\widehat{A}U(g)|\psi\rangle}{\langle\psi|U^\dagger(g)U(g)|\psi\rangle} = \frac{\langle\psi|\widehat{A}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}. \quad (7.11)$$

Il s'en suit que les observables se transforment sous g selon :

$$\widehat{A} = U^\dagger(g) \widehat{A}' U(g) \Rightarrow \widehat{A}' = U(g) \widehat{A} U^\dagger(g). \quad (7.12)$$

$$\frac{1}{i} \ln \left(\frac{1}{i} \right) = \frac{1}{2} \cdot 2 = 1$$

Résumé

Une transformation du groupe de Galilée agissant sur un système décrit par le ket $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_H$ est équivalente à appliquer un opérateur $U(g)$ unitaire ($U^\dagger(g)U(g) = \mathbb{1}$) agissant sur les états $|\psi\rangle$ de l'espace de Hilbert, et qui transforme les opérateurs selon

$$\begin{aligned}\widehat{A} &\longrightarrow \widehat{A}' = U(g) \widehat{A} U^\dagger(g), \\ |\psi\rangle &\longrightarrow |\psi'\rangle = U(g) |\psi\rangle.\end{aligned}$$

- Comme la transformation g est définie par 10 paramètres (cas général), on définit $U(g)$ par un produit de **10 opérateurs unitaires**.
- Par ailleurs, comme la transformation g appartient au groupe des transformations **continues**, on caractérise chacun des opérateurs unitaires par un “**générateur**” de la transformation. Pour le voir, on considère une transformation infinitésimale

$$U(g) = \mathbb{1} - i\epsilon \widehat{G} + \dots, \quad (7.13)$$

où ϵ est un paramètre réel infinitésimal et \widehat{G} un opérateur qui doit être **hermitien** afin d'assurer l'unitarité de $U(g)$,

$$U(g)U^\dagger(g) = \mathbb{1} \Rightarrow \widehat{G} = \widehat{G}^\dagger. \quad (7.14)$$

Sous la transformation infinitésimale de l'Eq. (7.13) et en utilisant Eq. (7.12) les états et opérateurs se transforment selon

$$\widehat{A} \longrightarrow \widehat{A}' = (\mathbb{1} - i\epsilon \widehat{G} + \dots) \widehat{A} (\mathbb{1} + i\epsilon \widehat{G} + \dots) = \widehat{A} + i\epsilon[\widehat{A}, \widehat{G}] \equiv \widehat{A} + \delta\widehat{A}, \quad (7.15)$$

$$|\psi\rangle \longrightarrow |\psi'\rangle = (\mathbb{1} - i\epsilon \widehat{G} + \dots) |\psi\rangle \equiv |\psi\rangle + |\delta\psi\rangle. \quad (7.16)$$

On dit que \widehat{G} est le **générateur** de la transformation car ce dernier génère au premier ordre les modifications des opérateurs et des états comme : $\delta\widehat{A} = i\epsilon[\widehat{A}, \widehat{G}]$ et $|\delta\psi\rangle = -i\epsilon \widehat{G} |\psi\rangle$.

- Une transformation du groupe de Galilée s'écrit donc de manière générale (grâce à l'Eq. (7.4)) comme un produit de 10 opérateurs unitaires $U_{\widehat{G}_j}(g)$,

$$U(g) \equiv \prod_{j=1}^{10} e^{-ic_j \widehat{G}_j}, \quad (7.17)$$

où c_j sont des paramètres réels et $\widehat{G}_j = \widehat{G}_j^\dagger$ les générateurs, $j = 1, 2, \dots, 10$.

- Notons que le produit $\prod_{j=1}^{10}$ n'est pas commutatif puisque les générateurs ne commutent pas entre eux en général. Il faudra par conséquent respecter l'ordre des transformations appliquées au système.

7.4 Relations de commutation entre les générateurs

Les générateurs \widehat{G}_i étant hermitiens, et donc observables, il serait intéressant d'étudier les relations de commutation entre les générateurs (dans le but de construire des E.C.O.C.). Pour

cela, il suffit d'appliquer deux transformations du type g , infinitésimales et successives, avec

$$U(g_2 g_1) \simeq \mathbb{1} - i \sum_j c_j^{1,2} \widehat{G}_j + \mathcal{O}\left((c_j^{1,2})^2\right) \quad (\text{au 1er ordre}). \quad (7.18)$$

► En imposant que le résultat de la composition de deux transformations de Galilée g_1 et g_2 soit aussi une transformation de Galilée (comme on a vu dans l'Eq. (7.4)), il s'en suit que :

$$U(g_2 g_1) = e^{i\alpha(g_2, g_1)} U(g_2) U(g_1), \quad (7.19)$$

où $\alpha(g_2, g_1)$ est une phase qui dépend des transformations g_1 et g_2 .

► En dénombrant et dénommant les générateurs \widehat{G}_j :

3 générateurs de **rotation** $\rightarrow \widehat{J}_i$, $i = 1, 2, 3$

3 générateurs de **translation** $\rightarrow \widehat{P}_i$, $i = 1, 2, 3$

3 générateurs de **changement de référentiel** le long de l'axe $i \rightarrow \widehat{E}_i$, $i = 1, 2, 3$

1 générateur pour le **déplacement du temps** $\rightarrow \widehat{h}$,

il découle de l'Eq. (7.19) (et du fait qu'il s'agisse de transformations unitaires, c'est-à-dire que tous les générateurs sont hermitiens) que

$$[\widehat{J}_i, \widehat{J}_j] = i\varepsilon_{ijk} \widehat{J}_k, \quad (7.20)$$

$$[\widehat{J}_i, \widehat{P}_j] = i\varepsilon_{ijk} \widehat{P}_k, \quad (7.21)$$

$$[\widehat{J}_i, \widehat{E}_j] = i\varepsilon_{ijk} \widehat{E}_k, \quad (7.22)$$

$$[\widehat{J}_i, \widehat{h}] = 0, \quad (7.23)$$

$$[\widehat{E}_i, \widehat{h}] = i\widehat{P}_i, \quad (7.24)$$

$$[\widehat{E}_i, \widehat{P}_j] = i\delta_{ij} M \mathbb{1}, \quad (7.25)$$

$$[\widehat{E}_i, \widehat{E}_j] = 0, \quad (7.26)$$

$$[\widehat{P}_i, \widehat{P}_j] = 0, \quad (7.27)$$

$$[\widehat{P}_i, \widehat{h}] = 0, \quad (7.28)$$

où ε_{ijk} sont les constantes de structure, composantes du tenseur de Levi-Civita complètement antisymétrique ($\varepsilon_{123} = 1$, $\varepsilon_{231} = -1$, ...). M représente une quantité qui prendra une dimension physique (M représentera une masse) dans la section suivante, tout comme les générateurs ci-dessus.

Les équations (7.20)-(7.28) constituent les relations de commutations des générateurs du groupe de Galilée.

► A priori, ces générateurs tels que définis ci-dessus, n'ont pas de dimension physique définie à cette étape du raisonnement.

7.5 Application au cas d'une particule non relativiste

Soit une particule non relativiste de masse M . Son état est donné par la fonction d'onde $\psi(\vec{r}) \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ qui vérifie l'équation de Schrödinger.

► Considérons l'observable position $\widehat{\vec{Q}} = (\widehat{q}_1, \widehat{q}_2, \widehat{q}_3)$: ses vecteurs propres sont les états $|\vec{r}\rangle$, qui constituent une base hilbertienne continue, tels que

$$\widehat{\vec{Q}}\psi(\vec{r}) = \vec{r}\psi(\vec{r}). \quad (7.29)$$

En affectant à cette particule un référentiel, ce dernier se déplacerait à une vitesse définie par :

$$\frac{d}{dt} \langle \widehat{\vec{Q}} \rangle = \langle \widehat{\vec{v}} \rangle, \quad (7.30)$$

où la mesure se fait à l'instant t sur un état normé $|\psi\rangle$, et sachant que l'observable position ne dépend pas explicitement du temps :

$$\begin{aligned} \langle \psi(t) | \vec{v} | \psi(t) \rangle &= \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \widehat{\vec{Q}} | \psi(t) \rangle = \left(\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \right) \widehat{\vec{Q}} | \psi(t) \rangle \\ &\quad + \langle \psi(t) | \widehat{\vec{Q}} \left(\frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle \right). \end{aligned} \quad (7.31)$$

On va effectuer sur ce système plusieurs transformations de Galilée dans le but de cerner les générateurs.

Transformation de Galilée 1 : translation dans le temps $g(0, \vec{0}, \vec{0}, t)$

Dans ce cas, l'opérateur unitaire s'écrit $U(t) = e^{-i\hat{h}t}$, avec $\hat{h} = \hat{h}^\dagger$.

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{h}t} |\psi(0)\rangle \Rightarrow \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = -i\hat{h} |\psi(t)\rangle; \quad (7.32)$$

$$\text{Eqs.(7.30) et (7.31)} \Rightarrow \langle \psi(t) | \vec{E} | \psi(t) \rangle = i \langle \psi(t) | \hat{h}, \widehat{\vec{Q}} | \psi(t) \rangle \Leftrightarrow \boxed{\widehat{\vec{E}} = i[\hat{h}, \widehat{\vec{Q}}]} \quad (7.33)$$

► L'observable $\widehat{\vec{Q}}$ ayant la dimension d'une longueur (position), le générateur $\widehat{\vec{E}}$ représente donc la vitesse d'une particule libre, mais comme a priori on ne connaît pas \hat{h} (le générateur de la translation dans le temps), on va le déterminer pour des cas simples grâce aux transformations de Galilée.

Transformation de Galilée 2 : translation dans l'espace $g_2(0, \vec{a}, \vec{0}, 0)$

Dans ce cas, l'opérateur unitaire agissant sur les kets s'écrit : $U(g_2) = e^{-i \vec{a} \cdot \widehat{\vec{P}}}$, où $\widehat{\vec{P}} = \widehat{\vec{P}}^\dagger$.

Reprendons l'opérateur position dont l'équation aux valeurs propres s'écrit en représentation position $\widehat{\vec{Q}}\psi(\vec{r}) = \vec{r}\psi(\vec{r})$. L'application de cette transformation $g(0, \vec{a}, \vec{0}, 0)$ change les états et l'observable position comme suit :

$$\begin{aligned} |\vec{r}\rangle &\rightarrow |\vec{r} + \vec{a}\rangle, \\ \widehat{\vec{Q}} &\rightarrow \widehat{\vec{Q}}' = e^{-i\vec{a}\cdot\vec{P}} \widehat{\vec{Q}} e^{+i\vec{a}\cdot\vec{P}}, \end{aligned} \quad (7.34)$$

de sorte que l'équation aux valeurs propres (7.6) devient

$$\begin{aligned} \widehat{\vec{Q}}'|\vec{r}\rangle &= e^{-i\vec{a}\cdot\vec{P}} \widehat{\vec{Q}} e^{+i\vec{a}\cdot\vec{P}} |\vec{r}\rangle = e^{-i\vec{a}\cdot\vec{P}} \widehat{\vec{Q}} |\vec{r} - \vec{a}\rangle \\ &= e^{-i\vec{a}\cdot\vec{P}} (\vec{r} - \vec{a}) |\vec{r} - \vec{a}\rangle \\ &= e^{-i\vec{a}\cdot\vec{P}} (\vec{r} - \vec{a}) |\vec{r} - \vec{a}\rangle = (\vec{r} - \vec{a}) e^{-i\vec{a}\cdot\vec{P}} |\vec{r} - \vec{a}\rangle = (\vec{r} - \vec{a}) |\vec{r}\rangle \\ &\equiv \left(\widehat{\vec{Q}} - \vec{a} \mathbb{1} \right) |\vec{r}\rangle \\ \Rightarrow \widehat{\vec{Q}}' &= \widehat{\vec{Q}} - \vec{a} \mathbb{1}. \end{aligned} \quad (7.35)$$

Les équations (7.34) et (7.35) ne sont équivalentes que si

$$[\widehat{q}_i, \widehat{P}_j] = +i\delta_{ij} \mathbb{1} \quad (7.36)$$

Transformation de Galilée 3 : rotation θ autour de \vec{u} , $g_3(R_\theta, \vec{0}, \vec{0}, 0)$

Dans ce cas l'opérateur unitaire agissant sur les kets s'écrit : $U(g_3) = e^{-i\theta \widehat{\vec{J}}\cdot\vec{u}}$. Il change les états ainsi que l'observable position, afin d'assurer la conservation de la mesure lors de la transformation, comme suit :

$$|\vec{r}\rangle \rightarrow |\vec{r}'\rangle = e^{-i\theta \widehat{\vec{J}}\cdot\vec{u}} |\vec{r}\rangle, \quad (7.37)$$

$$\widehat{\vec{Q}}' = e^{-i\theta \widehat{\vec{J}}\cdot\vec{u}} \widehat{\vec{Q}} e^{i\theta \widehat{\vec{J}}\cdot\vec{u}}, \quad (7.38)$$

soit pour chacune des composantes

$$\widehat{q}_i' = e^{-i\theta \widehat{\vec{J}}\cdot\vec{u}} \widehat{q}_i e^{i\theta \widehat{\vec{J}}\cdot\vec{u}}. \quad (7.39)$$

Dans le cas d'une transformation infinitésimale, chacune des composantes de l'observable position se transforme comme

$$\widehat{q}_i' = \widehat{q}_i - i\theta \left[\widehat{\vec{J}} \cdot \vec{u}, \widehat{q}_i \right] + \mathcal{O}(\theta^2). \quad (7.40)$$

En partant de l'équation aux valeurs propres de l'observable position $(\widehat{\vec{Q}}'\psi'(\vec{r}) = \vec{r}\psi'(\vec{r}))$ et en procédant de la même façon que pour la translation (dans l'espace), on obtient la relation de commutation suivante :

$$[\widehat{J}_i, \widehat{q}_j] = i\epsilon_{ijk} \widehat{q}_k \quad (7.41)$$

Transformation de Galilée 4 : référentiel en mouvement uniforme $g(0, \vec{0}, \widehat{\vec{E}}, 0)$

En procédant de la même manière que précédemment, on arrive à la relation de commutation

$$\boxed{[\widehat{E}_i, \widehat{q}_j] = 0} \quad (7.42)$$

Résumé

On a dérivé des relations de commutation entre les générateurs de la transformation de Galilée et l'observable position qui, jusqu'à cette étape du raisonnement, était la seule observable considérée, étant donné qu'on transforme la géométrie de l'espace-temps avec $g(R(\theta), \vec{a}, \vec{u}, b)$. Grâce aux relations de commutation (7.25) et (7.36), on déduit que

$$\boxed{\widehat{E}_i = M \widehat{q}_i} \quad (7.43)$$

De plus, grâce à la relation de commutation (7.22), on déduit que

$$\boxed{[\widehat{J}_i, \widehat{q}_j] = i\epsilon_{ijk} \widehat{q}_k} \quad (7.44)$$

7.6 Lien entre générateurs et observables

Nous allons dans cette section affecter des dimensions physiques aux différents générateurs et les exprimer en fonction des observables dont les mesures donnent des informations sur l'état quantique d'un système (à une particule élémentaire).

7.6.1 Cas d'une particule libre sans degrés de liberté interne

Dans ce cas l'ensemble **irréductible d'opérateurs** est composé de \widehat{Q} et \widehat{P} (position et impulsion). Dans la mesure où il n'y a pas de degré de liberté interne (tel que le spin), tout opérateur qui commute en même temps avec \widehat{Q} et \widehat{P} est proportionnel à l'opérateur identité, $\mathbb{1}$. De ce fait, et au vu des équations (7.20), (7.21) et (7.44), on déduit que

$$\boxed{\widehat{J} \equiv \widehat{Q} \wedge \widehat{P}} \quad (7.45)$$

► Les relations de commutation des Eqs. (7.23), (7.24) et (7.28), combinées avec la relation de commutation de l'Eq. (7.25) et avec la relation trouvée entre \widehat{E} (le générateur de changement de référentiel) ainsi qu'avec l'observable position \widehat{Q} , Eq. (7.43), permettent de construire facilement le générateur de déplacement dans le temps \widehat{h} comme suit :

$$\boxed{\widehat{h} = E_0 \mathbb{1} + M \widehat{E}^2 / 2 = E_0 \mathbb{1} + \frac{\widehat{P}^2}{2M}}, \quad (7.46)$$

où E_0 représente une constante ayant la même dimension que celle de \hat{h} , et M ayant par conséquent la dimension d'une masse divisée par une action : $[M] = [\text{masse}]/[\text{action}] = [\text{masse}/\hbar]$, ($\hbar = \frac{\hbar}{2\pi} = 1.0545 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$).

► Enfin et pour pouvoir exprimer les générateurs en fonction des observables Hamiltonien, position et impulsion, on doit substituer dans ce cas de particule libre sans degrés de liberté interne :

$$M \rightarrow m/\hbar, \quad \widehat{P} \rightarrow \widehat{p}/\hbar, \quad \widehat{J} \rightarrow \widehat{L}/\hbar, \quad \widehat{h} \rightarrow \widehat{H}/\hbar \quad (7.47)$$

où m représente la masse de la particule, \widehat{p} son impulsion, \widehat{L} son moment cinétique orbital et \widehat{H} le Hamiltonien du système.

Résumé :

- Le Hamiltonien du système est le générateur des déplacements dans le temps, et l'opérateur unitaire n'est donc rien d'autre que l'opérateur évolution :

$$U(t - t_0) = e^{-i\widehat{H}(t-t_0)/\hbar}. \quad (7.48)$$

- Le générateur de la translation d'un vecteur \vec{a} est l'impulsion, et l'opérateur unitaire de translation s'écrit :

$$U(\vec{a}) = e^{-i\widehat{p}\cdot\vec{a}/\hbar}. \quad (7.49)$$

- Le générateur de la rotation d'un angle θ autour d'un axe \vec{u} est le moment cinétique orbital, et l'opérateur unitaire de rotation s'écrit :

$$U(\theta_{\vec{u}}) = e^{-i\theta\widehat{L}\cdot\vec{u}/\hbar}. \quad (7.50)$$

7.6.2 Lien entre générateur et observable pour une particule avec spin

En réalité, pour une particule libre, les degrés de liberté interne, comme le spin $\widehat{\vec{S}}$ (opérateur qui sera abordé dans la deuxième partie du cours de mécanique quantique), commutent avec la position $\widehat{\vec{Q}}$ et l'impulsion $\widehat{\vec{P}}$ ($[\widehat{\vec{S}}, \widehat{\vec{Q}}] = [\widehat{\vec{S}}, \widehat{\vec{P}}] = 0$). Tout opérateur qui commute en même temps avec $\widehat{\vec{Q}}$ et $\widehat{\vec{P}}$ ne peut être que fonction de ce degré de liberté intrinsèque. Pour construire le générateur de rotation qui satisfait les Eqs. (7.22), (7.21) et (7.44) - après la renormalisation dimensionnelle - :

$$[\widehat{J}_i, \widehat{J}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\widehat{J}_k, \quad (7.51)$$

$$[\widehat{J}_i, \widehat{q}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\widehat{q}_k, \quad (7.52)$$

$$[\widehat{J}_i, \widehat{p}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\widehat{p}_k, \quad (7.53)$$

il suffit d'écrire, par exemple, $\widehat{\vec{J}} = \widehat{\vec{Q}} \wedge \widehat{\vec{p}} + f(\widehat{\vec{S}})$. Le plus simple correspond à :

$$\widehat{\vec{J}} = \widehat{\vec{Q}} \wedge \widehat{\vec{p}} + \widehat{\vec{S}}. \quad (7.54)$$

► Pour satisfaire l'algèbre des moments cinétiques, Eq. (7.51), le spin doit aussi vérifier cette même algèbre :

$$[\widehat{S}_i, \widehat{S}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \widehat{S}_k. \quad (7.55)$$

Dans la définition, Eq. (7.54), on a pris une forme linéaire simple, $\widehat{\vec{S}}$ ayant la dimension d'une action. Une autre forme non linéaire, telle que $\widehat{\vec{S}}^2/\hbar$ ne changerait rien tant que $\widehat{\vec{S}}$ vérifie l'algèbre des commutateurs, Eq. (7.55).

Résumé

Dans le cas général, le Hamiltonien et le moment cinétique sont donnés par

$$\begin{aligned} \widehat{H} &= \frac{\widehat{\vec{p}}^2}{2M} + E_0(\widehat{\vec{S}}), \\ \widehat{\vec{J}} &= \widehat{\vec{Q}} \wedge \widehat{\vec{p}} + \widehat{\vec{S}}, \quad [\widehat{J}_i, \widehat{J}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \widehat{J}_k. \end{aligned}$$

Chapitre 8

Le moment cinétique

Introduction

Observables et E.C.Q.C.

Valeurs propres de \widehat{J}^2 et \widehat{J}_z

Application au moment cinétique orbital

Les harmoniques sphériques

8.1 Introduction

La quantification du moment cinétique avait été obtenue dès 1914 - donc bien avant les développements de la mécanique quantique - par Elie Cartan¹ dans son étude des groupes de Lie.

L'observable moment cinétique $\widehat{\vec{L}} = \widehat{\vec{r}} \wedge \widehat{\vec{p}}$ a comme correspondant classique le moment cinétique orbital (principe de correspondance). Nous avons vu dans le Chapitre 7 du cours Mécanique Quantique I que les trois composantes \widehat{L}_x , \widehat{L}_y et \widehat{L}_z ne commutent pas :

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = i\hbar \widehat{L}_z, \text{ et plus généralement } [\widehat{L}_i, \widehat{L}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \widehat{L}_k. \quad (8.1)$$

Cette règle constitue l'Algèbre de Lie en théorie des groupes².

- ▶ Le moment cinétique est mesuré par rapport à un pôle O : $\vec{r} = \overrightarrow{OM}$, et si ce pôle se déplace vers un autre point O' , alors le moment cinétique $\widehat{\vec{L}} = (\widehat{\vec{r}} - \widehat{\vec{r}}_0) \wedge \widehat{\vec{p}}$ (avec $\vec{r}_0 = \overrightarrow{OO'}$) reste une observable moment orbital qui vérifie l'algèbre (8.1).
- ▶ Comme on a vu dans le Chapitre 7 (cours Mécanique Quantique I), le générateur du groupe des rotations dans le cas où le système correspond à une particule avec un moment cinétique

1. Elie Cartan (1869-1950) mathématicien français dont les premières recherches concernent les groupes et algèbres de Lie (classification de ces algèbres sur le corps des nombres complexes) et la théorie des algèbres associatives. Il a introduit la notion de spineur, vecteur complexe qui permet d'exprimer les rotations dans l'espace, avant la découverte du spin des particules élémentaires en physique quantique (voir Chapitre 3). Il a contribué à affiner les outils mathématiques de la relativité générale, notamment les tenseurs de Ricci, nécessaires au développement de la géométrie de Riemann-Cartan.

2. On note cette algèbre de commutation, Eq. (8.1), de manière générique à tout moment cinétique : $\widehat{J} \wedge \widehat{J} = i\hbar \widehat{J}$.

de spin $\widehat{\vec{S}}$ (degré de liberté interne) est l'opérateur moment cinétique total $\widehat{\vec{J}} \equiv \widehat{\vec{L}} + \widehat{\vec{S}}$, qui vérifie aussi Eq. (8.1).

► Dans le cas d'un système de N particules indépendantes de position/impulsion respectives \vec{r}_i , \vec{p}_i , on définit l'opérateur moment cinétique orbital total comme :

$$\widehat{\vec{L}} = \sum_{i=1}^N \widehat{\vec{L}_i} = \sum_{i=1}^N \widehat{\vec{r}_i} \wedge \widehat{\vec{p}_i}. \quad (8.2)$$

Comme les observables $\widehat{\vec{L}_i}$ et $\widehat{\vec{L}_j}$ commutent quelque soient $i \neq j$ (car les particules sont supposées être indépendantes), le moment cinétique total $\widehat{\vec{L}}$ vérifie aussi l'algèbre (8.1).

Si de plus, ces particules indépendantes possèdent des spins, alors le moment cinétique total qu'on considérera est donné par

$$\widehat{\vec{J}} = \sum_{i=1}^N \left(\widehat{\vec{L}_i} + \widehat{\vec{S}_i} \right). \quad (8.3)$$

Dans la section générale qui suit, on considère le moment cinétique total - le générateur du groupe de Galilée - ($\widehat{\vec{L}}$ ou $\widehat{\vec{L}} + \widehat{\vec{S}}$) qu'on notera $\widehat{\vec{J}}$ et qui vérifie (aussi) :

$$[\widehat{J}_i, \widehat{J}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \widehat{J}_k. \quad (8.4)$$

Dans un premier temps, on va chercher à constituer un ensemble complet d'observables qui commutent dans le but de trouver une base commune d'états propres de moment cinétique permettant la description quantique des états de moment orbital, de spin ou de moment cinétique total.

8.2 Observables et valeurs propres

L'unitarité des opérateurs de transformations de Galilée qui agissent sur les états de l'espace de Hilbert impose que les générateurs de rotations sont hermitiens :

$$\widehat{J}_i^\dagger = \widehat{J}_i, \quad \forall i = 1, 2, 3. \quad (8.5)$$

On peut définir

$$\widehat{\vec{J}}^2 = \widehat{\vec{J}} \cdot \widehat{\vec{J}} = \sum_{i=1}^3 \widehat{J}_i^2 = \widehat{J}_x^2 + \widehat{J}_y^2 + \widehat{J}_z^2, \quad (8.6)$$

et montrer facilement que l'opérateur $\widehat{\vec{J}}^2 \equiv \widehat{J}^2$ (norme au carré du moment cinétique) commute avec toutes les composantes du moment cinétique - donc avec toute projection de ce dernier sur une direction quelconque :

$$[\widehat{\vec{J}}^2, \widehat{J}_i] = 0, \quad \forall i = 1, 2, 3; \quad \left(\Leftrightarrow [\widehat{\vec{J}}^2, \widehat{\vec{J}}] = \vec{0} \right). \quad (8.7)$$

En effet,

$$\sum_j [\hat{J}_j^2, \hat{J}_i] = \sum_j (\hat{J}_j [\hat{J}_j, \hat{J}_i] + [\hat{J}_j, \hat{J}_i] \hat{J}_j) = \sum_k \sum_j i \hbar \underbrace{\varepsilon_{jik}}_{\text{antisymétrique}} \underbrace{(\hat{J}_j \hat{J}_k + \hat{J}_k \hat{J}_j)}_{\text{symétrique sous } [j \leftrightarrow k]} = 0.$$

► À partir des trois opérateurs $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ et des fonctions de ces opérateurs, on peut commencer à former un ensemble complet d'observables qui commutent (E.C.O.C.). Le plus simple est de considérer l'ensemble constitué de \hat{J}^2 et de l'une des composantes de \hat{J} . On choisit traditionnellement \hat{J}_z et \hat{J}^2 pour constituer l'E.C.O.C. et comme représentation les vecteurs $|j, m\rangle$ qui constituent la base commune (et complète) des vecteurs propres de \hat{J}^2 et de \hat{J}_z .

► En réalité cet ensemble $\{\hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ n'est pas encore un ensemble **complet** d'observables qui commutent et donc l'ensemble des $\{|jm\rangle\}$ ne décrit pas complètement les états de l'espace de Hilbert. Si on appelle \hat{A} un opérateur ou un ensemble d'opérateurs, qui complètent l'information sur l'état quantique du système, et qui commutent en même temps avec \hat{J}^2 et \hat{J}_z , on montre qu'on peut toujours trouver des observables \hat{A}_α ($\alpha = 1, 2, \dots$) qui commutent entre elles, telles que $\{\hat{A}, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ forment un E.C.O.C., \hat{A} symbolisant l'ensemble des observables \hat{A}_α (parmi lesquelles se trouve le Hamiltonien du système). Donc, dans la notation " $|jm\rangle$ " il y a une information cachée sur le degré de liberté lié à la valeur propre de \hat{A} , ou à l'ensemble des valeurs propres des observables \hat{A}_α .

8.2.1 Valeurs propres de \hat{J}^2 et de \hat{J}_z

Le but de cette section est de déterminer le spectre des valeurs propres des opérateurs \hat{J}^2 et \hat{J}_z dont les vecteurs propres associés communs sont notés $|jm\rangle$.

Les équations aux valeurs propres respectives s'écrivent :

$$\begin{cases} \hat{J}^2|jm\rangle = \hbar^2 \lambda |jm\rangle, \\ \hat{J}_z|jm\rangle = m\hbar |jm\rangle. \end{cases} \quad (8.8)$$

On détermine les valeurs³ λ et m en utilisant l'algèbre des commutations (8.1). Notons tout de suite que λ est une valeur **réelle positive** à cause de $\hat{J}^2 = \hat{J} \cdot \hat{J}$.

► Pour simplifier le raisonnement, au lieu des opérateurs $\hat{J}_{x,y,z}$, on va utiliser les opérateurs suivants :

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y. \quad (8.9)$$

Étant donné que \hat{J}_x et \hat{J}_y sont hermitiens, on vérifie aisément que

$$\hat{J}_+^\dagger = \hat{J}_-. \quad (8.10)$$

3. Les valeurs propre de \hat{J}^2 et \hat{J}_z sont réelles puis qu'il s'agit d'opérateurs hermitiens.

De plus, on peut vérifier les relations de commutation suivantes :

$$\begin{aligned} [\hat{J}_+, \hat{J}_-] &= 2\hbar\hat{J}_z, \\ [\hat{J}_z, \hat{J}_+] &= \hbar\hat{J}_+, \\ [\hat{J}_z, \hat{J}_-] &= -\hbar\hat{J}_-. \end{aligned} \quad (8.11)$$

► Nous allons dans ce qui suit montrer que les actions de \hat{J}_+ et de \hat{J}_- sur les vecteurs propres $|jm\rangle$ sont aussi des vecteurs propres de \hat{J}_z .

- On exprime pour cela les opérateurs $\hat{J}_+\hat{J}_-$ et $\hat{J}_-\hat{J}_+$ en fonction de \hat{J}^2 et \hat{J}_z :

$$\begin{aligned} \hat{J}_+\hat{J}_- &= \hat{J}_-^\dagger\hat{J}_- = \hat{J}^2 - \hat{J}_z(\hat{J}_z - \hbar), \\ \hat{J}_-\hat{J}_+ &= \hat{J}_+^\dagger\hat{J}_+ = \hat{J}^2 - \hat{J}_z(\hat{J}_z + \hbar), \end{aligned} \quad (8.12)$$

et on les applique sur un état donné $|jm\rangle$:

$$\begin{aligned} \hat{J}_+\hat{J}_-|jm\rangle &= \hbar^2(\lambda - m(m-1))|jm\rangle, \\ \hat{J}_-\hat{J}_+|jm\rangle &= \hbar^2(\lambda - m(m+1))|jm\rangle. \end{aligned} \quad (8.13)$$

Comme $\hat{J}_-^\dagger = \hat{J}_+$, les valeurs propres des observables $\hat{J}_+\hat{J}_-$ et $\hat{J}_-\hat{J}_+$ sont positives.

- Considérons à présent les kets $\hat{J}_\pm|jm\rangle$ et observons l'action de \hat{J}_z sur ces derniers en utilisant Eq. (8.11) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{J}_z\hat{J}_+|jm\rangle = (\hat{J}_+\hat{J}_z + \hbar\hat{J}_+)|jm\rangle = \hbar(m+1)\hat{J}_+|jm\rangle \\ \hat{J}_z\hat{J}_-|jm\rangle = (\hat{J}_-\hat{J}_z - \hbar\hat{J}_-)|jm\rangle = \hbar(m-1)\hat{J}_-|jm\rangle \end{array} \right. , \quad (8.14)$$

ce qui veut dire que si $\hbar m$ est une valeur propre de \hat{J}_z associée au vecteur propre $|jm\rangle$, alors d'après Eq. (8.14), $\hbar(m \pm 1)$ sont aussi valeurs propres de \hat{J}_z avec les vecteurs propres associés $\hat{J}_\pm|jm\rangle$. C'est pour cette raison qu'on dit que l'action de \hat{J}_\pm est de faire "monter/baisser" la valeur m d'une unité d'action \hbar .

- Prenons une valeur quelconque $m = m_0$, pour une valeur de j (λ) donnée, et construisons les vecteurs propres suivants :

$$\dots, \widehat{J}_-^q|jm_0\rangle, \dots, \widehat{J}_-|jm_0\rangle, |jm_0\rangle, \widehat{J}_+|jm_0\rangle, \dots, \widehat{J}_+^p|jm_0\rangle, \dots$$

dont les valeurs propres associées sont

$$\dots, (m_0 - q)\hbar, \dots, (m_0 - 1)\hbar, m_0\hbar, (m_0 + 1)\hbar, \dots, (m_0 + p)\hbar \dots, \text{ respectivement.}$$

En réalité les valeurs (entières) de q et p sont finies et bornées et il existe p_0 et q_0 positifs ou nuls, tels que $\widehat{J}_+^{p_0+1}|jm\rangle = 0$, $\widehat{J}_-^{q_0+1}|jm\rangle = 0$ même-ci $\widehat{J}_+^{p_0}|jm\rangle \neq 0$, $\widehat{J}_-^{q_0}|jm\rangle \neq 0$. Pour le voir, appliquons Eq. (8.13) sur les kets $\widehat{J}_-^q|jm_0\rangle$ et $\widehat{J}_+^p|jm_0\rangle$:

$$\begin{aligned} \widehat{J}_+\widehat{J}_-\left(\widehat{J}_-^q|jm_0\rangle\right) &= \hbar^2(\lambda - (m_0 - q)(m_0 - q - 1))\widehat{J}_-^{q+1}|jm_0\rangle, \\ \widehat{J}_-\widehat{J}_+\left(\widehat{J}_+^p|jm_0\rangle\right) &= \hbar^2(\lambda - (m_0 + p)(m_0 + p + 1))\widehat{J}_+^{p+1}|jm_0\rangle. \end{aligned} \quad (8.15)$$

Du fait que les valeurs propres de $\widehat{J}_+\widehat{J}_-$ et $\widehat{J}_-\widehat{J}_+$ sont positives ($\widehat{J}_\pm = \widehat{J}_\mp^\dagger$), q et p ne peuvent pas prendre n'importe quelle valeur, il existe donc p_0 et q_0 telles que

$$\widehat{J}_+^{p_0+1}|jm_0\rangle = 0, \quad \text{et} \quad \widehat{J}_-^{q_0+1}|jm_0\rangle = 0.$$

L'équation (8.15) implique alors :

$$\begin{cases} \lambda - (m_0 - q_0)(m_0 - q_0 - 1) = 0 \\ \lambda - (m_0 + p_0)(m_0 + p_0 + 1) = 0 \end{cases}, \quad (8.16)$$

ce qui donne

$$\begin{cases} \lambda = (m_0 - q_0)(m_0 - q_0 - 1) = (m_0 + p_0)(m_0 + p_0 + 1) \\ m_0 = \frac{q_0 - p_0}{2} \end{cases}. \quad (8.17)$$

En prenons comme valeur de j : $j \equiv m_0 + p_0 = \frac{p_0 + q_0}{2}$ et en reportant dans Eq. (8.17), on obtient que

$$\lambda = j(j + 1). \quad (8.18)$$

Comme le rôle de \hat{J}_\pm est d'augmenter/baisser les valeurs de m d'une unité ($m \pm 1$) et comme $j = m_0 + p_0 \rightarrow m_0 = p_0 - j$, alors le minimum de m_0 est $-j$ (pour $p_0 = 0$) et de même, le maximum de m_0 est $+j$ (pour $q_0 = 0$).

Enfin, pour j donné, \hat{J}_z a un nombre fini de valeurs propres

$$-j \leq m \leq j, \text{ on a donc } 2j + 1 \text{ valeurs possible pour } m. \quad (8.19)$$

► Remarquons aussi que comme les valeurs possibles de m sont telles que $m \in \{-j, -j + 1, -j + 2, \dots, +j - 2 + j - 1, +j\}$, et comme pour vérifier les équations Eqs. (8.17) et (8.18), les valeurs possibles pour j sont soit entières soit demi-entières.

Résumé : si $\{|jm\rangle\}$ constitue la base propre commune de $\{\hat{J}^2, \hat{J}_z\}$, alors

$$\begin{cases} \hat{J}^2|jm\rangle = \hbar^2 j(j+1)|jm\rangle \\ \hat{J}_z|jm\rangle = m\hbar|jm\rangle, \quad -j \leq m \leq j \end{cases} \quad (8.20)$$

► **Exercice 1 :** pour être complet, il faudrait connaître les vecteurs $\hat{J}_\pm|jm\rangle$ et les écrire sur la base $\{|jm\rangle\}$, pour une valeur j fixée :

$$\hat{J}_\pm|jm\rangle = C_{jm}^\pm|jm \pm 1\rangle.$$

Pour connaître les coefficients C_{jm}^\pm , il suffit de prendre la norme au carré de $\hat{J}_\mp|jm\rangle$,

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

et on choisit la phase des coefficients C_{jm}^\pm de sorte que

$$\hat{J}_{\pm}|jm\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |jm \pm 1\rangle . \quad (8.21)$$

► **Exercice 2 :** on peut montrer que si le système est préparé dans un état propre de \hat{J}^2 et de \hat{J}_z , les mesures de \hat{J}_x et \hat{J}_y sur un tel état $|jm\rangle$ donneront des valeurs nulles. En effet,

$$\begin{aligned}\hat{J}_x &= (\hat{J}_+ + \hat{J}_-)/2 \\ \hat{J}_y &= (\hat{J}_+ - \hat{J}_-)/2i\end{aligned} \Rightarrow \langle jm|\hat{J}_{x,y}|jm\rangle = 0 \text{ car } |jm\rangle \perp |jm \pm 1\rangle . \quad (8.22)$$

► **Exercice 3 :** si les mesures de \hat{J}_x et \hat{J}_y sur un état $|jm\rangle$ sont nulles, on peut estimer l'erreur, c'est-à-dire l'écart quadratique moyen, et pour des raisons simples de symétrie, on trouve

$$\Delta J_x = \Delta J_y = \hbar\sqrt{[j(j+1) - m^2]/2} . \quad (8.23)$$

Remarque : notons d'abord que les incertitude sur les mesures de \hat{J}_x et \hat{J}_y ne sont nulles que dans le cas où $j = 0$ et que quelque soit la valeur de j , comme $|m| \leq j$ alors $\hbar^2(j(j+1) - m^2/2) \geq \hbar^2|m|/2$ et on a toujours :

$$\Delta J_x \Delta J_y \geq \frac{\hbar}{2} |\langle \hat{J}_z \rangle| , \quad (8.24)$$

qui constitue l'une des inégalités généralisées de Heisenberg.

8.3 Application au moment cinétique orbital

Le moment cinétique orbital $\widehat{\vec{L}}$ a un correspondant classique, et de ce fait, le principe de correspondance permet d'aborder le problème quantique sans avoir recours au formalisme de Dirac. Nous allons néanmoins exploiter le cas général traité dans la section précédente.

Les observables en question sont $\widehat{\vec{L}}^2 \equiv \widehat{\vec{L}}^2$ et \widehat{L}_z dont les équations aux valeurs propres s'écrivent :

$$\begin{aligned}\widehat{\vec{L}}^2|\ell m\rangle &= \hbar^2\ell(\ell+1)|\ell m\rangle , \\ \widehat{L}_z|\ell m\rangle &= \hbar m|\ell m\rangle ,\end{aligned} \quad (8.25)$$

et comme on a vu précédemment, pour chaque valeur de ℓ , $-\ell \leq m \leq +\ell$.

► Dans le cas général du moment cinétique $\widehat{\vec{J}}$, nous avons démontré que la valeur de j pouvait être soit entière, soit demi-entière : $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$, on peut donc déduire pour notre cas que $2 \times \ell$ et $2 \times m$ sont toujours des nombres entiers. Nous allons montrer dans ce qui suit que dans le cas du moment orbital $\widehat{\vec{L}}$, les valeurs ℓ , et donc de m , sont toujours entières. Pour cela on utilise la mécanique ondulatoire (basée sur le principe de correspondance) où les observables en question s'écrivent comme suit :

$$\widehat{\vec{L}} = \widehat{\vec{r}} \wedge \widehat{\vec{p}} , \quad (8.26)$$

$$\widehat{L}_z \equiv \widehat{x}\widehat{p}_y - \widehat{y}\widehat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) . \quad (8.27)$$

On va travailler dans la base des coordonnées sphériques ($\vec{r} \equiv (r, \theta, \varphi)$, $r \in [0, \infty[$, $\theta \in [0, \pi]$ et $\varphi \in [0, 2\pi]$), où \hat{L}_z présente une forme très simple :

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (8.28)$$

► Soit une particule (libre pour simplifier) dont l'état quantique correspond à un vecteur propre de \hat{L}_z avec la valeur propre $m\hbar$. Sa fonction d'onde correspondante, $\psi_m(\vec{r})$ est telle que

$$\hat{L}_z \psi_m(\vec{r}) = m\hbar \psi_m(\vec{r}). \quad (8.29)$$

Les équations (8.28) et (8.29) impliquent que

$$\psi_m(\vec{r}) = e^{im\varphi} \phi_{m\ell}(r, \theta), \quad (8.30)$$

où $\phi_{m\ell}(r, \theta)$ est à ce stade une fonction quelconque de (r, θ) . Si on fait appel au principe de correspondance, le vecteur position \vec{r} ne change pas si l'angle φ est tourné de $2k\pi$, $\forall k$ entier, il s'en suit que

$$\psi_m(\vec{r}) = \psi_m(r, \theta, \varphi) = \psi_m(r, \theta, \varphi \pm 2k\pi),$$

donc de l'équation (8.30) on déduit

$$e^{im\varphi} = e^{im(\varphi+2\pi)} \Rightarrow e^{2im\pi} = 1 \Rightarrow m \text{ est entier}$$

Par conséquent, dans le cas du moment cinétique orbital, m étant entier, ℓ est entier aussi.

8.3.1 Fonctions propres de \hat{L}^2 et \hat{L}_z

On cherche à présent les fonctions d'onde propres communes aux observables \hat{L}^2 et \hat{L}_z et dont les valeurs propres associées sont $\hbar^2 \ell(\ell + 1)$ et $m\hbar$, respectivement.

► En représentation position, on peut montrer que $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ s'écrit dans le système de coordonnées sphériques comme suit

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (8.31)$$

► On peut aussi écrire \hat{L}_\pm dans ce même système :

$$\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y = \hbar e^{i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \quad (8.32)$$

Remarque : du fait que

- les opérateurs \hat{L}^2 , \hat{L}_z (et les autres $\hat{L}_\pm \dots$) ne font intervenir que les angles θ et φ , ils sont invariants sous une dilatation/contraction radiale.

- En rappelant que le terme d'énergie cinétique du Hamiltonien de la particule est proportionnel au Laplacien ($-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$) et en écrivant le Laplacien en coordonnées sphériques⁴

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2, \quad (8.33)$$

4. L'opérateur Gradient a pour composantes sphériques $\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$.

on réalise immédiatement que les variables angulaires se séparent de la partie radiale dans la fonction d'onde du Hamiltonien libre, tel que $\hat{H}|\psi\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\psi\rangle$, de sorte que

$$\langle \vec{r}|\psi\rangle = \langle r, \theta, \varphi|\psi\rangle = \psi(r, \theta, \varphi) \equiv f(r) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi).$$

Les fonctions angulaires $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ sont les fonctions propres de \hat{L}^2 et de \hat{L}_z telles que

$$\begin{cases} \hat{L}^2 Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = \ell(\ell+1) \hbar^2 Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \\ \hat{L}_z Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = m \hbar Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \end{cases} . \quad (8.34)$$

► On appelle les fonctions $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ (fonctions propres de \hat{L}^2 et de \hat{L}_z) les **harmoniques sphériques**. Elles forment une base hilbertienne des fonctions de carré sommable définies sur la sphère de rayon unité. Elles représentent les produits scalaires des vecteurs propres $|\ell m\rangle$ et de la partie angulaire du vecteur position : $Y_{\ell,m} \equiv \langle \theta, \varphi | \ell m \rangle$.

On complète leur définition par :

► La condition de normalisation $\langle \ell m | \ell' m' \rangle = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$ (en insérant la relation de fermeture $\int d\Omega |\theta, \varphi\rangle \langle \theta, \varphi| = \mathbb{1}; d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$) :

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta \, d\theta \, Y_{\ell,m}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell'm'}(\theta, \varphi) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} . \quad (8.35)$$

► La relation de récurrence suivante qu'on montre grâce à Eq. (8.21) :

$$\hat{L}_{\pm} Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m \pm 1)} \hbar Y_{\ell,m \pm 1}(\theta, \varphi) . \quad (8.36)$$

► Séparation des variables θ et φ (grâce à Eq. (8.30)) :

$$Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = e^{im\varphi} \phi_{m\ell}(\theta) . \quad (8.37)$$

► Partant de $\hat{L}_+ Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi) = 0$, en utilisant l'équation (8.32), $\hat{L}_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$ et l'équation (8.37), on trouve aisément que :

$$Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi) = \alpha (\sin \theta)^\ell e^{i\ell\varphi}, \quad (8.38)$$

où $|\alpha|$ se fixe par normalisation (8.35).

► Pour une valeur de ℓ donnée, on obtient toutes les autres harmoniques sphériques par des actions successives de \hat{L}_- sur $Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi)$ obtenue dans l'équation (8.38).

Résumé : pour une particule en mouvement, l'opérateur $\hat{L} = \hat{\vec{r}} \wedge \hat{\vec{p}}$ est une observable. Les vecteurs propres de $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ sont $\hbar^2 \ell(\ell+1)$ avec ℓ un nombre entier naturel. Si le système est dans un des états propres de \hat{L}^2 correspondant à ℓ , alors il y a $2\ell+1$ valeurs possibles de l'observable $L_{\vec{u}}$ (quelque soit le vecteur unitaire \vec{u} , dans ce cours nous avons considéré \vec{u} aligné avec l'axe des z) qui sont $m\hbar$ telles que $-\ell \leq m \leq \ell$. Les fonctions propres correspondantes à \hat{L}^2 et \hat{L}_z sont les harmoniques sphériques $Y_{\ell,m}$.

► Les harmoniques sphériques sont fondamentales en physique moléculaire et physique atomique : elles sont à la base des orbitales atomiques.

Les premières harmoniques sphériques pour $\ell = 0$ et $\ell = 1$ sont données ci-dessous :

$$\ell = 0, \quad Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

$$\ell = 1, \quad Y_{1,1}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi},$$

$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta,$$

$$Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}.$$

Chapitre 9

Description des atomes - Atome d'hydrogène

Introduction

Mouvement relatif d'un système à deux corps

Particule dans un potentiel central

Atome d'hydrogène

Atomes hydrogénoides et atomes monovalents

"Un jour, à force de fouiller l'atome, un savant expliquera peut-être la joie et la paix de l'esprit par des formules mathématiques." Bernard Moitessier. La Longue Route.

9.1 Introduction

La spectroscopie a en partie engendré la mécanique quantique qui est née dans l'explication des différentes raies spectrales des atomes. La maîtrise de l'atomistique est à l'origine des récents progrès technologiques notamment les techniques du laser, la physique médicale, ...

L'atome d'hydrogène qui présente le spectre le plus simple a servi de banc d'essai au développement de la mécanique quantique. Il constitue le système physique le mieux connu et on sait le traiter complètement par le **problème à 2 corps**, où on considère l'électron **non relativiste** sans spin (pour le moment, car on ne considère pas ici la structure fine et hyperfine de l'atome d'hydrogène) qui évolue autour du proton. Dans le cas relativiste, l'équation de Schrödinger est remplacée par l'équation de Dirac¹ qui prend en compte aussi bien le spin de l'électron que celui du proton, puis la théorie quantique des champs prend le relai pour des effets relativistes plus subtils (tel l'effet Lamb).

► Le Hamiltonien du système électron-noyau (constitué du proton) de l'atome d'hydrogène est

1. Un pas très important est franchi en 1928 par Dirac lorsqu'il propose une formulation relativiste - au sens de la relativité restreinte - de l'équation de Schrödinger. Sa formulation prédit avec succès l'existence d'antiparticules (comme le positron e^+) et a été le point de départ de la "théorie quantique des champs", qui aboutira au "Modèle Standard de la Physique des Particules", largement vérifié expérimentalement et cela dès les années 70, grâce aux grands accélérateurs.

donné par

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{P}}_e^2}{2M_e} + \frac{\hat{\vec{P}}_p^2}{2M_p} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\hat{\vec{r}}_p - \hat{\vec{r}}_e|}, \quad (9.1)$$

où $\hat{\vec{P}}_e$, $\hat{\vec{r}}_e$, $\hat{\vec{P}}_p$, $\hat{\vec{r}}_p$ sont les observables impulsion et position de l'électron de masse $M_e c^2 \simeq 0.5$ MeV et du proton de masse $M_p c^2 \simeq 1$ GeV, respectivement.

► Le potentiel étant central (coulombien), le problème est à symétrie sphérique et l'invariance par rotation suggère de travailler dans la représentation d'une base de vecteurs propres communs à l'ensemble d'observables qui commutent, $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$.

► Pour des atomes avec plus d'électrons, on a souvent recours à des méthodes numériques pour déterminer leurs spectres.

9.2 Mouvement relatif d'un système à deux corps

Soient deux particules de masses M_1 et M_2 en interaction à travers un potentiel $\hat{V}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$, \vec{r}_1, \vec{r}_2 étant leurs positions respectives. Le Hamiltonien du système de ces deux particules s'écrit :

$$\hat{H}(1, 2) = \frac{\hat{\vec{P}}_1^2}{2M_1} + \frac{\hat{\vec{P}}_2^2}{2M_2} + \hat{V}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|). \quad (9.2)$$

Ce dernier ne semble pas être séparable (dans le sens où $\hat{H}(1, 2) \neq \hat{H}(1) + \hat{H}(2)$ et $[\hat{H}(1), \hat{H}(2)] \neq 0$), par conséquent, un ket d'état du système des deux particules ne correspond pas à un produit tensoriel des vecteurs d'états² de chacune des deux particules : $|\psi(1, 2)\rangle \neq |\psi(1)\rangle |\psi(2)\rangle$; on peut cependant changer de stratégie et rendre $\hat{H}(1, 2)$ séparable. Nous allons le séparer en considérant un Hamiltonien du centre de masse et un Hamiltonien du mouvement relatif d'une masse réduite $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$. On définit pour cela les opérateurs (observables) position/impulsion correspondants :

$$\hat{\vec{R}} = \frac{M_1 \hat{\vec{r}}_1 + M_2 \hat{\vec{r}}_2}{M_1 + M_2}, \quad (9.3)$$

$$\hat{\vec{r}} = \hat{\vec{r}}_1 - \hat{\vec{r}}_2, \quad (9.4)$$

où $\hat{\vec{R}}$ représente le vecteur position du centre de masse (C.M.) et $\hat{\vec{r}}$ le vecteur position relative. Ce sont des observables puisque $\hat{\vec{r}}_1$ et $\hat{\vec{r}}_2$ le sont aussi. Pour trouver les observables impulsions associées $\hat{\vec{P}}$ et $\hat{\vec{p}}$ de sorte à vérifier l'inégalité de Heisenberg :

$$[\hat{R}_i, \hat{P}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [\hat{r}_i, \hat{P}_j] = 0, \quad \text{et} \quad [\hat{R}_i, \hat{p}_j] = 0, \quad \forall i, j = 1, 2, 3, \quad (9.5)$$

2. Voir Chapitre 5 du cours Mécanique Quantique 1.

il suffit de passer par les variables conjuguées des positions $\widehat{\vec{r}}_{1,2}$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial r_1^i} &= \frac{\partial}{\partial R^i} \frac{\partial R^i}{\partial r_1^i} + \frac{\partial}{\partial r^i} \frac{\partial r^i}{\partial r_1^i}, \\ \frac{\partial}{\partial r_2^i} &= \frac{\partial}{\partial R^i} \frac{\partial R^i}{\partial r_2^i} + \frac{\partial}{\partial r^i} \frac{\partial r^i}{\partial r_2^i}.\end{aligned}\quad (9.6)$$

Les équations (9.3), (9.4) donnent

$$\begin{cases} \frac{\partial R^i}{\partial r_1^i} = \frac{M_1}{M_1 + M_2}, & \frac{\partial R^i}{\partial r_2^i} = \frac{M_2}{M_1 + M_2}, \\ \frac{\partial r^i}{\partial r_1^i} = 1, & \frac{\partial r^i}{\partial r_2^i} = -1. \end{cases}\quad (9.7)$$

En multipliant par $-\hbar$ les deux équations (9.6) ($\vec{P} \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla}$), on obtient

$$\begin{cases} \widehat{\vec{p}}_1 = \widehat{\vec{P}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} + \widehat{\vec{p}} \\ \widehat{\vec{p}}_2 = \widehat{\vec{P}} \frac{M_2}{M_1 + M_2} - \widehat{\vec{p}} \end{cases} \iff \begin{cases} \widehat{\vec{P}} = \widehat{\vec{p}}_1 + \widehat{\vec{p}}_2 \\ \widehat{\vec{p}} = \frac{M_2 \widehat{\vec{p}}_1 - M_1 \widehat{\vec{p}}_2}{M_1 + M_2} \end{cases} \quad (9.8)$$

Remarque : on peut aisément vérifier les règles de commutation (9.5) avec les impulsions obtenues en (9.8).

► On peut à présent écrire le Hamiltonien de (9.2) grâce à (9.8) et (9.4) comme suit :

$$\begin{array}{ll} \widehat{H}(1,2) = \widehat{H}_{\text{C.M.}} + \widehat{H}_{\text{rel}} = \frac{\widehat{P}^2}{2M} + \frac{\widehat{\vec{p}}^2}{2\mu} + \widehat{V}(r), & (9.9) \\ \begin{array}{l} \text{mouvement libre} \\ \text{du C.M de masse } M \end{array} & \begin{array}{l} \text{mouvement relatif : "particule" de masse } \mu, \text{ d'impulsion } \widehat{\vec{p}} \\ \text{et de position } \vec{r} \text{ sujette au potentiel } \widehat{V}(r) \end{array} \end{array}$$

où

$$M = M_1 + M_2 = \text{masse du centre de masse},$$

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} = \text{masse réduite}. \quad (9.10)$$

► On peut vérifier qu'en plus de (9.5), on a :

$$[\widehat{\vec{P}}, \widehat{H}] = [\widehat{\vec{P}}, \widehat{H}_{\text{rel}}] = \vec{0}, \quad [\widehat{H}, \widehat{H}_{\text{rel}}] = [\widehat{H}_{\text{C.M.}}, \widehat{H}_{\text{rel}}] = 0. \quad (9.11)$$

Remarque : on constate (de Eq. (9.11)) la conservation de l'impulsion totale : $\frac{d\langle \widehat{\vec{P}} \rangle}{dt} = \vec{0}$ grâce au théorème d'Ehrenfest ($\widehat{\vec{P}}$ étant indépendant explicitement du temps $\frac{\partial \widehat{\vec{P}}}{\partial t} = \vec{0}$).

Dans la suite, grâce à ces règles de commutation, nous allons chercher une base propre de \hat{H} , Eq. (9.9) : $\{|\psi\rangle\}$, qui est le résultat du produit tensoriel de la base des vecteurs propres de $\hat{H}_{\text{C.M.}}$ avec celle des vecteurs propres de \hat{H}_{rel} .

► $\hat{H}_{\text{C.M.}} = \frac{\hat{P}^2}{2M}$ représente l'évolution de la masse M libre ; les fonctions propres de $\hat{H}_{\text{C.M.}}$ sont donc des ondes planes, fonctions propres aussi de l'impulsion \hat{P} ,

$$\langle \vec{R} | \psi_{\text{C.M.}} \rangle \propto e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}, \quad \vec{k} = \text{vecteur d'onde quelconque.} \quad (9.12)$$

► Comme \hat{H} est séparable ($\hat{H}_{\text{C.M.}} + \hat{H}_{\text{rel}}$) alors

$$|\psi\rangle = |\psi_{\text{C.M.}}\rangle |\phi_{\text{rel}}\rangle \quad \text{et} \quad \langle \vec{R}, \vec{r} | \psi \rangle = \psi_{\text{C.M.}}(\vec{R}) \phi_{\text{rel}}(\vec{r}), \quad (9.13)$$

où $\langle \vec{r} | \phi_{\text{rel}} \rangle = \phi_{\text{rel}}(\vec{r})$ est une fonction propre associée à une valeur propre E du spectre de \hat{H}_{rel} et qui vérifie donc l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{H}_{\text{rel}} \phi_{\text{rel}}(\vec{r}) = E \phi_{\text{rel}}(\vec{r}). \quad (9.14)$$

Résumé : enfin, les valeurs propres et fonctions propres de \hat{H} sont données par :

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi(\vec{R}, \vec{r}) &= \hat{H} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_{\text{rel}}(\vec{r}) = (\hat{H}_{\text{C.M.}} + \hat{H}_{\text{rel}}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_{\text{rel}}(\vec{r}) \\ &= \left(\underbrace{\frac{\hbar^2 k^2}{2M}}_{\text{énergie cinétique}} + \underbrace{E}_{\text{énergie interne}} \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_{\text{rel}}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (9.15)$$

Remarque : dans le cas où $M_2 \gg M_1$, $\mu \simeq M_1$ et M_2 est quasi-statique. C'est précisément le cas de l'atome d'hydrogène, l'électron ayant une masse $M_e \simeq 0.5$ MeV négligeable devant celle du proton $M_p \simeq 1$ GeV ; dans ce cas on néglige en général le mouvement de recul du proton (noyau) et on suppose que la différence entre μ et M_e est nulle. Ceci revient à faire l'étude du mouvement de l'électron par rapport à une référence fixe dans un champ de force centrale, $\vec{F} \sim -\frac{K e^2}{r^2} \vec{u}_r$, qui dérive d'un potentiel central $V(r) = -\frac{K e^2}{r}$ ($K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$).

9.3 Particule de masse m dans un potentiel central quelconque

Dans le cas d'un potentiel central quelconque, le système de coordonnées adapté est le système de coordonnées sphériques où $\vec{r} = (|\vec{r}|, \theta, \phi)$. Pour commencer, on peut montrer que l'opérateur énergie cinétique s'écrit comme (voir Chapitre 8) :

$$\frac{\widehat{\vec{p}}^2}{2m} = \frac{(-i\hbar\vec{\nabla})^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2\hbar^2} \widehat{\vec{L}}^2 \right), \quad (9.16)$$

où $\widehat{\vec{L}}$ représente l'opérateur (observable) moment cinétique orbital.

Le problème à résoudre étant celui d'une particule soumise à un potentiel central général, l'équation de Schrödinger stationnaire s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\widehat{L}^2}{2mr^2} + \widehat{V}(r) \right) \phi_{\text{rel}}(\vec{r}) = E \phi_{\text{rel}}(\vec{r}). \quad (9.17)$$

► Étant donné la définition du moment cinétique orbital, on peut aussi aisément vérifier que ses composantes cartésiennes $\widehat{L}_x, \widehat{L}_y, \widehat{L}_z$ ne s'expriment qu'en fonction d'opérateurs angulaires $\left(\frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{\partial}{\partial \varphi}, \theta, \varphi \right)$ (voir Chapitre 8). Par conséquent on a :

$$[\widehat{V}(r), \widehat{L}_i] = 0, \quad \forall \text{ la composante } i, \text{ de même que } \left[\frac{\partial}{\partial r}, \widehat{L}_i \right] = [\widehat{r}, \widehat{L}_i] = 0. \quad (9.18)$$

Remarque : on rappelle ici que \widehat{L} est le moment cinétique interne décrivant la rotation du système autour de son centre de masse. \widehat{L} est donc le générateur des rotations et une fonction $f(\vec{r})$ se transforme sous une rotation paramétrée par un vecteur de rotation $\vec{\omega}$ comme

$$f' \sim f(\vec{r}) + \delta f, \quad \text{où } \delta f = \vec{\omega} \wedge \left[\widehat{L}, f(\vec{r}) \right]. \quad (9.19)$$

Comme le potentiel est central, donc invariant par rotation, alors $\left[\widehat{L}, \widehat{V}(r) \right] = \vec{0}$.

► Par conséquent $\widehat{H}_{\text{rel}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\widehat{L}^2}{2mr^2} + \widehat{V}(r)$ commute avec \widehat{L} : $[\widehat{H}_{\text{rel}}, \widehat{L}] = \vec{0}$ de même que $= [\widehat{H}_{\text{rel}}, \widehat{L}^2] = 0$. De plus, comme $[\widehat{L}^2, \widehat{L}_i] = 0, \forall i$, on en déduit que $\widehat{H}_{\text{rel}}, \widehat{L}^2$ et \widehat{L}_i forment un ensemble d'observables qui commutent (ne pas oublier que ce sont des observables) et on choisit donc comme base de travail :

$$\left\{ \widehat{H}_{\text{rel}}, \widehat{L}^2, \widehat{L}_z \right\}. \quad (9.20)$$

Dans la section qui suit, on va chercher la base propre commune à cet ensemble d'observables.

Remarque : il est intéressant de rappeler encore une fois que le système est invariant par rotation et par conséquent le moment cinétique est une constante du mouvement : $\frac{d(\widehat{L})}{dt} = \vec{0}$, grâce au théorème d'Ehrenfest (\widehat{L} ne dépend pas explicitement du temps et $[\widehat{H}_{\text{rel}}, \widehat{L}] = \vec{0}$).

9.3.1 Base propre commune à $\{\widehat{H}_{\text{rel}}, \widehat{L}^2, \widehat{L}_z\}$

On cherche les fonctions propres $\phi(\vec{r}) = \phi(r, \theta, \varphi)$ communes à $\widehat{H}_{\text{rel}}, \widehat{L}^2$ et \widehat{L}_z , solution de Eq. (9.17). Pour cela, on sépare la partie radiale de la partie angulaire :

$$\phi(\vec{r}) = R(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad \text{où } R(r) \text{ est une fonction radiale.} \quad (9.21)$$

On connaît déjà les fonctions angulaires $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ (harmoniques sphériques), fonctions propres de \widehat{L}^2 et de \widehat{L}_z (voir Chapitre 8), telles que :

$$\begin{cases} \widehat{L}^2 Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \ell(\ell + 1) \hbar^2 Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \\ \widehat{L}_z Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = m \hbar Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \end{cases}, \quad (9.22)$$

où $\ell = 0, 1, \dots$ et où, pour une valeur de ℓ donnée, m prend des valeurs entières dans l'intervalle $[-\ell, +\ell]$.

A priori la fonction radiale $R(r)$ dépend de ℓ et de m , et de manière générale $\phi(\vec{r})$ dépend aussi de ℓ et de m et vérifie les équations suivantes :

$$\begin{cases} \widehat{H}_{\text{rel}} \phi(\vec{r}) = E \phi(\vec{r}) \\ \widehat{L}^2 \phi(\vec{r}) = \ell(\ell + 1) \hbar^2 \phi(\vec{r}) \\ \widehat{L}_z \phi(\vec{r}) = m \hbar \phi(\vec{r}) \end{cases}. \quad (9.23)$$

Les équations (9.17) et (9.23) impliquent que la fonction radiale évolue selon :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m r^2} + V(r) \right) R(r) = E R(r). \quad (9.24)$$

L'équation (9.24) n'engage que le nombre quantique ℓ (et non pas m), par conséquent chaque fonction propre $R(r)$ y sera associée, et on notera donc la fonction radiale : $R_\ell(r)$.

► Comme $\phi(\vec{r})$ doit être de carré sommable et normalisée (interprétation probabiliste), $\phi(\vec{r})$ vérifie

$$\int d^3 \vec{r} |\phi(\vec{r})|^2 = 1 = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi |R_\ell(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|^2 = 1.$$

Les harmoniques sphériques étant normalisées, la fonction radiale doit vérifier que

$$\int_0^\infty dr r^2 |R_\ell(r)|^2 = 1. \quad (9.25)$$

► Pour résoudre l'équation radiale, on pose

$$\chi_\ell(r) = r R_\ell(r), \quad (9.26)$$

qui doit vérifier la condition de normalisation (9.25) :

$$\int_0^\infty |\chi|^2 dr = 1, \quad (9.27)$$

et qui évolue (en reportant dans Eq. (9.24)) selon :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m r^2} + V(r) \right) \chi_\ell(r) = E \chi_\ell(r). \quad (9.28)$$

On remarque que l'équation (9.28) est équivalente à l'équation de Schrödinger pour une particule à 1 dimension dans un potentiel effectif central $V_{\text{eff}}(r)$

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m r^2} + V(r), \quad (9.29)$$

mais avec la différence que $r \geq 0$. Le comportement à l'origine est donc très important et on peut montrer que le fait de borner $\chi(r)$ quand $r \rightarrow 0$ conduit à une condition sur les nombres quantiques ℓ et m et donc sur les valeurs propres de l'énergie.

- Dans le cas où le potentiel est coulombien (attractif), le potentiel effectif est représenté dans la figure 9.1. $V_{\text{eff}}(r)$ est la somme d'une barrière centrifuge $\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m r^2}$ (répulsive à courte distance) et qui augmente avec les valeurs de ℓ , et du potentiel coulombien (attractif à grande distance) $-\frac{V_0}{r}$.

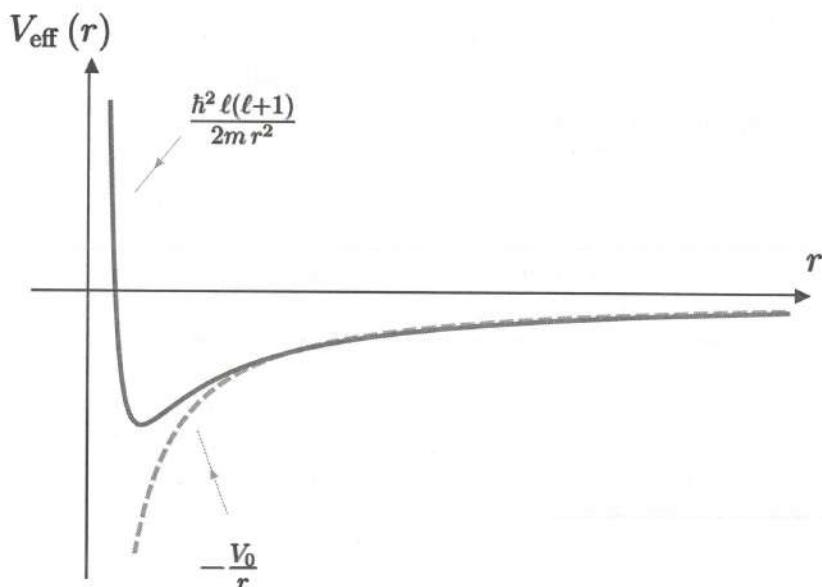


FIGURE 9.1 – Potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$ dans le cas de potentiel coulombien.

- La résolution de l'équation (9.28) est donc similaire à celle faite pour l'étude d'une particule dans un puits de potentiel avec les conditions aux bords $\chi \rightarrow 0$ quand $r \rightarrow \infty$ et χ finie (bornée) quand $r \rightarrow 0$.

- Pour chacune des valeurs de ℓ , on peut caractériser les valeurs possibles de l'énergie par un nombre entier naturel p , correspondant au nombre de fois où la fonction propre $\chi(r)$ s'annule (nombre de noeuds) entre $r = 0$ et $r \rightarrow \infty$ et on étiquetera les niveaux d'énergie par les deux nombres quantiques p et $\ell : E_p \ell$, $p = 0, 1, \dots$, donnant un spectre fini (comme le cas d'un puits carré) ou infini (pour le potentiel coulombien, par exemple). On appelle le nombre quantique p le nombre quantique radial. Rappelons encore que les niveaux d'énergie ne dépendent pas du nombre quantique m ($m \in [-\ell, +\ell]$) à cause du fait que le potentiel soit central, la symétrie

sphérique engendre donc une dégénérescence $2\ell + 1$ pour chaque niveau $E_p \ell^3$.

Remarque : dans le cas où le potentiel est coulombien, on peut montrer que les nombres quantiques p et ℓ sont liés par une relation simple ($n = p + \ell + 1$) qui provient de la condition sur la fonction d'onde qui doit être bornée. Ceci implique que chaque niveau d'énergie correspondant à un nombre quantique (entier) $n > 0$ est par conséquent dégénéré car, pour chacune des valeurs de n , ℓ varie de $\ell = 0, 1, \dots, n - 1$, et pour chacune des valeurs de ℓ , le nombre quantique $m \in [-\ell, +\ell]$; au final chacun des niveaux de l'atome d'hydrogène est n^2 fois dégénéré.

9.4 Atome d'hydrogène

La masse de l'électron ($\simeq 0.5$ MeV) étant négligeable devant la masse du proton ($\simeq 1$ GeV), l'étude de l'atome d'hydrogène revient à faire l'étude du mouvement de l'électron par rapport à une référence fixe dans le potentiel coulombien

$$V(r) = -\frac{V_0}{r} \quad \text{où} \quad V_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (9.30)$$

Pour résoudre l'équation radiale Eq. (9.24),

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2M_e r^2} - \frac{V_0}{r} \right) R_\ell(r) = E R_\ell(r), \quad (9.31)$$

on va d'abord la simplifier en considérant des quantités sans dimension.

Pour cela, grâce à une analyse dimensionnelle, on va construire une énergie et une distance en fonction des constantes dimensionnées du problème, qui sont ici M_e, e, V_0 et \hbar .

On peut aisément vérifier que la dimension de V_0 , $[V_0]$ correspond à une énergie \times longueur. Comme les dimensions respectives de \hbar et c (la vitesse de la lumière) sont $[\hbar] = \text{énergie} \times \text{temps}$ et $[c] = \text{longueur}/\text{temps}$, on peut construire les quantités physiques (vitesse, énergie, distance, périodes de temps, ...) suivantes :

▷ **Vitesse :**

Le rapport $\frac{V_0}{\hbar c} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$ a la dimension d'une vitesse. Cette dernière représente la vitesse typique de l'électron sur les niveaux d'énergie les plus bas. Pour vérifier que l'approximation non-relativiste est valide, on compare cette vitesse à la vitesse de la lumière c :

$$\boxed{\frac{V_0}{\hbar c} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \equiv \alpha \sim \frac{1}{137}} \quad (9.32)$$

Comme $\alpha \ll 1$ l'approximation non relativiste reste donc valable. La constante α n'est rien d'autre que la **constante de structure fine**, constante fondamentale des interactions électro-magnétiques.

3. Cette démonstration sera faite en séances de travaux dirigés.

▷ Énergie :

Les quantités $M_e c^2$ et $\frac{M_e V_0^2}{2\hbar^2}$ ont les dimensions d'énergie et $\frac{M_e V_0^2}{2\hbar^2} = \frac{1}{2} M_e c^2 \frac{V_0^2}{\hbar^2 c^2}$ représente l'unité d'énergie type du problème qu'on note E_I .

$$\frac{M_e V_0^2}{2\hbar^2} = \frac{1}{2} M_e c^2 \alpha^2 \equiv E_I \sim 13.6 \text{ eV.} \quad (9.33)$$

E_I correspond en fait à **l'énergie d'ionisation** de l'atome d'hydrogène quand l'électron est le plus près possible du proton (atome préparé dans son état fondamental).

▷ Distance :

La dimension du rapport $\frac{\hbar^2}{M_e V_0}$ est celle d'une longueur. On peut écrire cette quantité en fonction de la longueur d'onde Compton de l'électron $\frac{\hbar}{M_e c}$:

$$\frac{\hbar^2}{M_e V_0} = \frac{\hbar c}{V_0} \frac{\hbar}{M_e c} = \left(\frac{1}{\alpha}\right) \left(\frac{\hbar}{M_e c}\right) \equiv a_1 \sim 0.53 \text{ \AA.} \quad (9.34)$$

Cette longueur a_1 correspond à la taille typique de l'atome d'hydrogène. En réalité, a_1 est la distance relative moyenne lorsque l'atome d'hydrogène est dans son état fondamental ; a_1 est appelé **le rayon de Bohr**.

▷ Temps :

La quantité $\frac{\hbar^3}{M_e V_0^2}$ a la dimension d'un temps. Elle représente la durée caractéristique du problème. La période du mouvement de l'électron sur l'orbite la plus proche du noyau correspondant à l'énergie $-E_I$ est donnée par :

$$2\pi \frac{\hbar^3}{M_e V_0^2} \equiv t_{\text{orbite}} \simeq 1.5 \times 10^{-16} \text{ s.} \quad (9.35)$$

► On écrit à présent l'équation de Schrödinger radiale pour $R_\ell(r)$ en fonction des quantités adimensionnées, E/E_I et r/a_1 , en procédant au changement de variables suivant :

$$\begin{cases} r \rightarrow \rho = \frac{r}{a_1}, \\ E \rightarrow \varepsilon = -\frac{E}{E_I} > 0, \end{cases} \quad (9.36)$$

ce qui donne au final

$$\left(\frac{1}{\rho} \frac{d^2}{d\rho^2} \rho - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \varepsilon \right) R_\ell(\rho) = 0. \quad (9.37)$$

► L'équation (9.37) est soluble et on peut montrer que pour chaque valeur d'un entier p correspondant aux nombres de zéros de la fonction (**nombre quantique radial**), il existe un état lié

d'énergie $E < 0$ ($\varepsilon > 0$) dont la fonction propre associée, $R_{\ell_p}(\rho)$, est donnée par :

$$R_{\ell_p}(\rho) = e^{-\rho\sqrt{\varepsilon}} \rho^\ell \mathcal{L}_p^{2\ell+1}(\rho), \quad (9.38)$$

où $\mathcal{L}_p^{2\ell+1}(\rho)$ sont les polynômes de Laguerre associés de degré p (ayant p zéros) donnés par :

$$\mathcal{L}_p^{2\ell+1}(\rho) = \alpha_{p_0} + \alpha_{p_1}\rho + \cdots + \alpha_{p_p}\rho^p, \quad (9.39)$$

avec $\alpha_{p_0}, \alpha_{p_1}, \dots, \alpha_{p_p}$, des coefficients bien connus.

► Les valeurs propres ε associées à $R_{\ell_p}(\rho)$ sont données par

$$\varepsilon = \frac{1}{(p + \ell + 1)^2} \equiv \frac{1}{n^2}. \quad (9.40)$$

On appelle le nombre quantique n :

$$n \equiv p + \ell + 1 = \text{le nombre quantique principal} \quad (9.41)$$



le nombre radial le nombre quantique azimutal (ou secondaire ou orbital)

Résumé : la résolution de l'équation stationnaire relative au mouvement de l'électron par rapport au noyau, $\hat{H} \psi_{n,\ell,m}(\vec{r}) = E_n \psi_{n,\ell,m}(\vec{r})$, a pour solutions (énergies et fonctions propres associées) :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_n = -\frac{E_I}{n^2} \quad \text{avec } E_I = \frac{M_e V_0^2}{2\hbar^2} = 13.6 \text{ eV}, \\ \psi_{n,\ell,m}(\vec{r}) = Y_{\ell m}(\theta, \varphi) e^{-r/(n a_1)} \left(\frac{r}{a_1} \right)^\ell \left[\alpha_{n-\ell-1,0} + \alpha_{n-\ell-1,1} \left(\frac{r}{a_1} \right) + \cdots + \alpha_{n-\ell-1,n-\ell-1} \left(\frac{r}{a_1} \right)^{n-\ell-1} \right], \\ \text{où } a_1 = 0.53 \text{ \AA}, \text{ et où} \\ \alpha_{n-\ell-1,0}, \dots, \alpha_{n-\ell-1,n-\ell-1}, \text{ sont les coefficients du polynôme de Laguerre d'ordre } n - \ell - 1. \end{array} \right.$$

9.4.1 Dégénérescence et spectroscopie

Les énergies propres dépendent de deux nombres entiers ℓ et p qui sont reliés entre eux par la relation $n = p + \ell + 1$. Pour calculer la dégénérescence d'un niveau n donné on raisonne comme suit :

- Pour n donné, ℓ peut prendre les valeurs $0, 1, \dots, n - 1$, on a donc n sous-couches.
- De plus, pour ℓ fixé, $-\ell \leq m \leq \ell$, on a donc $2\ell + 1$ valeurs possibles pour m .
- Ainsi, chaque niveau n est dégénéré g_n fois avec

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \sum_{\ell=0}^{n-1} \ell + \sum_{\ell=0}^{n-1} 1 = 2 \times \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2. \quad (9.42)$$

- Si on devait prendre en compte le spin de l'électron (voir Chapitre 3 de la deuxième partie du cours (MQII)), alors $g_n = 2 \times n^2$.
- Le fait que les niveaux E_n ne dépendent pas de ℓ est spécifique au potentiel coulombien. C'est un "accident" dû au fait que pour assurer l'interprétation probabiliste et du fait de la nature du potentiel, $n = p + 1 + \ell$.

Résumé : on appelle "orbitales de l'atome d'hydrogène" les solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger, Eq. (9.17) avec un potentiel coulombien ($V(r) = -\frac{V_0}{r}$ où $V_0 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$). À chaque état stationnaire correspond une énergie $E_n = -E_I/n^2$, n^2 ($2n^2$) fois dégénérée : il y a donc n^2 ($2n^2$) orbitales (spin-orbitales). On note les couches par le nombre principal n et les sous-couches par s pour $\ell = 0$, p pour $\ell = 1$, d pour $\ell = 2$, ... Par exemple, l'état fondamental est noté $1s$, les suivants sont notés $2s$, $2p$, puis $3s$, $3p$, $3d$, ... Le spectre de l'atome d'hydrogène est représenté symboliquement sur la figure 9.2.

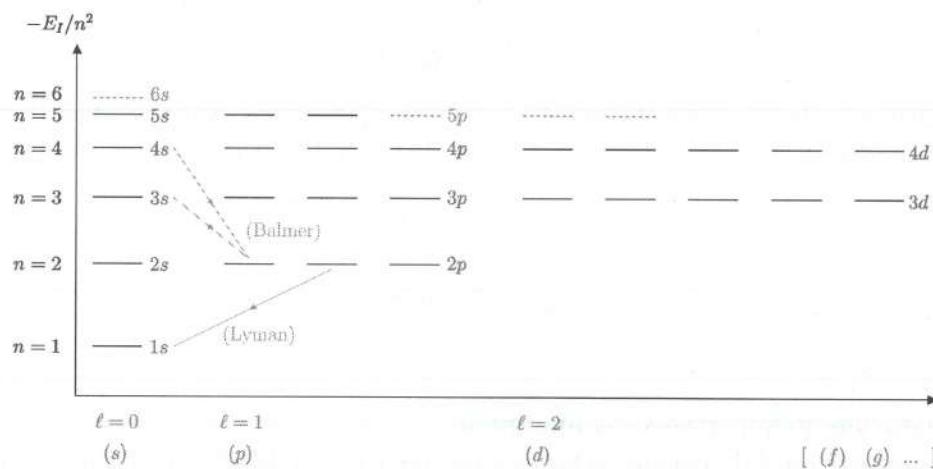


FIGURE 9.2 – Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène. $-E_I$ correspond au niveau fondamental ($1s$), E_I étant l'énergie d'ionisation de l'atome, $E_I = 13.6$ eV.

- Les transitions électroniques des états excités $n \geq 2$ vers l'état fondamental $n = 1$ (voir figure 9.2) constituent la **série de Lyman** et correspondent à l'émission d'une série de longueurs d'onde dans l'ultraviolet, $\lambda_{\text{Lyman}} \leq 121.5$ nm.
- Les transitions électroniques d'un état de nombre principal $n > 2$ vers le niveau $n = 2$ ($ns \rightarrow 2p$) constituent la **série de Balmer** (voir figure 9.2) et les premières raies sont dans le visible, par exemple $\lambda_{\text{Balmer}}(3s \rightarrow 2p) = 0.656$ μm.

9.5 Atomes hydrogénoides et atomes monovalents

9.5.1 Spectre des atomes hydrogénoides

Un atome hydrogénoidal est un ion (monoatomique) ne possédant qu'un seul électron. Il a donc une structure semblable à celle de l'atome d'hydrogène, hormis la charge de son noyau qui est de $+Ze$, où Z est le numéro atomique de l'élément. C'est donc un atome ionisé $Z - 1$ fois. Il ne lui reste donc qu'un électron dans le nuage électronique comme c'est le cas, par exemple, du tritium (3H , un des isotopes de l'hydrogène), et de Hélium deux fois ionisé. La caractéristique essentielle de ces ions est de présenter un spectre électromagnétique semblable à celui de l'hydrogène et donc interprétable dans le cadre du modèle de Bohr.

Pour ces atomes, le potentiel coulombien s'écrit

$$\hat{V}(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

et le traitement jusqu'à l'équation radiale est le même ; il suffit juste de remplacer la constante V_0 par

$$V_0 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}, \quad (9.43)$$

et cela dans tous les résultats obtenus dans la section précédente. Ainsi les niveaux d'énergie et le rayon de Bohr s'écrivent en fonction de ceux correspondant à l'atome d'hydrogène :

$$E_n = -\frac{Z^2 E_I^{\text{Hydrogène}}}{n^2}, \quad (9.44)$$

$$a_1 = \frac{1}{Z} a_1^{\text{Hydrogène}}. \quad (9.45)$$

Remarque sur l'effet d'écran coulombien

On pourrait être tenté d'appliquer cette méthode pour traiter les niveaux d'énergie d'un électron (parmi les Z autres électrons) d'un atome plus lourd que l'hydrogène. Par exemple, on serait tenté de penser que les équations (9.44 - 9.45) s'appliquent aussi pour des électrons des couches internes, près du noyau ($+Ze$). En raisonnant ainsi par l'absurde, si on considère un atome lourd tel le plomb Pb ($Z = 82$) et qu'on applique les résultats précédents, on trouve

$$a_1^{Pb} \simeq 6 \times 10^{-13} \text{ m}, \quad \text{et} \quad E_1^{Pb} \simeq -10^5 \text{ eV}.$$

Or, $10^5 \text{ eV} \gg 13.6 \text{ eV}$, impliquant que les électrons internes du plomb seraient donc très relativistes, leur vitesse type étant $Z \alpha c \sim 82 \times c/137 \sim c$ (voir Eq. (9.32)), en total contradiction avec l'approximation non relativiste.

On ne peut donc pas appliquer le traitement de l'hydrogène aux atomes lourds $Z \gg 1$. De plus pour n'importe quel électron du nuage, les autres $Z - 1$ électrons constituent un **effet d'écran**, et le potentiel doit également prendre en compte cet effet.

9.5.2 Atomes monovalents

Les fonctions d'onde de l'hydrogène obtenues dans la section précédente aident à comprendre qualitativement certaines caractéristiques du spectre des **alcalins**, qui sont des atomes **monovalents** (tels que H , Li , Na , K , Rb , Cs , Fr , Ag , Cu , Hg , F , Cl , ...), c'est-à-dire des atomes ayant un seul électron sur la dernière couche (un électron de valence), toutes les couches intérieures étant saturées⁴ par ailleurs.

► Dans ce cas, l'électron de valence est traité comme l'électron de l'atome d'hydrogène interagissant par interaction coulombienne avec les $(Z - 1)$ électrons internes et avec le noyau chargé $+Ze$. La charge effective $Z_{\text{eff}} \times e$ ressentie par l'électron est par conséquent plus petite que $+Ze$ parce que les électrons internes écrivent la charge du noyau ($Z_{\text{eff}} < Z$) et elle se répartit avec une distribution à symétrie sphérique telle que

$$Z(r)_{\text{eff}} \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} Z \quad , \quad Z(r)_{\text{eff}} \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} 1. \quad (9.46)$$

Le potentiel central se corrige en fonction des atomes par

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} Z(r)_{\text{eff}}. \quad (9.47)$$

On vérifie que le spectre de l'hydrogène est proche de celui des alcalins quand les nombres quantiques n et ℓ sont grands.

4. Couche saturée : couche remplie par les électrons en suivant le principe de Pauli et le postulat d'antisymétrisation, les électrons étant des fermions identiques. Ce sujet sera abordé dans le chapitre dédié aux systèmes constitués de particules identiques, Chapitre 4 de la deuxième partie du cours (MQII).

