

UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY

L3 PHYSIQUE

LICENCE DOUBLE-DIPLÔME PHYSIQUE, CHIMIE

Physique Quantique

NADIA BOULOUFA - ANURADHA JAGANNATHAN

SOPHIE KAZAMIAS - JEAN-LUC RAIMBAULT

Chapitre 1

Mécanique ondulatoire

1.1 Dualité onde-particule

Au début du XXème siècle, pour interpréter le rayonnement de corps noir et l'effet photo-électrique, Planck et Einstein ont suggéré d'associer des corpuscules aux ondes électromagnétiques. Plus précisément, à toute onde électromagnétique de fréquence ν , on associe des corpuscules - les photons - d'énergie $E = h\nu$ où $h \approx 6.626 \cdot 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck.

Par souci de symétrie, Louis de Broglie a proposé dans sa thèse de doctorat en 1924 d'associer une onde aux corpuscules de matière. Plus précisément, à toute particule libre d'énergie $E = p^2/2m$, de Broglie associe une onde plane progressive

$$\psi(\vec{r}, t) = A e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-i\omega t},$$

de vecteur d'onde $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ (i.e. de longueur d'onde $\lambda = h/p$) et de pulsation $\omega = E/\hbar$. Dans ces expressions, A est une constante complexe et \hbar est la constante de Planck réduite, $\hbar = h/(2\pi) \approx 1.055 \cdot 10^{-34}$ J.s.

Ce double mouvement qui a conduit à ne plus dissocier les concepts d'ondes et de corpuscules - on parle désormais de *dualité onde-corpuscule* - (ou de quanton) a été à l'origine de la mécanique ondulatoire dont les principaux résultats sont présentés dans ce chapitre.

L'encadré qui suit rappelle les équations de base associées aux hypothèses symétriques de Planck-Einstein d'une part, et de de Broglie d'autre part.

Energie et impulsion des photons

Soit une onde électromagnétique de fréquence ν . L'hypothèse de Planck consiste à lui associer des corpuscules de masse nulle (les photons) d'énergie

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

où $\hbar = h/(2\pi)$ et $\omega = 2\pi\nu$.

L'impulsion des photons peut être obtenue en utilisant l'équation relativiste $E^2 - p^2c^2 = m_0c^4$ où c est la vitesse de la lumière et m_0 la masse au repos de la particule considérée. Puisque $m_0 = 0$ dans le cas des photons, on obtient :

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$

où $\lambda = c/\nu$ est la longueur d'onde et $k = 2\pi/\lambda$ le vecteur d'onde.

Longueur d'onde et pulsation des particules libres

Soit une particule libre de masse m et d'énergie $E = p^2/(2m)$. L'hypothèse de de Broglie consiste à lui associer une onde dont la longueur d'onde λ et la pulsation ω vérifient les mêmes relation que celle des photons

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{et} \quad \omega = \frac{E}{\hbar}$$

Relations de dispersion

En utilisant les relations ci-dessus, on peut facilement obtenir les relations entre ω et k , que l'on appelle les *relations de dispersion*. Ces relations sont différentes pour les photons et pour les particules libres :

$$\omega = kc \quad (\text{photons}) \quad \text{et} \quad \omega = \frac{\hbar}{2m} k^2 \quad (\text{particule libre})$$

La vitesse de phase, $v_\varphi = \omega/k$ et la vitesse de groupe $v_g = d\omega/dk$ sont donc identiques pour les photons, tandis que la vitesse de groupe des particules libres peut être identifiée avec la vitesse $v = p/m$ des particules :

$$v_\varphi = v_g = c \quad (\text{photons}) \quad \text{et} \quad v_g = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = v \quad (\text{particule libre})$$

Il est très vite apparu que les ondes de de Broglie $\psi(\vec{r}, t) = A e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-i\omega t}$ qui, par nature, occupent tout l'espace, ne peuvent être utilisées de façon réaliste pour une représentation générale de la matière qui apparaît toujours de façon plus ou moins localisée dans l'espace¹.

La réponse à cette difficulté était évidente pour les physiciens du début de XXème siècle qui connaissaient très bien la théorie des ondes : il suffit d'additionner des ondes de même fréquence, mais de vecteurs d'onde différents pour que l'onde résultante apparaisse comme plus ou moins localisée. C'est le phénomène dit de *battement*. Par exemple, dans le cas d'une somme de 2 ondes 1D de vecteurs d'ondes k et $k + \Delta k$, on vérifiera facilement que :

$$A e^{i(kx - \omega t)} + A e^{i((k + \Delta k)x - \omega t)} = 2A e^{i(kx - \omega t)} e^{i\Delta k x/2} \cos(\Delta k x/2)$$

L'intensité correspondant à cette onde est donnée par le module au carré de l'amplitude et vaut dans ce cas $4|A|^2 \cos^2(\Delta k x/2)$. A la différence des ondes de de Broglie d'intensité constante $|A|^2$, cette onde présente des maxima et des minima qui correspondent donc à un certain degré de localisation de la particule associée.

Une forme plus générale et plus réaliste pour les ondes de matière représentant une particule libre d'énergie fixée consisterait donc, dans une situation

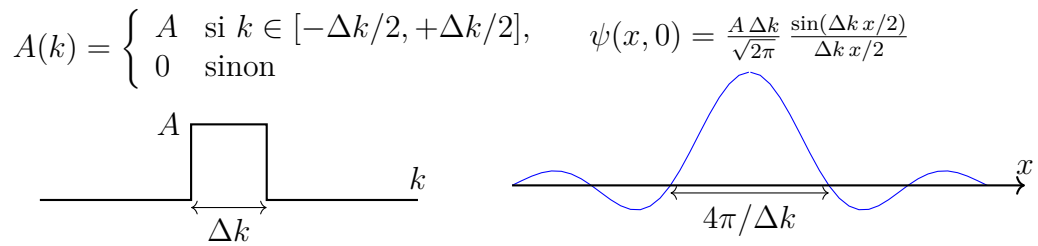
1. De même, en en Electromagnétisme, les ondes planes sont des idéalisations mathématiques sans réalité physique.

unidimensionnelle, en une somme d'ondes planes de vecteurs d'ondes k différents, et d'amplitudes, $A(k)$, soit :

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} A(k) e^{+ikx} e^{-i\omega t} dk \quad (1.1)$$

où le facteur $1/\sqrt{2\pi}$ a été introduit par conformité avec la notion de transformée de Fourier sur laquelle nous reviendrons plus tard. Une telle somme continue d'ondes s'appelle *un paquet (ou train) d'ondes*. Dans le cadre de la mécanique ondulatoire, on l'appelle *la fonction d'onde dans l'espace des positions*.

Pour tester la sensibilité au nombre de vecteurs d'onde pris en compte dans le paquet d'ondes, on peut considérer le cas simple représenté sur le schéma suivant, pour lequel le calcul de $\psi(x, 0)$ par (1.1) est immédiat :



Comme on le voit sur le schéma, $\psi(x, 0)$ décroît assez rapidement avec x et est d'autant plus localisée au voisinage de l'origine que Δk est grand, et d'autant plus étendue spatialement que Δk est petit. Dit autrement, les localisations dans l'espace des positions et dans l'espace des vecteurs d'ondes ne sont pas indépendantes mais fortement corrélées. Plus précisément, on démontrera plus loin que l'incertitude sur la position des particules, Δx , et celle sur leur impulsion, Δp , vérifient la contrainte :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

qui constitue une des célèbres *relations d'incertitude d'Heisenberg*. Une grande précision sur la mesure de la position s'accompagne donc nécessairement d'une moins bonne précision sur la mesure de l'impulsion : c'est une indication supplémentaire que la notion classique de trajectoire est inadaptée en mécanique quantique.

Equation d'évolution de la fonction d'onde

Il est très facile de trouver l'équation d'évolution à l'origine de la fonction d'onde. Le plus simple est de partir des ondes de de Broglie, $\psi(x, t) = A e^{\pm ikx} e^{-i\omega t}$, pour lesquelles on obtient aussitôt par dérivation :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\omega \psi(x, t) \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -k^2 \psi(x, t)$$

Pour les particules libres, ω et k ne sont pas indépendants mais sont liés par la relation de dispersion $\omega = \hbar k^2/(2m)$. Il en résulte que ψ est solution de l'équation d'évolution :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \quad (1.2)$$

Il s'agit d'un cas particulier de l'équation de Schrödinger qui sera étudiée en détail dans la suite.

Cette étude des particules libres à partir de l'hypothèse de de Broglie laisse ouverte plusieurs questions qui vont être abordées dans les sections suivantes :

- la fonction d'onde $\psi(x, t)$ a-t-elle un sens physique ?
- de quelle façon la connaissance de $\psi(x, t)$ permet-elle de remonter au calcul effectif de grandeurs physiques que l'on puisse comparer avec l'expérience ?
- de quelle équation aux dérivées partielles, la fonction d'onde $\psi(x, t)$ est-elle solution dans le cas de particules soumises à des forces extérieures ?
- quelles contraintes d'origine physique doit-on imposer aux solutions mathématiques de cette équation ?

1.2 Équation de Schrödinger

1.2.1 Particule libre

La généralisation de l'équation (1.2) pour une particule libre à 3 dimensions est évidente et s'écrit sous la forme :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi \quad (1.3)$$

En effet, en explicitant le produit scalaire $\vec{k} \cdot \vec{r} = k_x x + k_y y + k_z z$, on vérifiera facilement que l'onde de de Broglie, $\psi(\vec{r}, t) = A e^{\pm i \vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-i \omega t}$ est une solution particulière de cette équation².

Il est intéressant de remarquer que la dérivée première de la fonction d'onde par rapport à la position et celle par rapport au temps sont reliées respectivement au vecteur d'onde et à l'énergie. En effet, on aussitôt :

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = i k_x \psi \quad \text{et} \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} = -i \omega \psi = -i \frac{E}{\hbar} \psi$$

de sorte que l'on peut associer des opérateurs à l'impulsion $p_x = \hbar k_x$ et à l'énergie E :

$$p_x \psi \equiv \hbar k_x \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad \text{et} \quad E \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

En mécanique quantique, il est d'usage de noter les opérateurs avec des chapeaux. On posera donc :

$$\boxed{\widehat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \text{et} \quad \hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}}$$

Avec une expression équivalente à \widehat{p}_x pour \widehat{p}_y et \widehat{p}_z , on trouve aussitôt que l'opérateur associé au carré de l'impulsion totale de la particule $\widehat{p}^2 \equiv \widehat{p}_x^2 + \widehat{p}_y^2 + \widehat{p}_z^2$

2. On peut montrer en mathématiques que le paquet d'ondes

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} A(\vec{k}) e^{+i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} d\vec{k} \quad \text{avec la condition} \quad \omega = \hbar k^2 / (2m)$$

est la solution mathématique générale de l'équation aux dérivées partielles (1.3).

vérifie l'équation³

$$\widehat{p^2} = -\hbar^2 \Delta$$

L'équation de Schrödinger (1.3) d'une particule libre peut donc être retrouvée aisément en remplaçant E et p^2 par leurs opérateurs dans l'expression classique de l'énergie, $E = p^2/(2m)$:

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

1.2.2 Particule placée dans un potentiel

En 1926, le physicien autrichien Erwin Schrödinger postule⁴ une équation d'évolution pour la fonction d'onde dans le cas plus général d'une particule soumise à des forces dérivant d'une énergie potentielle $V(\vec{r}, t)$:

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

La prescription pour obtenir cette forme générale de l'équation de Schrödinger est donc à nouveau de remplacer E, p^2 et V par leurs opérateurs dans l'expression classique de l'énergie :

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}, t) \implies i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(\vec{r}, t) \psi$$

On notera que l'action sur ψ de l'énergie potentielle en tant qu'opérateur consiste en une simple multiplication, à savoir $\hat{V}\psi = V\psi$, ce qui fait qu'on ne met souvent pas le chapeau sur V . Cela est une conséquence du fait qu'à la différence de l'impulsion, l'action de la position en tant qu'opérateur se réduit à une simple multiplication sur la fonction d'onde :

$$\hat{x} \psi = x \psi \implies \boxed{\hat{x} = x},$$

et de même pour chacune des composantes de la position.

Il est d'usage d'introduire l'opérateur \hat{H} appelé l'*hamiltonien*⁵ :

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V}$$

ce qui permet d'écrire l'équation de Schrödinger dépendant du temps sous la forme équivalente :

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi} \tag{1.4}$$

3.

$$\widehat{p_x^2} \psi = \widehat{p_x} (\widehat{p_x} \psi) = \widehat{p_x} \left(-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = -i\hbar \widehat{p_x} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = (-i\hbar)^2 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right)$$

4. L'équation de Schrödinger ne se démontre pas. C'est un postulat qui est vérifié a posteriori : ses prédictions sont conformes aux expériences. Son statut en mécanique quantique est comparable au principe fondamental de la dynamique en mécanique classique.

5. L'opérateur hamiltonien est l'analogue quantique de la fonction de Hamilton introduite en mécanique classique.

Cette équation décrit l'évolution temporelle d'une particule de masse, m , non relativiste. On peut montrer que sa limite classique conduit bien à la deuxième loi de Newton.

L'équation de Schrödinger dépendant du temps est une équation aux dérivées partielles, linéaire, du premier ordre par rapport au temps et du second ordre par rapport à l'espace. L'énergie potentielle du problème étudié étant donnée, la résolution de cette équation, qui conduira à une expression explicite pour la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$, suppose la donnée, d'une condition initiale en temps $\psi(\vec{r}, t = t_0)$ définie en tout point de l'espace, et de 2 conditions aux limites, portant généralement sur $\psi(\vec{r}, t)$ et/ou sur sa dérivée spatiale $\nabla\psi$, définies à tout instant t .

Enfin, on peut mentionner 2 conséquences directes de la linéarité et du caractère de 1er ordre par rapport aux temps de l'équation de Schrödinger, à savoir :

- si ψ_1 et ψ_2 sont solutions de l'équation de Schrödinger, alors toute combinaison linéaires $\alpha\psi_1 + \beta\psi_2$ est également solution,
- si on connaît ψ à l'instant $t = t_0$, alors on la connaît à tout instant. Formellement : $\psi(\vec{r}, t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \psi(\vec{r}, t_0)$.

1.2.3 Interprétation probabiliste de la fonction d'onde

A supposer que l'on puisse résoudre l'équation de Schrödinger pour certaines formes particulières de l'énergie potentielle, il reste encore à préciser comment la connaissance de la fonction d'onde permet de remonter à des grandeurs physiques observables expérimentalement.

Ce point a été clarifié par Max Born qui a donné une interprétation probabiliste de la fonction d'onde dès la fin de l'année 1926. Born a compris que la fonction d'onde ψ elle-même n'avait de sens physique direct, mais que le carré de son module, $|\psi(\vec{r}, t)|^2$, représentait la densité de probabilité de présence de la particule à l'instant t . C'est-à-dire qu'au temps t , la probabilité de trouver une particule dans un volume $d^3\vec{r}$ autour du point \vec{r} est donnée par :

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

Par analogie avec l'optique, on peut donc dire aussi que la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ est *l'amplitude de la densité de probabilité*, dP , de la particule. Puisque seul $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ a un sens physique, on en déduit que 2 fonctions d'onde ne différant que par un facteur de phase ($\psi_2 = e^{i\alpha}\psi_1$), décrivent le même état.

Par ailleurs, puisqu'on est certain de trouver la particule sur le domaine de l'espace qui lui est accessible, la densité de probabilité $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ doit être normalisée à l'unité⁶ :

$$\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = 1$$

Cette interprétation probabiliste de la fonction d'onde implique certaines contraintes mathématiques sur ψ :

6. C'est l'analogue de la relation $\sum_i p_i = 1$ pour une loi de probabilité discrète.

- ψ doit être de carré sommable⁷ puisque $\int |\psi|^2 d^3\vec{r} = 1$,
- ψ doit être continue car les probabilités de trouver la particule en 2 points infiniment proches doivent être identiques.

Lien avec la mesure

Supposons que l'on souhaite mesurer la position de la particule à l'instant t . On utilise un appareil classique pour la mesure (ne nécessitant pas de description quantique). Si l'on prépare indépendamment N particules identiques dans le même état (donc décrites par la même fonction d'onde), on trouvera N résultats de mesure $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots$ distribués selon la loi de probabilité $dP = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r}$. La valeur moyenne de ces mesures est donnée par⁸ :

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

On peut définir l'écart quadratique moyen pour chaque composante de $\vec{r} = (x, y, z)$:

$$(\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \int x^2 |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} - \left(\int x |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} \right)^2$$

et de même pour Δy et Δz . Plus ces écarts quadratiques sont faibles, meilleure est la localisation de la particule.

1.3 Équation de Schrödinger stationnaire

Quand le potentiel est indépendant du temps, $V(\vec{r}, t) = V(\vec{r})$, il existe des solutions *stationnaires* de l'équation de Schrödinger.

Dans ce cas, on peut chercher les solutions sous une forme séparable :

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})g(t).$$

L'équation de Schrödinger (1.4) peut être réécrite :

$$\frac{1}{\varphi(\vec{r})} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) \right) = i\hbar \frac{1}{g(t)} \frac{dg}{dt}(t).$$

Le membre de gauche ne dépendant que de \vec{r} et celui de droite que de t , cela implique que chaque membre est constant. Cette constante étant homogène à une énergie, dénotons la E . On a donc deux équations :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi + V(\vec{r}) \varphi &= E \varphi, \\ i\hbar \frac{dg}{dt} &= E g. \end{aligned}$$

7. C'est cette condition qui exclut les ondes de de Broglie comme fonctions d'ondes physiquement acceptables.

8. C'est l'analogue de la relation $\langle x \rangle = \sum_i x_i p_i$ pour une loi de probabilité discrète.

Les solutions de la seconde équation sont proportionnelles à $e^{-iEt/\hbar}$, et toutes les solutions stationnaires sont donc de la forme⁹

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

où $\varphi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}, t = 0)$ est solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi + V(\vec{r})\varphi = E\varphi}$$

Il s'agit donc d'une équation différentielle linéaire (si V est indépendant de φ), du second ordre, pour laquelle il faudra préciser 2 conditions aux limites.

En utilisant l'hamiltonien, cette équation s'écrit :

$$\hat{H}\varphi = E\varphi.$$

\hat{H} étant un opérateur, l'équation de Schrödinger indépendante du temps prend donc la forme d'un problème aux valeurs propres où φ et E sont respectivement les vecteurs propres et valeurs propres du problème. Dans ce contexte, les vecteurs sont des fonctions, et on parle de *fonctions propres* pour φ et d'*énergies propres* pour E .

1.3.1 Exemples de potentiels stationnaires simples à 1D

Il existe quelques formes particulières d'énergie potentielle pour lesquelles le problème unidimensionnel admet des solutions analytiques simples. On peut citer en particulier :

- le cas de la particule libre : $V = 0$,
- le cas de la particule dans un potentiel constant par morceaux : $V = V_0$ (barrière, puits, ...),
- le cas de l'oscillateur harmonique : $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$ (cf. chapitre 4),

Continuité de φ'

Pour les problèmes unidimensionnels, l'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit donc :

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

L'intégration de cette équation entre $x - \epsilon$ et $x + \epsilon$ conduit aussitôt à l'expression

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

En considérant la limite $\epsilon \rightarrow 0$, on conclut aussitôt que φ' est continue lorsque l'énergie potentielle V est bornée (éventuellement discontinue). Rappelons que nous avons déjà justifié que la fonction d'onde φ est toujours continue. Ainsi, lorsque l'énergie potentielle V est bornée, φ et φ' sont toutes 2 continues, tandis que seule φ est continue lorsque V n'est pas bornée.

9. Notez que la condition de normalisation de ψ se réduit à une condition sur φ :

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

Potentiel constant (exercices 1.7.3 et 1.9.2)

Dans le cas où $V(x) = V_0$, l'équation de Schrödinger stationnaire s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = (E - V_0)\varphi.$$

Il faut alors distinguer 2 cas :

— si $E > V_0$: introduisons $k = \sqrt{\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}}$. L'équation est donc

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -k^2\varphi,$$

dont les solutions sont de la forme :

$$\begin{aligned}\varphi(x) &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \\ E &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0\end{aligned}$$

Notons que l'on a alors

$$\psi(x, t) = \varphi(x)e^{-i\omega t} = Ae^{i(kx-\omega t)} + Be^{-i(kx+\omega t)},$$

avec $E = \hbar\omega$: on retrouve les ondes introduites par Louis de Broglie.

— si $E < V_0$: on introduit alors $\alpha = \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}$, et on a :

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \alpha^2\varphi,$$

dont les solutions sont :

$$\begin{aligned}\varphi(x) &= Ae^{\alpha x} + Be^{-\alpha x}, \\ E &= V_0 - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m}\end{aligned}$$

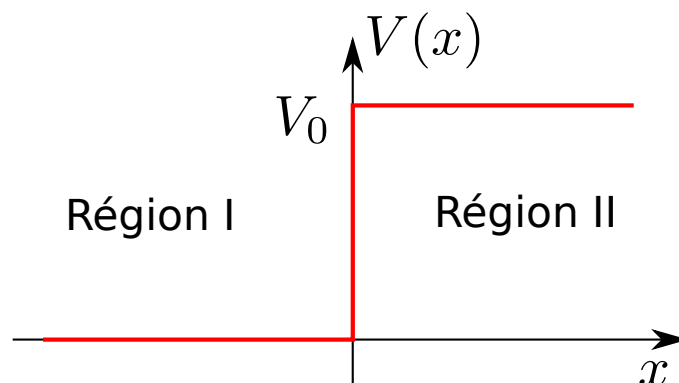
Dans les 2 cas, les constantes A et B sont fixées par les conditions aux limites.

Barrière de potentiel finie (exercice 1.9.3)

On considère un potentiel constant par morceaux (voir figure) :

$$\begin{cases} V(x) = 0, & x < 0 \\ V(x) = V_0 > 0 & x \geq 0 \end{cases}$$

On étudie le cas où $0 < E < V_0$.



Dans la région I, d'après le cas précédent, on a :

$$\varphi_I(x) = A_I e^{ikx} + B_I e^{-ikx},$$

avec $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ car $E > 0$.

Dans la région II, comme $E < V_0$:

$$\varphi_{II}(x) = A_{II} e^{-\alpha x} + \cancel{B_{II}} e^{\alpha x},$$

avec $\alpha = \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}$. Néanmoins, la fonction d'onde ne doit pas diverger lorsque $x \rightarrow +\infty$, donc $B_{II} = 0$.

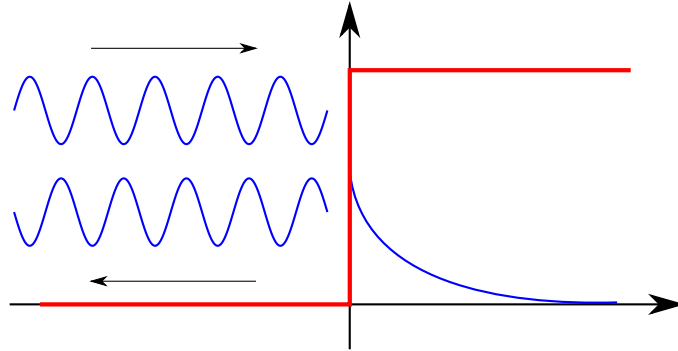
Le potentiel V étant borné, φ et φ' doivent être continues en 0. Cela impose les conditions suivantes :

$$\begin{cases} A_I + B_I = A_{II} \\ ik(A_I - B_I) = -\alpha A_{II}. \end{cases}$$

Cela donne :

$$\frac{B_I}{A_I} = \frac{ik + \alpha}{ik - \alpha}, \quad \frac{A_{II}}{A_I} = \frac{2ik}{ik - \alpha}.$$

La condition de normalisation de la fonction d'onde, $\int_{-\infty}^0 |\varphi_I(x)|^2 dx + \int_0^{+\infty} |\varphi_{II}(x)|^2 dx = 1$ fixe ensuite le dernier paramètre libre A_I .



Dans la région I, la fonction d'onde est la superposition d'une onde incidente (se propageant vers la droite) et d'une onde réfléchie (se propageant vers la gauche).

Dans la région II, la fonction d'onde décroît exponentiellement. Cela signifie que la probabilité de trouver la particule dans la région II n'est pas nulle¹⁰. La particule pénètre la barrière sur une longueur de l'ordre de $1/\alpha$.

C'est là une grande différence avec la mécanique classique où la particule ne peut pas franchir une barrière de potentiel plus élevée que son énergie.

10. Ce mécanisme de pénétration d'une onde au-delà d'une surface de séparation entre 2 milieux est comparable aux ondes évanescentes observées en Electromagnétisme.

Barrière de potentiel infinie (exercices 1.7.4 et 1.7.5)

On considère maintenant le cas d'une barrière infinie. C'est le cas précédent avec $V_0 = \infty$.

Maintenant la particule ne peut franchir cette barrière, donc $\varphi(x) = 0$ pour $x \geq 0$.

Dans la région $x < 0$, on a la même expression que précédemment.

φ doit toujours être continue en zéro, donc $A_I + B_I = 0$, mais φ' n'est plus continue en $x = 0$.

1.4 Rappel sur la transformée de Fourier

Dans cette section, nous rappelons quelques-unes des définitions et propriétés de la transformée de Fourier énoncées pour des fonctions d'une seule variable (la généralisation à 3D étant sans difficultés)¹¹.

Définitions de la transformée de Fourier et de son inverse

$$\begin{aligned}\text{TF}[f(x)] &= \tilde{f}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} f(x) dx, \\ \text{TF}^{-1}[\tilde{f}(k)] &= f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \tilde{f}(k) dk.\end{aligned}$$

La TF est donc une application fonctionnelle : elle associe une fonction \tilde{f} à une fonction f . Ces définitions ne permettent pas de définir les TF des fonctions non intégrables sur \mathbb{R} comme les fonctions constantes ou sinusoïdales pour lesquelles un recours à la théorie des distributions est nécessaire.

Propriétés de la transformée de Fourier

Linéarité

$$\text{TF}[Af + Bg] = A \times \text{TF}[f] + B \times \text{TF}[g],$$

Conjugaison

$$\text{TF}[f(x)^*] = \tilde{f}(-k)^*.$$

Dilatation

$$\text{TF}\left[f\left(\frac{x}{a}\right)\right] = |a| \tilde{f}(ak).$$

Dérivation

$$\text{TF}\left[\frac{df}{dx}\right] = ik \tilde{f}.$$

Relation de Parseval-Plancherel

$$\int f(x) g(x)^* dx = \int \tilde{f}(k) \tilde{g}(k)^* dk.$$

11. Voir le cours de mathématiques du S6 pour des énoncés précis des théorèmes.

Ces propriétés découlent directement de la définition de la transformée de Fourier (cf. exercice 1.8.6). La propriété de dilatation exprime le fait que la transformée de Fourier d'une fonction large est une fonction étroite et réciproquement (cf. le lien avec la localisation dans l'espace réel et dans celui des impulsions discutée précédemment). Dans le cas particulier où $f = g$, la relation de Parseval-Plancherel prend la forme :

$$\int |f(x)|^2 dx = \int |\tilde{f}(k)|^2 dk.$$

ce qui montre que si f est de carré sommable, alors \tilde{f} l'est aussi et réciproquement (cf. le lien avec la condition de normalisation de la fonction d'onde et son interprétation probabiliste).

1.5 La fonction d'onde dans l'espace des impulsions

Considérons une particule représentée par sa fonction d'onde dans l'espace réel, $\psi(x, t)$, dans une situation unidimensionnelle. Par définition (cf annexe), $\psi(x, t)$ et sa transformée de Fourier $\tilde{\psi}(k, t)$ par rapport au couple de variables (x, k) , sont reliées par les expressions¹²

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \tilde{\psi}(k, t) e^{+ikx} dk \quad \text{et} \quad \tilde{\psi}(k, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \psi(x, t) e^{-ikx} dx$$

Une propriété fondamentale des transformées de Fourier est la relation de Parseval-Plancherel (cf. annexe) qui s'énonce comme suit :

$$\int_{\mathbb{R}} |\psi(x, t)|^2 dx = \int_{\mathbb{R}} |\tilde{\psi}(k, t)|^2 dk$$

Comme $\int_{\mathbb{R}} |\psi(x, t)|^2 dx = 1$, il en résulte que $\int_{\mathbb{R}} |\tilde{\psi}(k, t)|^2 dk = 1$, ce qui permet d'interpréter respectivement $|\tilde{\psi}(k, t)|^2$ et $\tilde{\psi}(k, t)$ comme une densité de probabilité et comme la fonction d'onde dans l'espace des vecteurs d'ondes.

On retiendra donc que *la fonction d'onde dans l'espace des vecteurs d'ondes, $\tilde{\psi}(k, t)$, est donnée directement par la transformée de Fourier de la fonction d'onde dans l'espace réel, $\psi(x, t)$.*

$\tilde{\psi}(k, t)$ est particulièrement adaptée pour calculer les valeurs moyennes de grandeurs physiques s'exprimant directement en fonction de k (ou de l'impulsion p). C'est le cas par exemple des valeurs moyennes de l'impulsion $\langle p \rangle$ et de l'énergie cinétique $\langle E_c \rangle$ qui peuvent être calculées par les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \hbar \langle k \rangle = \hbar \int_{\mathbb{R}} k |\tilde{\psi}(k, t)|^2 dk, \\ \langle E_c \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m} \langle k^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\mathbb{R}} k^2 |\tilde{\psi}(k, t)|^2 dk \end{aligned}$$

12. Dans le cas des particules libres, le lien avec l'expression donnée en (1.1) est $\tilde{\psi}(k, t) = A(k) e^{-i\omega t}$.

De façon équivalente à $\tilde{\psi}(k, t)$, on peut également introduire *une fonction d'onde dans l'espace des impulsions*, notée, $\tilde{\psi}(p, t)$ qui vérifie les relations :

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \tilde{\psi}(p, t) e^{+ipx/\hbar} dp \quad \text{et} \quad \tilde{\psi}(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \psi(x, t) e^{-ipx/\hbar} dx,$$

la quantité $dP(p) = |\tilde{\psi}(p, t)|^2 dp$ représentant la probabilité de trouver la particule à l'instant t avec l'impulsion p à dp près.

La présence du facteur $\sqrt{\hbar}$ aux dénominateurs de ces expressions mérite un commentaire. La normalisation de $|\psi(x, t)|^2$ et de $|\tilde{\psi}(p, t)|^2$ à l'unité fixe les dimensions des fonctions d'onde, à savoir : $[\psi(x, t)] = [x]^{-1/2}$ et $[\tilde{\psi}(p, t)] = [p]^{-1/2}$. Cela ne peut être assuré dans les expressions ci-dessus, que par l'ajout d'une grandeur de dimension $[p]^{1/2} \cdot [x]^{1/2}$ aux dénominateurs, ce qui est précisément réalisé par l'introduction du facteur $\sqrt{\hbar}$ ($p = \hbar k$ donc $[\hbar] = [p] \cdot [x]$).

La généralisation aux situations à 3 dimensions ne pose aucun problème. Les fonctions d'onde dans l'espace des positions et des impulsions s'écriront sous la forme :

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

Insistons pour terminer sur le fait que les fonctions d'ondes dans l'espace des positions ou dans l'espace des impulsions sont 2 représentations strictement équivalentes d'une même réalité physique : l'état du système à un instant donné.

1.6 Relations d'incertitude de Heisenberg

Nous venons de voir dans la section précédente que la probabilité de trouver une particule à l'instant t dans un volume $d^3\vec{p}$ entourant la valeur \vec{p} est :

$$d^3P(\vec{p}) = |\tilde{\psi}(\vec{p}, t)|^2 d^3\vec{p}.$$

où $\tilde{\psi}$ est l'amplitude de la densité de probabilité dans l'espace des impulsions. Lors d'une mesure, la dispersion des valeurs prises par p_x peut-être estimée par sa variance :

$$(\Delta p_x)^2 = \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2 = \int p_x^2 |\tilde{\psi}(\vec{p}, t)|^2 d^3\vec{p} - \left(\int p_x |\tilde{\psi}(\vec{p}, t)|^2 d^3\vec{p} \right)^2,$$

et de même pour (Δp_y) et (Δp_z) . La dispersion en position selon x a été définie par une relation identique à partir de la fonction d'onde dans l'espace des positions, $\psi(\vec{r}, t)$.

Le lien de définition entre la transformées de Fourier et son inverse permet de démontrer qu'il existe une borne inférieure pour le produit $\Delta x \Delta p_x$ (cf. exercice 1.8.7), à savoir :

$$\boxed{\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta z \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}}$$

Ce sont les *relations d'incertitude d'Heisenberg*. Plus le support de ψ est localisé autour d'un point, plus celui de $\tilde{\psi}$ est étalé, et vice-versa.

On peut montrer que la valeur $\hbar/2$ est atteinte dans le cas des fonctions d'ondes gaussiennes, $\psi(x) = e^{-x^2/2}$, dont les transformées de Fourier sont elles-mêmes des gaussiennes (cf. exercice 1.8.8).

1.7 Exercices du chapitre 1

1.7.1 Fonctions d'onde associées aux ondes progressives

Les fonctions d'onde associées aux ondes planes progressives uni-dimensionnelles peuvent s'écrire sous la forme :

$$\psi_{\pm}(x, t) = A e^{\pm i k x} e^{-i \omega t}$$

où A est un nombre complexe, k et ω des nombres réels positifs.

1. Déterminer le sens de propagation des ondes ψ_{\pm} .
2. Vérifier explicitement que les ondes ψ_{\pm} satisfont l'équation de Schrödinger décrivant une particule libre. Préciser la relation de dispersion associée à ces ondes.
3. Quelle est l'équation de Schrödinger satisfaite par les fonctions d'ondes ψ_{\pm}^* , complexes conjugués de ψ_{\pm} ?
4. Pour quelle raison les fonctions ψ_{\pm} et ψ_{\pm}^* ne sont-elles pas des solutions physiquement acceptables de l'équation de Schrödinger ?
Rappeler quelle est la forme de la fonction d'onde d'une particule libre physiquement acceptable.

1.7.2 Fonctions d'onde et probabilités de présence

La partie spatiale de la fonction d'onde associée à une particule est donnée par l'expression

$$\varphi(x) = \begin{cases} A (1 + e^{i\pi x/a}) & \text{si } -a < x < +a, \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

où $A \in \mathbb{C}$.

1. Calculer $|A|$ pour que la fonction φ soit normalisée à l'unité.
Rappeler la raison physique de la normalisation.
2. Dessiner $|\varphi(x)|^2$.
Sans faire de calcul, estimer la dispersion Δx de la position de la particule.
Vérifier votre estimation par le calcul.
On donne $\int_0^a x^2 \cos(\pi x/a) dx = -2a^3/\pi^2$.
3. Quelle est la probabilité P_1 de trouver la particule entre les deux points d'abscisses respectives 0 et $a/2$ lors d'une mesure ?

1.7.3 Calcul approché du facteur de transmission d'une barrière de potentiel. Application au STM.

On se propose de calculer, de manière approximative, le facteur de transmission d'une barrière de potentiel.

I

Une particule ponctuelle de masse m , d'énergie E se déplace parallèlement à

l'axe Ox (on traite un problème à une dimension d'espace). L'énergie potentielle de la particule est constante par sections, et subit des discontinuités en certains points de l'axe Ox :

$$\begin{cases} V(x) = 0, & x < 0 \\ V(x) = V_0, & x \geq 0 \end{cases}$$

où l'on suppose que $V_0 > E$.

On supposera que, pour $x < 0$, la fonction d'onde est la somme de deux ondes de de Broglie : une d'amplitude A se propageant dans le sens de x croissant, et une d'amplitude B se propageant en sens inverse.

1. Donner en fonction de m, E et \hbar l'expression du module du vecteur d'onde k de ces ondes, et ensuite celle de la fonction d'onde $\Psi(x, t)$ en termes des paramètres A, B, E et k .
2. Calculer la valeur numérique de k pour $E = 1$ eV, $m = 9,1 \times 10^{-31}$ kg, $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C et $\hbar = 1,05 \times 10^{-34}$ Js.
3. Montrer que dans le domaine $x > 0$, la fonction d'onde indépendante du temps $\varphi(x)$ est de la forme $Ce^{-\alpha x}$. Donner l'expression de α en fonction de E, V_0, m et \hbar .
4. En imposant à la fonction d'onde les relations de passage nécessaires en $x = 0$, calculer les rapports C/A et B/A , ensuite $|C/A|^2$ et $|B/A|^2$. Quelle est la signification physique de la quantité $|B/A|^2$ et comment interprète-t-on la valeur qu'elle a dans ce problème ?

II

Dans la suite, l'énergie potentielle de la particule est définie ainsi :

$$\begin{cases} V(x) = V_0, & 0 \leq x < a \\ V(x) = 0 & x \geq a \end{cases}$$

La fonction d'onde de la particule est à présent donnée par $Ce^{-\alpha x} + De^{\alpha x}$ pour $0 \leq x < a$ et Fe^{ikx} pour $x \geq a$.

5. Calculer les rapports D/C et F/C , ensuite $|D/C|^2$ et $|F/C|^2$ en fonction des paramètres a, k et α introduits à la première partie.
6. On se place dans le cas où αa est très supérieur à 1. Vérifier alors que le rapport D/C est très inférieur à 1.

III

Dans la suite, l'énergie potentielle de la particule est définie ainsi :

$$\begin{cases} V(x) = 0, & x < 0 \\ V(x) = V_0, & 0 \leq x < a \\ V(x) = 0 & x \geq a \end{cases}$$

Dans chaque domaine, la fonction d'onde est de la forme déjà vue dans les deux parties précédentes. On fera l'hypothèse que $\alpha a \gg 1$. Les relations de passage écrites en $x = 0$ seront alors valables, car le terme $De^{\alpha x}$ est négligeable dans cette limite.

7. Calculer le rapport $T = |F/A|^2$ en fonction de k, α et a . Donner la signification physique de ce paramètre.
8. Calculer αa dans le cas d'électrons lorsque $E = 0.8V_0$ et $a = 5$ nm et en déduire la valeur du coefficient de transmission.

Les microscopes à effet tunnel STM (pour Scanning Tunnelling Microscope) sont constitués d'une pointe métallique que l'on déplace au voisinage d'un cristal. La très petite couche d'air séparant la pointe du cristal constitue la barrière de potentiel. En mesurant le courant passant entre la pointe et la surface par effet tunnel, ce dispositif permet d'étudier les surfaces à l'échelle atomique.

9. Pour évaluer la sensibilité de ce dispositif, calculer numériquement l'augmentation d'épaisseur δa qui provoque une diminution de 10 % du courant électronique à travers la barrière de potentiel et la comparer aux dimensions atomiques.

1.7.4 Puits de potentiel carré infini à 1 dimension

L'énergie potentielle d'une particule est représentée par le puits de potentiel infini défini par la fonction :

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 < x < +a, \\ \infty & \text{sinon} \end{cases} \quad V = \infty \quad \left| \quad V = 0 \quad \right| \quad V = \infty$$

$\xleftrightarrow{\quad a \quad}$

Le potentiel infini impose une probabilité de présence nulle de la particule en dehors et sur les limites $x = 0$ et $x = a$ du puits. Ce type de potentiel peut être utilisé pour étudier le piégeage d'une particule dans une région limitée de l'espace de dimension a .

1. Ecrire l'équation de Schrödinger vérifiée par la partie spatiale de la fonction d'onde que l'on notera $\varphi(x)$.
2. Quelles conditions aux limites faut-il appliquer à $\varphi(x)$?
3. En déduire que le nombre d'onde de la particule ne peut prendre que certaines valeurs discrètes dépendant d'un nombre entier n .
Justifiez pour quelles raisons physiques les valeurs de n doivent être restreintes aux entiers strictement positifs.
4. En déduire les expressions des fonctions propres spatiales $\varphi_n(x)$ ainsi que les énergies propres E_n correspondantes.
Les niveaux d'énergie sont-ils dégénérés ?
5. Représenter les fonctions d'onde de l'état fondamental et du premier état excité sur un même schéma.
Calculer les énergies correspondantes dans le cas d'un électron lorsque $a = 1\text{\AA}$.
6. Déterminer la probabilité de trouver la particule entre 0 et $a/2$ dans le 1er état excité.

1.7.5 Puits de potentiel carré infini à 3 dimensions et application aux colorations des diamants

On considère un électron confiné dans une boîte de potentiel cubique définie de la façon suivante :

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{si } x, y, z \in]0, a[\\ \infty & \text{sinon} \end{cases}$$

1ère partie

On cherche les solutions de l'équation de Schrödinger sous la forme séparable :

$$\varphi(x, y, z) = f(x)g(y)h(z)$$

1. Montrer que ce problème à 3 dimensions se ramène à 3 problèmes distincts à 1 dimension.
2. En déduire les expressions générales des fonctions d'onde et des niveaux d'énergie du problème à 3 dimensions. On pourra introduire la constante $\epsilon_0 = \pi^2 \hbar^2 / (2ma^2)$.
3. Exprimer en particulier les fonctions d'onde de l'état fondamental et du 1er état excité $\varphi_0(x, y, z)$ et $\varphi_1(x, y, z)$ ainsi que les niveaux d'énergie correspondants, E_0 et E_1 . Ces 2 niveaux d'énergie sont-ils dégénérés ?
4. Calculer E_0 et E_1 en eV lorsque $a = 0.67$ nm.

2ème partie

On déforme maintenant la boîte de potentiel dans laquelle se trouve l'électron de façon à passer d'un cube à un parallélépipède à base carrée, la taille du puits selon x et y passant de a à $2^{1/3}a$, et celle selon z de a à $2^{-1/3}a$.

1. Quelles sont les nouvelles expressions des fonctions d'ondes et des niveaux d'énergie de l'électron dans la boîte de potentiel déformée ?
2. Montrer que la déformation lève partiellement la dégénérescence du 1er état excité.

3ème partie

Supposons qu'un photon d'énergie $h\nu$ atteigne un électron situé dans la boîte de potentiel dans son état fondamental.

1. Pour quelles énergies $h\nu$ le photon sera-t-il absorbé dans le cas de la boîte de potentiel cubique ?
Si on envoie de la lumière blanche sur la boîte, quelle sera la couleur de la lumière absorbée et de la lumière transmise ?
2. Mêmes questions dans le cas de la boîte déformée.

Le chauffage et l'irradiation des diamants sont des méthodes utilisées pour modifier la structure des cristaux et changer leurs couleurs (cf. http://www.couleur-diamants.com/diamants_couleur_info.php?id=19)

1.8 Exercices sur la fonction d'onde dans l'espace des impulsions

1.8.1 Rappels sur les transformées de Fourier

Soit f une fonction intégrable sur \mathbb{R} , à valeurs dans \mathbb{C} ($f(x)$ comprend donc, a priori, une partie réelle et une partie imaginaire), la transformée de Fourier de f est une fonction, notée \tilde{f} , définie par la relation suivante :

$$\tilde{f}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} f(x) e^{-ikx} dx \quad (1.5)$$

Si \tilde{f} est elle-même intégrable sur \mathbb{R} , on peut exprimer la fonction f à l'aide de \tilde{f} :

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} \tilde{f}(k) e^{+ikx} dk \quad (1.6)$$

Cette dernière relation définit la transformation de Fourier inverse.

1. Le fait que f est intégrable sur \mathbb{R} implique que la fonction s'annule à l'infini : $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} f(x) = 0$.
En utilisant une intégration par partie, montrer que la transformée de Fourier de la fonction f' , dérivée de la fonction f , est donnée par le produit $+ik\tilde{f}(k)$.
2. Généraliser le résultat précédent au calcul de la transformée de Fourier de $f^{(n)}$, dérivée n-ème de la fonction f .
3. En utilisant la définition de la transformée de Fourier, montrer que la transformée de Fourier de $xf(x)$ est donnée par $i\frac{d\tilde{f}}{dk}$.
4. Démontrer la relation dite de Parseval-Plancherel :

$$\int_{\mathbb{R}} f(x)^* g(x) dx = \int_{\mathbb{R}} \tilde{f}(k)^* \tilde{g}(k) dk$$

Pour cela, on exprimera $g(x)$ à l'aide de l'expression (1.6) dans l'intégrale sur x , et $\tilde{f}(k)^*$ à l'aide de l'expression (1.5) dans l'intégrale sur k .

1.8.2 Inégalité de Heisenberg

Quel que soit le problème étudié, on peut toujours se ramener par un changement de variables à une situation telle que les moyennes des positions et impulsions (ou vecteurs d'onde) soient nulles : $\langle x \rangle = \langle k \rangle = 0$. Les variances dans l'espace des positions et des vecteurs d'onde s'écrivent donc respectivement :

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2 &= \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}} x^2 |\psi(x, t)|^2 dx, \\ (\Delta k)^2 &= \langle (k - \langle k \rangle)^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}} k^2 |\tilde{\psi}(k, t)|^2 dk \end{aligned}$$

On se propose de trouver une borne inférieure pour le produit $\Delta x \Delta k$.

1. Utilisez les propriétés des transformées de Fourier pour établir le résultat :

$$(\Delta k)^2 = \int_{\mathbb{R}} |\psi'(x, t)|^2 dx$$

2. Soit λ un nombre réel non nul, on considère la fonction $P(\lambda)$ définie par :

$$P(\lambda) = \int_{\mathbb{R}} |x\psi(x, t) + \lambda \psi'(x, t)|^2 dx$$

Montrer que $P(\lambda)$ est un polynôme du second degré en λ .

3. En utilisant une intégration par parties, montrer que : $\int_{\mathbb{R}} x(|\psi|^2)' dx = -1$, et simplifier l'expression du polynôme $P(\lambda)$.
4. Utilisez le fait que $P(\lambda)$ est positif ou nul pour en déduire l'inégalité de Heisenberg :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

1.8.3 Paquet d'onde gaussien

On considère une fonction d'onde dans l'espace des positions représentée par une gaussienne :

$$\psi(x) = A e^{-x^2/2}$$

On rappelle que pour $\alpha > 0$, $\int_{\mathbb{R}} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\pi/\alpha}$ et $\int_{\mathbb{R}} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\pi/\alpha}$.

- Montrer que ψ vérifie une équation différentielle du 1er ordre.
- En prenant la transformée de Fourier de chacun des membres de cette équation différentielle, montrer que la transformée de Fourier de ψ est telle que :

$$\tilde{\psi}(k) = A e^{-k^2/2}$$

- Déterminer la constante A de façon que la condition de normalisation soit satisfaite.
- Calculer les valeurs moyennes de l'impulsion $\langle p \rangle$ et de l'énergie cinétique $\langle E_c \rangle$ d'une particule représentée par la fonction d'onde ψ , par des intégrales mettant en jeu $\tilde{\psi}(k)$.
- Montrer que $\langle p \rangle$ et $\langle E_c \rangle$ peuvent également être calculées par des intégrales mettant en jeu $\psi(x)$ et $\psi'(x)$. Vérifier par un calcul explicite que l'on trouve des résultats identiques à ceux trouvés à la question précédente.
- Calculez directement le produit $\Delta x \Delta k$. Commenter le résultat obtenu.

1.9 Exercices supplémentaires

1.9.1 Valeur moyenne de la quantité de mouvement pour une fonction d'onde donnée

La partie spatiale de la fonction d'onde associée à une particule est donnée par l'expression

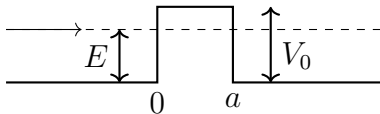
$$\varphi(x) = \begin{cases} A (1 + e^{i\pi x/a}) & \text{si } -a < x < +a, \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

où $A \in \mathbb{C}$.

1. Mesures de la quantité de mouvement
 - (a) Rappeler l'expression de l'opérateur quantité de mouvement \hat{p}_x .
 - (b) De façon générale, montrer que, si la fonction d'onde est réelle, la valeur moyenne de p_x est nulle.
 - (c) Calculer pour la fonction d'onde donnée ci-dessus, la valeur moyenne de p_x à l'instant $t = 0$.
 - (d) Calculer, toujours à l'instant $t = 0$, la valeur moyenne de p_x^2 et celle de l'énergie cinétique de la particule.
2. L'écart moyen quadratique est défini par $\Delta p_x = \sqrt{\langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle}$.
 - (a) Montrer que $\Delta p_x^2 = \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2$.
 - (b) Calculer Δp_x pour la particule étudiée ici.
 - (c) Confronter Δp_x à la valeur de Δx obtenue précédemment. Commenter le résultat.

1.9.2 Calcul exact du facteur de transmission d'une barrière de potentiel

On étudie le comportement quantique d'une particule de masse m faisant face à une barrière de potentiel d'épaisseur finie a . L'énergie potentielle correspondante est donnée par l'expression :

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{si } 0 < x < +a, \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$


On supposera que l'énergie E de la particule est telle que $0 < E \leq V_0$ et que les particules se déplacent vers la droite et viennent de $-\infty$.

1. Montrer que les solutions de l'équation de Schrödinger dans chacun des domaines $x < 0$, $0 < x < a$ ou $x > a$ peuvent s'écrire respectivement sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \varphi_1(x) &= A_1 e^{+ikx} + B_1 e^{-ikx}, \\ \varphi_2(x) &= A_2 e^{+\alpha x} + B_2 e^{-\alpha x}, \\ \varphi_3(x) &= A_3 e^{+ikx} + B_3 e^{-ikx}, \end{aligned}$$

où k et α sont des nombres d'onde dont on donnera les définitions.

2. Pour quelle raison physique doit-on imposer $B_3 = 0$?
3. Montrer que les conditions aux limites appliquées aux fonctions d'onde conduisent à un système de 4 équations pour les 5 inconnues A_1, B_1, A_2, B_2 et A_3 ?
4. En déduire que les amplitudes A_1 et A_3 sont liées par la relation :

$$4i\alpha k A_1 = [(\alpha + ik)^2 e^{(ik-\alpha)a} - (\alpha - ik)^2 e^{(ik+\alpha)a}] A_3$$

1. Montrer qu'un des 2 nombres d'onde de la 1ère partie devient imaginaire pur.
2. En déduire sans calcul les expressions des fonctions d'onde pour $x < 0$ et $x > 0$.
3. Que peut-on dire de la fonction d'onde lorsque $x > 0$?
4. En utilisant les expressions obtenues pour R et T dans la 1ère partie, déterminer la valeur de ces coefficients.
Commenter.

Chapitre 2

Outils mathématiques pour la physique quantique

La fonction d'onde $\psi(x, t)$, solution de l'équation de Schrödinger, est une fonction de carré sommable qui décrit entièrement l'état d'une particule quantique. Mais ce n'est pas la seule description possible. Nous avons vu que l'on peut de manière équivalente travailler avec la fonction d'onde dans l'espace des impulsions $\tilde{\psi}(p, t)$. Ces deux descriptions sont équivalentes et sont reliées par une transformation de Fourier.

En fait, il existe une formulation plus générale de la mécanique quantique où l'état quantique d'un système physique n'est pas représenté par une fonction d'onde, mais par un vecteur d'un espace vectoriel, noté $|\psi\rangle$ dans la suite. Le lien avec la représentation en fonctions d'onde de la mécanique ondulatoire est le suivant : $\psi(x, t)$ et $\tilde{\psi}(p, t)$ sont les “coordonnées” de ce vecteur d'état $|\psi\rangle$ dans deux bases différentes, celles des vecteurs positions et des vecteurs impulsions, notées respectivement, $|x\rangle$ et $|p\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = \int dx \psi(x, t) |x\rangle \quad \text{ou} \quad |\psi(t)\rangle = \int dp \tilde{\psi}(p, t) |p\rangle$$

Ce chapitre regroupe les définitions et notations nécessaires pour présenter ce formalisme général de la physique quantique.

2.1 Espace de Hilbert

Selon le 1er postulat de la mécanique quantique qui sera énoncé dans le chapitre suivant, l'état d'un système physique peut être caractérisé par un vecteur d'un espace vectoriel particulier que l'on appelle un *espace de Hilbert*.

2.1.1 Définitions et notations

Un **espace de Hilbert**, noté \mathcal{E}_H , est un espace vectoriel complet¹ sur \mathbb{C} , muni d'un produit scalaire hermitien. Le dual de \mathcal{E}_H , c'est-à-dire l'ensemble des applications linéaires définies sur \mathcal{E}_H et à valeurs dans \mathbb{C} , sera noté \mathcal{E}_H^* .

1. Si \mathcal{E}_H est de dimension finie, cela signifie que toute combinaison linéaire de vecteurs de \mathcal{E}_H est un vecteur de \mathcal{E}_H . Si \mathcal{E}_H est de dimension infinie, cela signifie que toute suite de Cauchy de vecteurs de \mathcal{E}_H converge vers un vecteur de \mathcal{E}_H .

Notations de Dirac

- les vecteurs de \mathcal{E}_H seront notés $|\psi\rangle$: $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_H$ que l'on appelle un "ket".
- les vecteurs² de \mathcal{E}_H^* seront notés $\langle\psi|$: $\langle\psi| \in \mathcal{E}_H^*$ que l'on appelle un "bra".
- le produit scalaire hermitien de $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ sera noté $\langle\psi_1|\psi_2\rangle$ que l'on appelle un "braket"³.

Un **produit scalaire hermitien** est une application définie de $\mathcal{E}_H \times \mathcal{E}_H$ dans \mathbb{C} , qui vérifie les propriétés suivantes avec les notations de Dirac :

hermitienne	$\langle\psi_1 \psi_2\rangle = \langle\psi_2 \psi_1\rangle^*$
linéaire à droite	$\langle\psi_1 a\psi_2 + b\psi_3\rangle = a\langle\psi_1 \psi_2\rangle + b\langle\psi_1 \psi_3\rangle$
anti-linéaire à gauche	$\langle a\psi_1 + b\psi_2 \psi_3\rangle = a^*\langle\psi_1 \psi_3\rangle + b^*\langle\psi_2 \psi_3\rangle$
défini positif	$\langle\psi_1 \psi_1\rangle > 0, \forall \psi\rangle \neq 0$

où $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, |\psi_3\rangle$ sont des éléments quelconques de \mathcal{E}_H , a et b des nombres complexes.

La **norme** de $|\psi\rangle$ est définie par la relation

$$||\psi|| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}$$

2.1.2 Exemples d'espaces de Hilbert

Exemple 1 : Cas où \mathcal{E}_H est de dimension finie n

Notons $\{|u_i\rangle\}_{i=1}^n$ une base de cet ensemble. En mécanique quantique, on considère en général des bases est orthonormées qui vérifient donc

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

Tout vecteur $|\psi\rangle$ de \mathcal{E}_H peut se décomposer sur la base $\{|u_i\rangle\}_{i=1}^n$:

$$|\psi\rangle = \sum_i \psi_i |u_i\rangle \quad \text{avec} \quad \psi_i = \langle u_i|\psi\rangle$$

En effet, $\langle u_i|\psi\rangle = \sum_j \psi_j \langle u_i|u_j\rangle = \sum_j \psi_j \delta_{ij} = \psi_i$. $\psi_i \in \mathbb{C}$ est la i -ème composante de $|\psi\rangle$ dans la base.

Soient $|\psi\rangle$ et $|\varphi\rangle$, 2 vecteurs de \mathcal{E}_H . On peut les représenter sous forme de vecteur colonne dans la base $\{|u_i\rangle\}_{i=1}^n$:

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix}, \quad |\varphi\rangle = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \vdots \\ \varphi_n \end{pmatrix}.$$

2. Les vecteurs de \mathcal{E}_H^* sont parfois appelés "covecteurs" : les vecteurs de \mathcal{E}_H sont des tenseurs d'ordre 1 contravariants tandis que ceux de \mathcal{E}_H^* sont des tenseurs d'ordre 1 covariants (cf. cours sur les tenseurs).

3. bracket=crochet en anglais.

Les vecteurs associés dans l'espace dual, $\langle\psi|$ et $\langle\varphi|$, sont obtenus en transposant les vecteurs colonne et en en prenant le complexe conjugué, soit :

$$\langle\psi| = (\psi_1^* \quad \psi_2^* \quad \dots \quad \psi_n^*), \quad \langle\varphi| = (\varphi_1^* \quad \varphi_2^* \quad \dots \quad \varphi_n^*).$$

De telle sorte que le produit scalaire s'écrit $\langle\psi|\varphi\rangle = (\psi_1^* \quad \psi_2^* \quad \dots \quad \psi_n^*) \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \vdots \\ \varphi_n \end{pmatrix}$,

ce qui conduit au résultat

$$\boxed{\langle\psi|\varphi\rangle = \sum_{i=1}^n \psi_i^* \varphi_i}$$

On pourra vérifier que cette définition satisfait les propriétés de définition du produit scalaire hermitien donné plus haut. Enfin, on pourra noter en particulier que

$$||\psi||^2 = \langle\psi|\psi\rangle = \sum_{i=1}^n |\psi_i|^2$$

Exemple 2 : Cas où \mathcal{E}_H est de dimension infinie

A titre d'exemple, considérons l'espace des fonctions de carré sommable, $L^2(\mathbb{R})$, dont font partie les fonctions d'onde. On peut montrer que cet espace est un espace de Hilbert de dimension infinie : c'est celui de la mécanique ondulatoire. Les espaces de Hilbert de dimension infinie possèdent des bases non dénombrables (continues) dont les éléments ne sont donc pas indexés par des entiers.

Dans le cas des fonctions, l'équivalent des composantes ψ_i introduites dans l'exemple 1, est la donnée des nombres complexes $\psi(x)$, en nombre infini non dénombrable. Considérons par exemple les vecteurs positions, notés $|x\rangle$, qui forment une base continue. L'orthonormalisation de la base s'écrit maintenant ⁴

$$\boxed{\langle x'|x\rangle = \delta(x - x'),}$$

avec δ la fonction delta de Dirac qui vérifie $\int f(x)\delta(x - y)dx = f(y), \forall f$.

La décomposition d'un vecteur $|\psi\rangle$, de composante $\psi(x)$ dans cette base s'écrit maintenant :

$$\boxed{|\psi\rangle = \int \psi(x)|x\rangle dx \quad \text{avec} \quad \psi(x) = \langle x|\psi\rangle}$$

En effet, $\langle x|\psi\rangle = \int \psi(x')\langle x|x'\rangle dx' = \int \psi(x')\delta(x' - x)dx' = \psi(x)$.

On a ici exprimé le vecteur $|\psi\rangle$ dans la base des positions $|x\rangle$. On pourrait aussi l'exprimer dans la base des impulsions $|p\rangle$:

$$|\psi\rangle = \int \tilde{\psi}(p)|p\rangle dp \quad \text{avec} \quad \tilde{\psi}(p) = \langle p|\psi\rangle$$

4. En 3D, on aurait de même :

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

avec $\delta^{(3)}(\vec{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$.

En utilisant cette relation, on notera que

$$\psi(x) = \langle x | \psi \rangle = \int \tilde{\psi}(p) \langle x | p \rangle dp$$

de sorte qu'en identifiant ce résultat avec la transformée de Fourier inverse $\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \tilde{\psi}(p, t) e^{+ipx/\hbar} dp$, on trouve :

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

Si l'on considère deux états $|\psi_1\rangle = \int \psi_1(x) |x\rangle dx$ et $|\psi_2\rangle = \int \psi_2(x') |x'\rangle dx'$, leur produit scalaire est alors ⁵ :

$$\langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = \int \psi_2^*(x) \psi_1(x) dx$$

On aurait également pu l'écrire à partir de l'expression dans la base des impulsions $|p\rangle$, et l'on aurait obtenu :

$$\langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = \int \tilde{\psi}_2^*(p) \tilde{\psi}_1(p) dp.$$

Ces deux expressions sont bien égales : c'est la relation de Parseval-Plancherel.

2.2 Les opérateurs

D'une façon générale, un opérateur est une application entre 2 espaces vectoriels.

2.2.1 Définitions et propriétés des opérateurs

Commençons par donner quelques exemples d'opérateurs de \mathbb{R}^3 .

L'opérateur \hat{A} agit sur un vecteur de \mathbb{R}^3 et renvoie un autre vecteur de \mathbb{R}^3 :

$$\vec{V} \rightarrow \vec{V}' = \hat{A}\vec{V},$$

où \hat{A} est une matrice 3×3 , dont l'expression dépend de la base dans laquelle on exprime \vec{V} et \vec{V}' .

Par exemple, si l'on considère la réflexion par rapport à l'origine :

$$\vec{V} \rightarrow \vec{V}' = -\vec{V},$$

l'opérateur associé est $\hat{A} = -\hat{I}$, où \hat{I} désigne l'opérateur identité.

Dans le cas d'une rotation autour de l'axe (Ox) d'angle θ :

$$\vec{V}' = \hat{R}_x(\theta)\vec{V},$$

5.

$$\langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = \int dx \int dx' \psi_2^*(x') \psi_1(x) \langle x' | x \rangle = \int \left(\int \psi_1(x) \delta(x - x') dx \right) \psi_2^*(x') dx' = \int \psi_2^*(x') \psi_1(x') dx'$$

avec

$$\hat{R}_x(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}.$$

Opérateur linéaire

Un opérateur \hat{A} est linéaire si pour tous vecteurs $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ et tous nombres complexes a, b :

$$\hat{A}(a|\psi_1\rangle + b|\psi_2\rangle) = a\hat{A}|\psi_1\rangle + b\hat{A}|\psi_2\rangle.$$

Valeurs propres et vecteurs propres d'un opérateur

S'il existe un vecteur $|\psi\rangle \neq 0$ tel que

$$\hat{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle,$$

avec $\lambda \in \mathbb{C}$, on dit que $|\psi\rangle$ est un vecteur (ou état) propre de \hat{A} , pour la valeur propre λ .

- s'il n'y a qu'un seul vecteur propre indépendant associé à la valeur propre λ , on dit que λ est non-dégénérée ;
- s'il y a m vecteurs propres indépendants associés à la valeur propre λ , on dit que λ est dégénérée m fois.

Commutateur

On appelle commutateur de 2 opérateurs \hat{A} et \hat{B} , et on note $[\hat{A}, \hat{B}]$, l'opérateur défini par :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

Opérateur adjoint

On note \hat{A}^\dagger l'opérateur adjoint de \hat{A} défini par :

$$\langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{A}^\dagger | \psi_1 \rangle^*, \quad \forall |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$$

Opérateur hermitien (ou auto-adjoint)

On dit qu'un opérateur est hermitien si

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A}.$$

Dans un espace de dimension finie, si l'on se donne une base $\{|u_i\rangle\}$, alors \hat{A} est donné par une matrice dont les éléments sont :

$$A_{ij} = \langle u_i | \hat{A} | u_j \rangle.$$

On a alors :

$$(A^\dagger)_{ij} = A_{ji}^*$$

Si $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$, alors A_{ij} et A_{ji} sont complexe conjugués. Cela implique que les termes diagonaux ($i = j$) sont réels.

Règles de conjugaison hermitique :

- $(|\psi\rangle)^\dagger = \langle\psi|$,
- $(\langle\psi|)^\dagger = |\psi\rangle$,
- pour $a \in \mathbb{C}$, $a^\dagger = a^*$,
- pour deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} , $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger$.

Propriétés des opérateurs hermitiens :

- Les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont réelles.
- Les vecteurs propres d'un opérateur hermitien associés à 2 valeurs propres distinctes sont orthogonaux.

Moyenne d'un opérateur

On appelle moyenne d'un opérateur \hat{A} dans l'état $|\psi\rangle$, et on note $\langle A \rangle$, la quantité :

$$\boxed{\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}$$

2.2.2 Opérateur position

Rappelons que l'opérateur position \hat{x} vérifie la relation : $\hat{x}\psi(x) = x\psi(x)$, $\forall\psi(x)$. Il s'ensuit que :

$$\begin{aligned}\langle \psi_2 | \hat{x} | \psi_1 \rangle &= \int \psi_2^*(x) (\hat{x}\psi_1(x)) dx = \int \psi_2^*(x) x\psi_1(x) dx, \\ \langle \psi_2 | \hat{x}^\dagger | \psi_1 \rangle &= \langle \psi_1 | \hat{x} | \psi_2 \rangle^* = \left(\int \psi_1^*(x) x\psi_2(x) dx \right)^* = \int \psi_2^*(x) x\psi_1(x) dx.\end{aligned}$$

Donc, quels que soient $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$, $\langle \psi_2 | \hat{x} | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{x}^\dagger | \psi_1 \rangle$, donc

$$\boxed{\hat{x}^\dagger = \hat{x}}$$

L'opérateur position est donc hermitien.

2.2.3 Opérateur impulsion

Rappelons que l'opérateur position \hat{p} vérifie la relation : $\hat{p}\psi(x) = -i\hbar\psi'(x)$, $\forall\psi(x)$. Il s'ensuit que :

$$\begin{aligned}\langle \psi_2 | \hat{p} | \psi_1 \rangle &= -i\hbar \int \psi_2(x)^* \psi_1'(x) dx, \\ \langle \psi_2 | \hat{p}^\dagger | \psi_1 \rangle &= \langle \psi_1 | \hat{p} | \psi_2 \rangle^* = \left(\int \psi_1^*(x) (-i\hbar) \psi_2'(x) dx \right)^* = i\hbar \int \psi_2'(x)^* \psi_1(x) dx \\ &= -i\hbar \int \psi_2(x)^* \psi_1'(x) dx\end{aligned}$$

où l'on a effectué une intégration par parties et où on a utilisé le fait que les fonctions d'ondes tendent vers 0 à l'infini. Donc,

$$\boxed{\hat{p}^\dagger = \hat{p}}$$

L'opérateur impulsion \hat{p} est aussi hermitien.

2.2.4 Commutateur des opérateurs \hat{x} et \hat{p}

Par application du commutateur $[\hat{x}, \hat{p}]$ sur une fonction d'onde quelconque, il est facile de montrer que les opérateurs \hat{x} et \hat{p} ne commutent pas. On trouve (cf. ex 2.4.1) :

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$$

2.2.5 Projecteur

Considérons un état $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_H$, normé : $\langle\psi|\psi\rangle = 1$. Introduisons alors

$$\hat{P}_\psi = |\psi\rangle\langle\psi| \quad \text{avec} \quad \langle\psi|\psi\rangle = 1$$

\hat{P}_ψ est un projecteur sur l'état $|\psi\rangle$. En effet ,

$$\forall |\chi\rangle \in \mathcal{E}_H, \hat{P}_\psi |\chi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\chi\rangle = c|\psi\rangle \in \mathcal{E}_H \quad \text{avec} \quad c = \langle\psi|\chi\rangle$$

C'est l'analogie de la projection orthogonale sur un vecteur de l'espace en géométrie.

Propriétés des projecteurs :

- \hat{P}_ψ est hermitien : $\hat{P}_\psi^\dagger = (|\psi\rangle\langle\psi|)^\dagger = (\langle\psi|)^\dagger (|\psi\rangle)^\dagger = |\psi\rangle\langle\psi| = \hat{P}_\psi$.
- $\hat{P}_\psi^2 = \hat{P}_\psi$: $\hat{P}_\psi^2 |\chi\rangle = \hat{P}_\psi |\psi\rangle\langle\psi|\chi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\langle\psi|\chi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\chi\rangle = \hat{P}_\psi |\chi\rangle$.

Exemple en dimension finie : Considérons le cas où \mathcal{E}_H est de dimension 2, avec pour base orthonormale :

$$|u_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |u_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

On a alors, par exemple :

$$\hat{P}_1 = |u_1\rangle\langle u_1| = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

De même, on a :

$$\hat{P}_2 = |u_2\rangle\langle u_2| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Pour tout vecteur

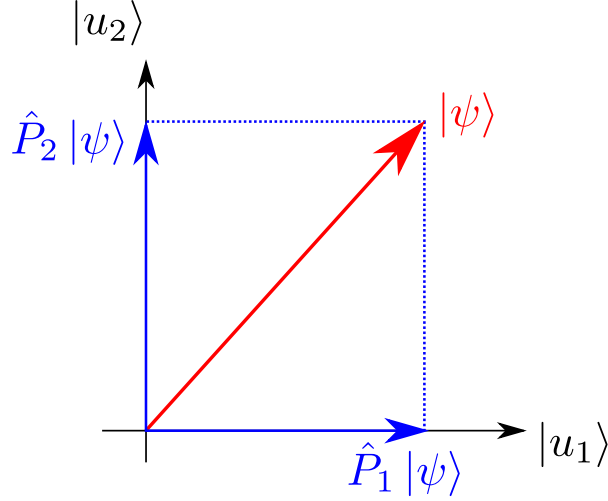
$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix},$$

on a alors :

$$\hat{P}_1 |\psi\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Et aussi :

$$\hat{P}_2 |\psi\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$



Remarque : on peut projeter sur n'importe quel vecteur, pas uniquement sur des vecteurs de base. Par exemple, si l'on considère

$$|v\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix},$$

alors, le projecteur sur cet état s'écrit :

$$\hat{P}_v = |v\rangle\langle v| = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Projecteur sur un sous-espace

Considérons des vecteurs $|u_n\rangle$ orthonormés : $\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$.

$$\hat{P} = \sum_n |u_n\rangle\langle u_n|$$

est le projecteur sur le sous-espace de \mathcal{E}_H engendré par les $\{|u_n\rangle\}$.

Exemple : Considérons le cas où \mathcal{E}_H est de dimension 3, avec pour base orthonormale :

$$|u_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |u_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |u_3\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

On a alors, par exemple :

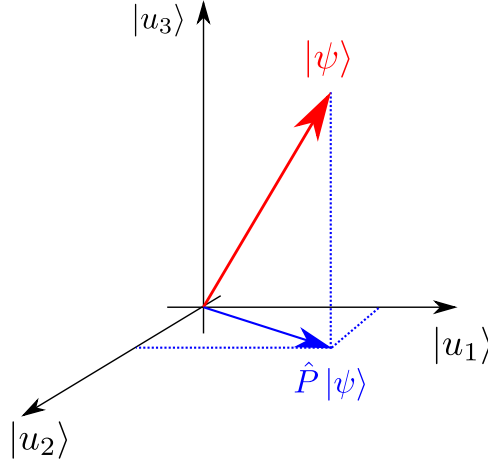
$$\hat{P}_1 = |u_1\rangle\langle u_1| = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{P}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{P}_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Le projecteur sur le sous-espace engendré par $|u_1\rangle$ et $|u_2\rangle$ est :

$$\hat{P} = \hat{P}_1 + \hat{P}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Pour un vecteur

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{pmatrix}, \quad \hat{P}|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ 0 \end{pmatrix}.$$



2.2.6 Relation de fermeture

Dans l'exemple précédent, on note que

$$\hat{P}_1 + \hat{P}_2 + \hat{P}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{I},$$

ce que l'on peut écrire :

$$\boxed{\sum_i |u_i\rangle\langle u_i| = \hat{I}}$$

On appelle cette dernière relation *la relation de fermeture*. Elle est tout à fait générale : la somme des projecteurs sur tous les vecteurs de base est égale à l'identité ($\forall |\psi\rangle, \sum_i |u_i\rangle\langle u_i|\psi\rangle = \sum_i \psi_i |u_i\rangle = |\psi\rangle$).

On peut aussi écrire une relation de fermeture dans le cas d'une base continue :

$$\boxed{\int |x\rangle\langle x|dx = \hat{I}}$$

Si l'on applique cette relation à un ket $|\psi\rangle$, cela donne :

$$\int |x\rangle\langle x|\psi\rangle dx = |\psi\rangle,$$

ce qui est exactement la décomposition d'un ket $|\psi\rangle$ sur la base continue $|x\rangle$ que l'on a écrite précédemment. On peut aussi écrire une relation de fermeture pour la base des $|p\rangle$:

$$\int |p\rangle\langle p|dp = \hat{I}$$

A titre d'illustration, introduisons la relation de fermeture des vecteurs $|x\rangle$ dans la relation d'orthonormalisation $\langle p|p'\rangle = \delta(p' - p)$ qui s'écrit donc :

$$\langle p|p'\rangle = \langle p|\left(\int |x\rangle\langle x|dx\right)|p'\rangle = \int \langle p|x\rangle\langle x|p'\rangle dx = \delta(p' - p)$$

En utilisant la relation $\langle x|p'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{+ip'x/\hbar}$ et le fait que $\langle p|x\rangle = \langle x|p\rangle^*$ on a établi la relation :

$$\boxed{\frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{+i(p'-p)x/\hbar} dx = \delta(p' - p)}$$

2.3 Exercices du chapitre 2

2.3.1 Exercices d'application directe du cours

1. On rappelle la définition des opérateurs impulsion, \hat{p}_x , et position, \hat{x} , dans un problème à 1 dimension :

$$\hat{p}_x \varphi(x) = -i\hbar \varphi'(x) \quad \text{et} \quad \hat{x} \varphi(x) = x \varphi(x),$$

où $\varphi(x)$ est une fonction d'onde arbitraire.

- (a) Résoudre le problème aux valeurs propres $\frac{(\hat{p}_x)^2}{2m} \varphi(x) = E \varphi(x)$ où E est une constante positive.
La valeur propre E est-elle dégénérée ?
 - (b) Vérifier que les 2 opérateurs \hat{x} et \hat{p}_x ne commutent pas.
2. Soit $(|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle)$ une base orthonormée d'un espace de Hilbert de dimension 3. On définit les vecteurs :

$$|\varphi_1\rangle = |u_1\rangle - 2|u_2\rangle, \quad |\varphi_2\rangle = |u_1\rangle + i|u_3\rangle, \quad |\varphi_3\rangle = |u_3\rangle$$

- (a) Calculer les produits scalaires $\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$, $\langle \varphi_2 | \varphi_3 \rangle$ et $\langle \varphi_3 | \varphi_1 \rangle$.
 - (b) Normaliser les vecteurs $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$, et $|\varphi_3\rangle$.
3. Montrer que si $|u\rangle$ est un vecteur propre de l'opérateur linéaire \hat{A} avec la valeur propre a , alors $|u\rangle$ est également vecteur propre de $\hat{A}^2, \dots, \hat{A}^n$, avec les valeurs propres, a^2, \dots, a^n .
 4. Soit \hat{A} un opérateur tel que : $\hat{A}|u_1\rangle = |u_2\rangle$ et $\hat{A}|u_2\rangle = |u_1\rangle$.
Déterminer les valeurs propres de \hat{A} ainsi que ses vecteurs propres exprimés dans la base orthonormée $(|u_1\rangle, |u_2\rangle)$.
 5. Montrer que les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont réelles.
 6. Montrer que les vecteurs propres associés à 2 valeurs propres distinctes d'un opérateur hermitien sont orthogonaux.
 7. Soit \hat{A} et \hat{B} deux opérateurs qui commutent.
 - (a) Si $|\varphi\rangle$ est un vecteur propre de \hat{A} , montrer que $\hat{B}|\varphi\rangle$ est également un vecteur propre de \hat{A} associé à la même valeur propre.
 - (b) Dans le cas où la valeur propre de \hat{A} est non dégénérée, montrer que $|\varphi\rangle$ est aussi vecteur propre de \hat{B} . Conclusion ?
 - (c) Que peut-on dire du vecteur $|\varphi\rangle$ si la valeur propre de \hat{A} est dégénérée ?

2.3.2 Matrices de Pauli

Les 3 opérateurs $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y$ et $\hat{\sigma}_z$ sont représentés dans une base de vecteurs orthonormés $(|u_1\rangle, |u_2\rangle)$ par les matrices 2×2 :

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

Ces opérateurs sont utilisés pour décrire les composantes du spin de l'électron.

1. Ces opérateurs sont-ils hermitiques ?
2. Que peut-on dire, a priori, des valeurs propres et des vecteurs propres de ces matrices ? Vérifier que les 3 matrices ont les mêmes valeurs propres.
3. Parmi ces 3 opérateurs, quel est celui qui est représenté dans sa base de vecteurs propres ?
4. Quels sont les vecteurs propres des 2 autres opérateurs exprimés dans la base $(|u_1\rangle, |u_2\rangle)$?
5. Calculer les commutateurs $[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y]$, $[\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z]$, et $[\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x]$.

2.3.3 Représentation matricielle d'un opérateur dans une base

On considère un système dont l'espace des états est à 3 dimensions, rapporté dans une base orthonormée $(|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle)$. Dans cet espace, l'action des 2 opérateurs \hat{A} et \hat{B} est définie de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\hat{A}|u_1\rangle &= |u_1\rangle, & \hat{A}|u_2\rangle &= |0\rangle, & \hat{A}|u_3\rangle &= -|u_3\rangle, \\ \hat{B}|u_1\rangle &= |u_3\rangle, & \hat{B}|u_2\rangle &= |u_2\rangle, & \hat{B}|u_3\rangle &= +|u_1\rangle\end{aligned}$$

1. Ecrire les matrices représentant les opérateurs \hat{A} , \hat{B} , \hat{A}^2 , \hat{B}^2 dans la base $(|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle)$.
2. Ces opérateurs sont-ils hermitiques ?
3. Quels sont les valeurs propres et vecteurs propres de ces 4 opérateurs ?

2.3.4 Système de dimension 3

On considère un système dont l'espace des états de dimension 3 est rapporté à une base orthonormée $(|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle)$. Dans cette base, l'hamiltonien du système, \hat{H} , ainsi que les 2 opérateurs hermitiques \hat{A} et \hat{B} s'écrivent :

$$H = \hbar\omega_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad A = a \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad B = b \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

où ω_0 , a et b sont des constantes réelles et positives.

1. Ces opérateurs sont-ils hermitiques ?
2. Calculer les valeurs propres de chacun des opérateurs de la façon la plus simple possible.
3. Exprimer les vecteurs propres dans la base $(|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle)$.
4. Préciser le degré de dégénérescence de chaque valeur propre.

2.3.5 Système à deux niveaux

On considère un hamiltonien \hat{H} qui ne possède que deux vecteurs propres normés notés $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$, associés à 2 valeurs propres distinctes E_1 et E_2 .

1. On construit l'état $|\Psi\rangle = \alpha|\psi_1\rangle + \beta|\psi_2\rangle$. Quelle est la relation que doivent satisfaire α et β pour que la fonction d'onde soit normée ?

2. On construit l'état $|\Psi'\rangle = \alpha'|\psi_1\rangle + \beta'|\psi_2\rangle$. Quelle est la relation que doivent satisfaire α , α' , β et β' pour que $|\Psi\rangle$ et $|\Psi'\rangle$ soient orthogonaux ?
3. On construit l'état $|\Psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1\rangle - |\psi_2\rangle)$. Cet état est-il normalisé ? Cet état est-il un état propre de \hat{H} ? Dans quel cas une combinaison linéaire d'états propres peut-elle être état propre de \hat{H} ?
4. Calculer $\langle H \rangle$, $\langle H^2 \rangle$ et $(\Delta H)^2$, le système étant dans l'état $|\Psi_-\rangle$.

2.3.6 Système à 2 niveaux avec une perturbation extérieure

On considère un système dont l'espace des états est de dimension 2, et on choisit comme base orthonormée, les états propres $(|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle)$ de l'hamiltonien \hat{H}_0 tel que :

$$\hat{H}_0 |\varphi_1\rangle = E_1 |\varphi_1\rangle \quad \text{et} \quad \hat{H}_0 |\varphi_2\rangle = E_2 |\varphi_2\rangle$$

En présence d'une perturbation extérieure à laquelle est associée l'opérateur \hat{W} , l'hamiltonien du système devient

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W},$$

où \hat{W} est représenté par la matrice hermitique, W , dans la base $(|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle)$:

$$W = \begin{pmatrix} 0 & W_{12} \\ W_{21} & 0 \end{pmatrix}$$

1. On pose $W_{12} = |W_{12}| e^{-i\varphi}$.
Quelle condition doivent vérifier les éléments de matrice W_{12} et W_{21} ?
2. Déterminer les énergies propres E_- et E_+ de \hat{H} et les exprimer en fonction des variables $E_m = (E_1 + E_2)/2$ et $\Delta = (E_1 - E_2)/2$.
3. Supposons que les valeurs propres de \hat{H}_0 soient dégénérées : $E_1 = E_2$.
Quel est l'effet de la perturbation sur la dégénérescence des nouveaux niveaux d'énergie E_+ et E_- ?
4. On ne suppose plus désormais que $E_1 = E_2$. Représenter sur un même schéma l'évolution de E_+ et E_- en fonction de Δ avec et sans perturbation. Commentez.
5. *Vecteurs propres de \hat{H}*
 - (a) Justifier que le vecteur propre normalisé $|\varphi_+\rangle$ associé à E_+ , peut toujours s'écrire dans la base $(|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle)$ de la façon générale suivante :

$$|\varphi_+\rangle = \cos(\theta/2)|\varphi_1\rangle + \sin(\theta/2)e^{i\varphi}|\varphi_2\rangle,$$

où $0 \leq \theta \leq \pi$ et $0 \leq \varphi < 2\pi$.

- (b) En déduire que le vecteur propre $|\varphi_-\rangle$ associé à E_- , s'écrit à son tour sous la forme :

$$|\varphi_-\rangle = -\sin(\theta/2)|\varphi_1\rangle + \cos(\theta/2)e^{i\varphi}|\varphi_2\rangle$$

- (c) Montrer que $\tan \theta = |W_{12}|/\Delta$.

On rappelle que $\tan x = 2 \tan(x/2)/(1 - \tan^2(x/2))$.

2.4 Exercices supplémentaires

1. Déterminer l'expression de la fonction propre $f(t)$ de l'opérateur $\hat{A} = \frac{d}{dt}$ associée à la valeur propre λ .
2. Vérifier que la fonction $f(u) = e^{-u^2/2}$ est fonction propre de l'opérateur $\hat{M} = \frac{d^2}{du^2} - u^2$ associée à une valeur propre que l'on déterminera.
3. Soient les matrices suivantes écrites respectivement dans les bases orthonormées $(|u_1\rangle, |u_2\rangle)$ et $(|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle)$:

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad N = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Déterminer les bases dans lesquelles ces matrices seront diagonales.

4. On considère un opérateur \hat{A} représenté dans la base orthonormée $(|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle)$ par la matrice

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & +i\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 \\ -i\sqrt{3} & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

- (a) L'opérateur \hat{A} est-il hermitique ?
 - (b) Que peut-on dire de ses valeurs propres ?
 - (c) Déterminer les valeurs propres et en déduire les vecteurs propres normalisés associés.
5. Dans la base orthonormée $(|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle)$, les opérateurs \hat{A} et \hat{B} sont représentés par les matrices suivantes :

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad B = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2i \\ 0 & +2i & 0 \end{pmatrix}$$

- (a) Ces opérateurs sont-ils hermitiques ?
Que peut-on en conclure ?
- (b) Déterminer leurs valeurs propres ?

Chapitre 3

Postulats de la physique quantique

Postulat 1 : Description de l'état d'un système

À chaque système physique est associé un espace de Hilbert \mathcal{E}_H . À tout instant t , l'état du système est décrit par un vecteur normé $|\psi(t)\rangle \in \mathcal{E}_H$. C'est à dire $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 1$.

Exemple : pour une particule libre à une dimension, $\mathcal{E}_H = L^2(\mathbb{R})$, espace des fonctions de carré sommable.

Conséquence : Principe de superposition :

Toute combinaison linéaire d'états $|\psi_i\rangle \in \mathcal{E}_H$:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^n c_i |\psi_i\rangle,$$

avec les $c_i \in \mathbb{C}$ tels que $\langle\psi|\psi\rangle = 1$, est un vecteur d'état possible.

Remarque : un vecteur d'état est défini à un facteur de phase $e^{i\theta}$, $\theta \in \mathbb{R}$ près : $|\psi\rangle$ et $e^{i\theta}|\psi\rangle$ représentent le même état.

Postulat 2 : Description des grandeurs physiques :

À toute grandeur physique A est associé un opérateur hermitien \hat{A} agissant sur les vecteurs de \mathcal{E}_H . On dit que \hat{A} est l'observable représentant la grandeur physique A .

Exemples : $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, énergie cinétique : $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$. Et à 3 dimensions : $\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}$, et $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$.

Postulat 3 : Résultat d'une mesure :

Le résultat de la mesure d'une grandeur physique A ne peut être qu'une des valeurs propres de l'observable \hat{A} associée.

Conséquences :

- \hat{A} étant hermitien, ses valeurs propres sont réelles. Le résultat d'une mesure donne donc toujours une valeur réelle ;
- si le spectre de \hat{A} est discret (les valeurs propres sont indexées par un entier), alors les résultats de mesure sont quantifiés ;
- en mesurant la même grandeur physique sur différents systèmes préparés dans le même état, on peut trouver des résultats différents (correspondant à des valeurs propres différentes). La physique quantique n'est pas déterministe au sens classique.

Postulat 4 : Probabilités des résultats de mesure :

Si \hat{A} a des valeurs propres non dégénérées telles que $\hat{A}|\alpha_n\rangle = a_n|\alpha_n\rangle$, la décomposition du vecteur d'état $|\psi\rangle$ sur la base des vecteurs propres de \hat{A} s'écrit :

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\alpha_n\rangle, \quad \text{avec } c_n = \langle \alpha_n | \psi \rangle,$$

La probabilité de trouver a_n lors d'une mesure de A sur l'état $|\psi\rangle$ est donnée par

$$\mathcal{P}(a_n) = |c_n|^2 = |\langle \alpha_n | \psi \rangle|^2$$

Si \hat{A} a des valeurs propres dégénérées :

$$|\psi\rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{d_n} c_{n,i} |\alpha_n, i\rangle, \quad \text{avec } c_{n,i} = \langle \alpha_n, i | \psi \rangle.$$

où i indice les d_n différents vecteurs ayant la même valeur propre a_n : $\hat{A}|\alpha_n, i\rangle = a_n|\alpha_n, i\rangle$. La probabilité qu'une mesure donne a_n est alors :

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{d_n} |c_{n,i}|^2 = \sum_{i=1}^{d_n} |\langle \alpha_n, i | \psi \rangle|^2.$$

La normalisation de la probabilité est alors équivalente à la normalisation de la fonction d'onde :

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{d_n} |c_{n,i}|^2 = 1.$$

On peut réécrire toutes ces relations en termes de projecteurs : si l'on note \hat{P}_n le projecteur sur le sous-espace propre associé à la valeur propre a_n :

$$\hat{P}_n = \sum_{i=1}^{d_n} |\alpha_n, i\rangle \langle \alpha_n, i|,$$

alors on a :

$$\mathcal{P}(a_n) = \left\| \hat{P}_n |\psi\rangle \right\|^2 = \langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle.$$

Conséquence : la valeur moyenne d'une grandeur A est alors :

$$\langle A \rangle = \sum_n a_n \mathcal{P}(a_n) = \sum_n a_n \langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle.$$

Comme on a : $\sum_n a_n \hat{P}_n = \hat{A}$ (décomposition sur les sous-espaces propres), on retrouve

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle.$$

L'écart quadratique est alors :

$$\Delta A^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2.$$

Si $|\psi\rangle$ est vecteur propre de \hat{A} , alors $\hat{A}|\psi\rangle = \alpha|\psi\rangle$ et $\hat{A}^2|\psi\rangle = \alpha^2|\psi\rangle$ donc $\Delta A^2 = 0$. Il n'y a aucune incertitude : une mesure de A sur un état propre donnera comme résultat la valeur propre associée avec certitude.

Postulat 5 : Réduction du paquet d'onde :

Immédiatement après une mesure de la grandeur A sur un système dans l'état $|\psi\rangle$, ayant donné pour résultat a_n (non dégénérée, associée à l'état $|\alpha_n\rangle$), l'état du système est

$$|\psi'\rangle = \frac{\langle \alpha_n | \psi \rangle}{|\langle \alpha_n | \psi \rangle|} |\alpha_n\rangle.$$

Et dans le cas où a_n est dégénérée (états propres $|\alpha_n, i\rangle$) :

$$|\psi'\rangle = \frac{\sum_{i=1}^{d_n} \langle \alpha_n, i | \psi \rangle |\alpha_n, i\rangle}{\left\| \sum_{i=1}^{d_n} \langle \alpha_n, i | \psi \rangle |\alpha_n, i\rangle \right\|}.$$

En terme de $\hat{P}_n = \sum_{i=1}^{d_n} |\alpha_n, i\rangle \langle \alpha_n, i|$, le projecteur sur le sous-espace propre associé à la valeur propre a_n :

$$|\psi'\rangle = \frac{\hat{P}_n |\psi\rangle}{\left\| \hat{P}_n |\psi\rangle \right\|},$$

Après une mesure, l'état $|\psi'\rangle$ est vecteur propre de \hat{A} pour la valeur propre a_n . Donc si on refait une mesure de A , on trouvera comme résultat a_n avec certitude.

Postulat 6 : Évolution temporelle des états :

L'évolution temporelle d'un état $|\psi(t)\rangle$ est gouvernée par l'équation de Schrödinger :

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

où \hat{H} est l'Hamiltonien du système.

Pour une particule avec une énergie potentielle V , alors $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, où $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ est l'opérateur énergie cinétique.

Conséquence 1 : conservation de la norme :

Calculons :

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

En utilisant l'équation de Schrödinger $i\hbar\frac{d}{dt}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle$ et sa conjuguée hermitienne $-i\hbar\frac{d}{dt}\langle\psi| = \langle\psi|\hat{H}$ (car $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$), on trouve :

$$\frac{d}{dt}\langle\psi|\psi\rangle = -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = 0.$$

Donc $\langle\psi|\psi\rangle = \text{cte}$, donc la norme est conservée.

Conséquence 2 : Expression de $|\psi(t)\rangle$:

Supposons que \hat{H} ne dépend pas de t , et que l'on connaît ses valeurs propres et vecteurs propres :

$$\hat{H}|\varphi_{n,p}\rangle = E_n|\varphi_{n,p}\rangle,$$

où p indice les d_n états de valeur propre E_n ($d_n = 1$ si non dégénéré). On peut exprimer $|\psi(t)\rangle$ dans la base des vecteurs propres de \hat{H} :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \sum_{p=1}^{d_n} c_{n,p}(t) |\varphi_{n,p}\rangle.$$

Si l'on se donne l'état à l'instant initial $|\psi(t=0)\rangle$, on peut calculer les coefficients pour $t=0$:

$$c_{n,p}(0) = \langle\varphi_{n,p}|\psi(0)\rangle.$$

De plus, comme $|\psi(t)\rangle$ doit être solution de l'équation de Schrödinger, on a :

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle &= \hat{H}|\psi(t)\rangle \\ \sum_n \sum_{p=1}^{d_n} i\hbar\frac{dc_{n,p}}{dt}|\varphi_{n,p}\rangle &= \sum_n \sum_{p=1}^{d_n} c_{n,p}(t)\hat{H}|\varphi_{n,p}\rangle \\ &= \sum_n \sum_{p=1}^{d_n} c_{n,p}(t)E_n|\varphi_{n,p}\rangle. \end{aligned}$$

Comme les $|\varphi_{n,p}\rangle$ forment une base, on en déduit :

$$i\hbar\frac{dc_{n,p}}{dt} = E_n c_{n,p},$$

donc

$$c_{n,p}(t) = c_{n,p}(0)e^{-iE_n t/\hbar}.$$

L'expression de $|\psi(t)\rangle$ est alors :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \sum_{p=1}^{d_n} c_{n,p}(0) e^{-iE_n t/\hbar} |\varphi_{n,p}\rangle.$$

Connaissant les états propres et les énergies propres de l'Hamiltonien, on peut déterminer l'évolution temporelle de n'importe quel état.

Théorème d'Ehrenfest :

Considérons une grandeur physique A associée à une observable \hat{A} . On s'intéresse à l'évolution temporelle de la moyenne de cette grandeur $\langle A \rangle$. Nous allons alors calculer :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle &= \frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \\ &= \left(\frac{d}{dt} \langle \psi | \right) \hat{A} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{A} \left(\frac{d}{dt} | \psi \rangle \right). \end{aligned}$$

En utilisant l'équation de Schrödinger et sa conjuguée hermitique, on trouve :

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

Cette formule est appelée *théorème d'Ehrenfest*.

Conséquences :

— Si \hat{H} ne dépend pas de t , alors l'énergie du système est conservée :

$$\frac{d}{dt} \langle E \rangle = \frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = 0.$$

— Si une observable \hat{A} ne dépend pas de t et commute avec l'Hamiltonien ($[\hat{A}, \hat{H}] = 0$), alors la grandeur associée est conservée :

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = 0.$$

Exemple : dans le cas d'une particule libre à 1D, $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$, donc $[\hat{p}, \hat{H}] = 0$. L'impulsion de la particule est donc conservée : $\frac{d}{dt} \langle p \rangle = 0$.

3.1 Exercices du chapitre 3

3.1.1 Postulat sur la mesure et évolution d'un système physique

On considère un système physique dont l'espace des états, de dimension 3, est rapporté à la base orthonormée $|u_1\rangle$, $|u_2\rangle$ et $|u_3\rangle$. Dans cette base, l'hamiltonien s'écrit

$$H = \hbar\omega_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Dans cette base, deux observables \hat{A} et \hat{B} sont données par

$$A = a \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad B = b \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

où ω_0 , a et b sont des constantes réelles positives.

1. Préliminaires

- (a) Pour chacun des opérateurs \hat{H} , \hat{A} et \hat{B} calculer les valeurs propres et vecteurs propres associés. Préciser le degré de dégénérescence de chaque valeur propre.
- (b) Si on effectue une mesure de l'énergie du système, quelles valeurs peut-on trouver ? Ces valeurs dépendent-elles de l'état du système ?
- (c) Si on effectue une mesure de la grandeur \mathcal{A} représentée par l'opérateur \hat{A} quelles valeurs peut-on trouver ? Même question pour la grandeur \mathcal{B} associée à l'opérateur \hat{B} .

2. Au temps $t = 0$ le système se trouve dans l'état

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n \sum_i c_n^i |u_n^i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|u_1\rangle + \frac{1}{2}|u_2\rangle + \frac{1}{2}|u_3\rangle$$

- (a) Cet état est-il normé ? Cet état est-il un état propre de \hat{H} ?
- (b) Au temps $t = 0$ on mesure l'énergie du système.
 - i. Quelles valeurs de l'énergie peut-on trouver, et avec quelles probabilités ?
 - ii. Donner le vecteur d'état immédiatement après la mesure.
 - iii. En déduire la valeur moyenne \hat{H} à $t = 0$ (3 méthodes).
- (c) Toujours au temps $t = 0$ on mesure à présent la grandeur \mathcal{A} .
 - i. Quelles valeurs peut-on trouver, et avec quelles probabilités ? Justifier ce résultat.
 - ii. Donner le vecteur d'état immédiatement après la mesure.
 - iii. En déduire la valeur moyenne de l'observable \hat{A} à $t = 0$

- (d) Mesures à un instant t quelconque
- i. Donner l'expression du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ du système à un instant t quelconque. Cet état est-il toujours normé ?
Pouvez vous justifier ce résultat à l'aide du théorème d'Ehrenfest ?
 - ii. Si on effectue une mesure de l'énergie en $t > 0$ quelles valeurs peut-on trouver et avec quelles probabilités ? Ce résultat est-il compatible avec le théorème d'Ehrenfest ?
 - iii. On effectue une mesure de A en $t > 0$. Calculer la valeur moyenne $\hat{A}(t)$ par deux méthodes différentes.
 - iv. On effectue une mesure de B en $t > 0$. Calculer la valeur moyenne de $\hat{B}(t)$. Commenter ce résultat par rapport à la question précédente.

3.2 Application du théorème d'Ehrenfest à l'oscillateur harmonique

On considère une particule de masse m plongée dans un potentiel harmonique à une dimension et on rappelle que le terme d'énergie potentielle s'écrit $\hat{V} = \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$

1. Rappeler l'expression complète de l'Hamiltonien et écrire l'équation de Schrödinger stationnaire correspondant au mouvement de la particule.
2. Montrer que $\Psi_0(x) = K e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$ est solution de l'équation de Schrödinger et calculer l'énergie propre correspondante.
3. Calculer la valeur de K pour que la fonction soit normée.
On rappelle que $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$
4. A quel état correspond Ψ_0 ? Donner la liste de tous les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique à une dimension. On notera $|n\rangle$ l'état correspondant à l'énergie E_n et $\Psi_n(x)$ la fonction d'onde correspondante.
5. Montrer que $\Psi_1(x) = K \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} x e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$ est bien la fonction propre qui correspond au premier état excité.
6. En dérivant par rapport au temps la valeur moyenne d'une observable \hat{A} quelconque, retrouvez le théorème d'Ehrenfest qui donne $\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt} = \langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle$. On traitera le cas particulier où \hat{A} ne dépend pas explicitement du temps.
7. Appliquez ce théorème au cas de l'oscillateur harmonique ci-dessus pour en déduire les équations différentielles vérifiées par $\langle\hat{x}\rangle$ et $\langle\hat{p}\rangle$.
8. Que vous évoquent ces équations ? Montrer que la donnée de $\langle\hat{x}(t=0)\rangle$ et $\langle\hat{p}(t=0)\rangle$ permet de les calculer pour tout t .
9. On suppose qu'à $t=0$ la particule est dans l'état $\Psi(x, t=0) = \frac{1}{\sqrt{5}}(2\Psi_0(x) + \Psi_1(x))$ Donner l'état de la particule à un instant t quelconque.
10. Calculer la densité de probabilité de présence $\rho(x, t)$.

11. A l'instant initial, est-il plus probable d'observer la particule dans la région $x < 0$ ou dans la région $x > 0$?
 Y a-t-il des instants où la situation est inversée ?
 Y a-t-il des instants où il est aussi probable d'observer la particule dans la région $x < 0$ que dans la région $x > 0$?
12. Indiquer qualitativement le comportement temporel des probabilités d'observer la particule dans la région $x < 0$ et dans la région $x > 0$.
13. Plus quantitativement, calculez les valeurs moyennes de x et p dans l'état Ψ à $t=0$, en déduire leur valeur moyenne à un instant t quelconque.
 Est ce cohérent avec les réponses aux questions précédentes ?
 On rappelle $\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^{3/2}}$

Chapitre 4

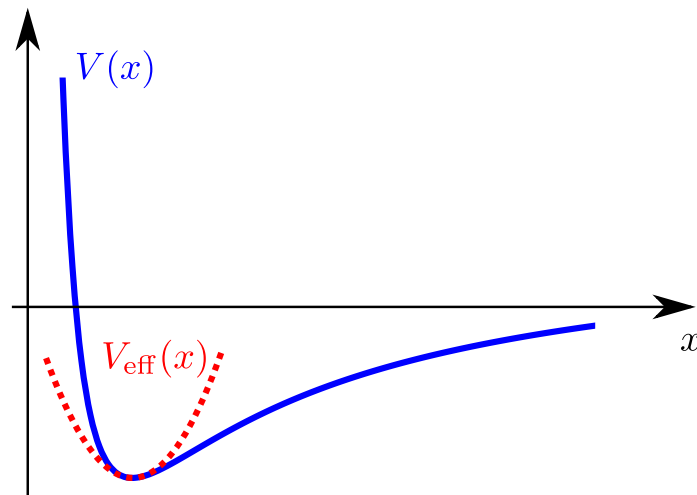
L'oscillateur harmonique

On considère le problème de l'oscillateur harmonique à une dimension. Le système est constitué d'une particule de masse m qui subit une force de rappel $F = -Kx$. Cette force est associée à une énergie potentielle $V(x) = \frac{K}{2}x^2 + \text{cte}$.

Ce problème est important en physique car pour un potentiel quelconque $V(x)$, au voisinage d'un minimum local au point x_0 ($V'(x_0) = 0$), le potentiel peut être approximé par :

$$V(x) = V(x_0) + \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots$$

Donc pour des petites oscillations au voisinage de ce minimum, le système se ramène à un oscillateur harmonique, avec énergie potentielle effective $V_{\text{eff}}(x) = V(x_0) + \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2$.



Rappel de physique classique :

Pour un oscillateur harmonique classique, l'équation du mouvement est :

$$m\ddot{x} = -Kx,$$

dont les solutions sont

$$x(t) = A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t), \quad \omega = \sqrt{\frac{K}{m}}.$$

L'énergie totale $E = E_C + V$ vaut alors

$$E = \frac{1}{2}m\omega^2(A^2 + B^2).$$

En physique quantique, l'oscillateur harmonique est décrit par l'Hamiltonien

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

Nous allons obtenir les états propres et les énergies propres de cet Hamiltonien par deux approches différentes.

4.1 Première approche

Nous voulons résoudre le problème aux valeurs propres

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

c'est-à-dire, l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

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

Commençons par introduire les variables sans dimensions :

$$y = \frac{x}{\sqrt{\hbar/(m\omega)}}, \quad \epsilon = \frac{E}{\hbar\omega}, \quad \phi(y) = \frac{\psi(x)}{[\hbar/(m\omega)]^{1/4}}.$$

L'équation de Schrödinger se réécrit alors :

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2\phi}{dy^2} + \frac{1}{2} y^2 \phi(y) = \epsilon \phi(y).$$

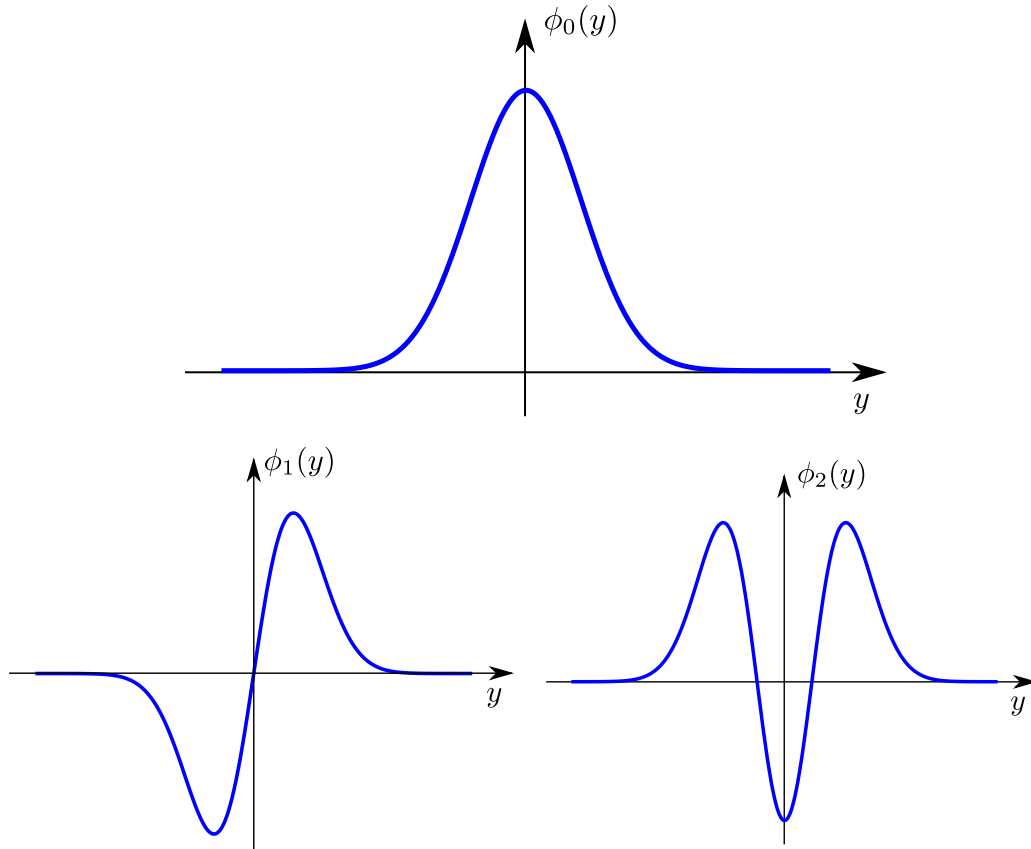
Les solutions de cette équation sont les fonctions de Hermite :

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

pour les énergies propres $\epsilon_n = n + \frac{1}{2}$. c_n est une constante de normalisation, et H_n est un polynôme de degré n (*polynôme de Hermite*) donné par la formule $H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}$. Les premiers polynômes sont :

$$H_0(y) = 1, \quad H_1(y) = 2y, \quad H_2(y) = 4y^2 - 2.$$

Les premières fonctions propres sont représentées ci-dessous.



On remarque que les fonctions d'onde d'indice n pair sont aussi des fonctions paires de y : $\phi_n(-y) = \phi_n(y)$, alors que les fonctions d'onde d'indice impair sont impaires : $\phi_n(-y) = -\phi_n(y)$.

Pour résumer, nous avons résolu l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Ce qui nous a donné les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique à une dimension :

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

4.2 Formalisme des opérateurs création et annihilation

Nous avons trouvé les énergies propres et les états propres de l'oscillateur harmonique en résolvant une équation différentielle du second ordre (l'équation de Schrödinger indépendante du temps). Nous allons maintenant voir une autre méthode, due à Dirac, qui permet de résoudre ce problème directement.

Commençons par introduire deux opérateurs adimensionnés :

$$\hat{X} = \hat{x} \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}, \quad \hat{P} = \frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}}.$$

Leur relation de commutation peut être déduite de celle de celle de \hat{x} et \hat{p} , $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$:

$$[\hat{X}, \hat{P}] = i.$$

On peut alors réécrire l'Hamiltonien :

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{X}^2 + \hat{P}^2) = \hbar\omega\hat{\mathcal{H}},$$

avec

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2}(\hat{X}^2 + \hat{P}^2).$$

Nous introduisons également deux nouveaux opérateurs :

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} + i\hat{P}), \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} - i\hat{P}).$$

Ces opérateurs ne sont pas hermitiens ! $\hat{a}^\dagger \neq \hat{a}$! On appelle \hat{a} opérateur annihilation, et \hat{a}^\dagger opérateur création. Cette terminologie sera justifiée par la suite. On peut calculer leur commutateur :

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1.$$

Enfin, on introduit l'opérateur

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}.$$

Cet opérateur est hermitien : $\hat{N}^\dagger = \hat{N}$, et il vérifie les relations de commutation suivantes :

$$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}, \quad [\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger.$$

On peut exprimer cet opérateur \hat{N} en terme de \hat{X} et \hat{P} :

$$\hat{N} = \frac{1}{2}(\hat{X}^2 + \hat{P}^2 - 1).$$

L'Hamiltonien s'exprime alors simplement en terme de cet opérateur :

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right).$$

Les opérateurs \hat{N} et \hat{H} ont donc les mêmes vecteurs propres. Nous allons donc étudier uniquement l'opérateur \hat{N} .

1. Soit $|\phi_\alpha\rangle$ un état propre normé de \hat{N} associé à la valeur propre α : $\hat{N}|\phi_\alpha\rangle = \alpha|\phi_\alpha\rangle$, avec $\langle\phi_\alpha|\phi_\alpha\rangle = 1$. On a alors

$$\langle\phi_\alpha|\hat{N}|\phi_\alpha\rangle = \alpha\langle\phi_\alpha|\phi_\alpha\rangle = \alpha.$$

Mais on a aussi :

$$\langle\phi_\alpha|\hat{N}|\phi_\alpha\rangle = \langle\phi_\alpha|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\phi_\alpha\rangle = \|\hat{a}|\phi_\alpha\rangle\|^2.$$

Donc

$$\|\hat{a}|\phi_\alpha\rangle\|^2 = \alpha.$$

Cela implique que $\alpha \geq 0$, et en plus

$$\alpha = 0 \Leftrightarrow \hat{a}|\phi_0\rangle = 0.$$

2. Appliquons l'opérateur \hat{N} à $\hat{a}|\phi_\alpha\rangle$:

$$\hat{N}(\hat{a}|\phi_\alpha\rangle) = ([\hat{N}, \hat{a}] + \hat{a}\hat{N})|\phi_\alpha\rangle = (\alpha - 1)\hat{a}|\phi_\alpha\rangle,$$

où l'on a utilisé la relation de commutation de \hat{N} et \hat{a} . Cela montre que $\hat{a}|\phi_\alpha\rangle$ est état propre de \hat{N} pour la valeur propre $\alpha - 1$.

3. De même, appliquons \hat{N} à $\hat{a}^\dagger|\phi_\alpha\rangle$:

$$\hat{N}(\hat{a}^\dagger|\phi_\alpha\rangle) = ([\hat{N}, \hat{a}^\dagger] + \hat{a}^\dagger\hat{N})|\phi_\alpha\rangle = (\alpha + 1)\hat{a}^\dagger|\phi_\alpha\rangle.$$

Donc $\hat{a}^\dagger|\phi_\alpha\rangle$ est état propre de \hat{N} pour la valeur propre $\alpha + 1$.

En appliquant plusieurs fois \hat{a} sur $|\phi_\alpha\rangle$, on construit une série de vecteurs propres de \hat{N} ($\hat{a}|\phi_\alpha\rangle, \hat{a}^2|\phi_\alpha\rangle, \dots$), avec valeurs propres associées $\alpha - 1, \alpha - 2, \alpha - 3, \dots$. Mais comme nous avons prouvé que ces valeurs propres doivent toutes être positives, cette série doit s'arrêter. Donc il existe un entier n tel que $\hat{a}^{n+1}|\phi_\alpha\rangle = 0$, avec $|\tilde{\phi}\rangle = \hat{a}^n|\phi_\alpha\rangle \neq 0$. C'est-à-dire $\hat{N}|\tilde{\phi}\rangle = (\alpha - n)|\tilde{\phi}\rangle$ et $\hat{a}|\tilde{\phi}\rangle = 0$. Or nous avons vu au point 1. que cette dernière relation implique $\alpha - n = 0$. **Donc α est entier.**

Nous avons donc montré que les valeurs propres de \hat{N} sont les entiers naturels. C'est pourquoi on appelle \hat{N} l'opérateur nombre. On retrouve alors que les énergies propres sont

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Construisons maintenant les états propres de \hat{N} (et donc de \hat{H}).

— **État fondamental** : Cet état $|\phi_0\rangle$ a une énergie $E_0 = \hbar\omega/2$, et vérifie $\hat{a}|\phi_0\rangle = 0$. C'est-à-dire, en utilisant l'expression de \hat{a} en terme de \hat{X} et \hat{P} : $(\hat{X} + i\hat{P})|\phi_0\rangle = 0$. En terme de fonction d'onde, cela donne :

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

Dont on peut trouver facilement la solution :

$$\phi_0(x) = C_0 e^{-m\omega x^2/(2\hbar)},$$

où C_0 est une constante de normalisation. De plus, cet état est non-dégénéré. En général, on note cet état $|0\rangle$ pour simplifier les notations.

— **États excités** : on peut construire tous les états excités en appliquant l'opérateur \hat{a}^\dagger successivement sur l'état fondamental $|0\rangle$. On peut alors prouver par récurrence que les états sont non-dégénérés. On note le n^{ieme} état excité $|n\rangle$, avec la condition de normalisation $\langle n|n\rangle = 1$. Avec les relations prouvées précédemment, on peut montrer que

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle.$$

L'opérateur \hat{a}^\dagger crée donc une excitation, alors que l'opérateur \hat{a} détruit une excitation. C'est pourquoi on dénomme ces opérateurs *création* et *annihilation*. On peut écrire de manière générale le n^{ieme} état excité :

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

4.3 Exercices du Chapitre 4

4.3.1 Etat fondamental et premier état excité de l'oscillateur harmonique

On considère un point matériel de masse m se déplaçant le long de l'axe Ox et soumis à la seule force de rappel $F(x) = -kx$ où k est une constante positive.

1. Analyses dimensionnelles
 - (a) Donner l'équation aux dimensions de la constante de Planck réduite, \hbar , et de la constante k .
 - (b) En s'appuyant sur les seules considérations de dimensions, comment peut-on exprimer
 - i) la pulsation ω d'un mouvement périodique du point matériel en fonction de m et k
 - ii) l'énergie E de la particule en fonction de m et k et \hbar
 - (c) Caractériser numériquement l'ordre de grandeur de ω et E exprimée en eV dans le cas où la particule est un électron de masse $m = 0,9 \times 10^{-30}$ kg. On donne $k = 0,9$ MKS et $\hbar = 1,05 \times 10^{-34}$ Js.
2. Montrer que l'énergie potentielle $V(x)$ de la particule a pour valeur $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$ (avec la convention que $V(x = 0) = 0$).
3. On étudie le point matériel du point de vue de la mécanique classique.
 - (a) Montrer que le mouvement est périodique. Donner l'expression de la pulsation ω .
 - (b) Exprimer en fonction du temps et donner une représentation graphique (sur la même figure) de l'énergie potentielle $V(x)$, de l'énergie cinétique E_c et de l'énergie totale E .
4. On considère maintenant le problème du point de vue quantique.
 - (a) Soit $\Phi(x)$ la fonction d'onde associée à ce système physique. Ecrire l'équation de Schrödinger 1D dont $\Phi(x)$ est la solution.
 - (b) Montrer que $\Phi_0(x) = C_0 e^{-ax^2}$ (où a et C_0 sont deux constantes positives), une fonction paire de x , est solution de l'équation de Schrödinger pourvu que a ait une valeur que l'on déterminera. Déterminer l'énergie E_0 associée à cette solution.
 - (c) On admettra que le premier état excité correspond à une fonction d'onde $\Phi_1(x) = C_1 x e^{-ax^2}$, une fonction impaire de x . Déterminer l'énergie E_1 associée à cette solution. Vérifier que $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ où n est un entier positif ou zero.
 $n = 0$ correspond à l'état fondamental, $n = 1$ correspond au premier état excité.
 - (d) Par continuité peut-on déduire l'allure de la fonction d'onde correspondant au second état excité $\Phi_2(x)$? Dessiner les densités de probabilité de présence des ces trois premiers états.

5. A l'instant $t = 0$, on suppose que le système se trouve décrit par la fonction d'onde

$$\psi(x, 0) = \Phi_0(x) + 3\Phi_1(x)$$

où l'on suppose que $\Phi_0(x)$ et $\Phi_1(x)$ sont normalisées. Exprimer la fonction d'onde à un instant t quelconque.

4.3.2 Traitement de l'OH avec les opérateurs de création et annihilation, a^\dagger et a

1. Opérateurs sans dimension
 - (a) Soient \hat{x} et \hat{p} les opérateurs usuels associés à une particule de masse m (problème à une dimension). Exprimer l'hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$ associé à un oscillateur harmonique de pulsation ω en fonction de ces opérateurs.
 - (b) Montrer que les deux opérateurs définis par $\hat{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x}$ et $\hat{P} = \sqrt{\frac{1}{m\omega\hbar}} \hat{p}$ sont sans dimension. Calculer le commutateur de \hat{X} et \hat{P} .
 - (c) Ecrire l'hamiltonien sans dimension \hat{H} associé à \hat{X} et \hat{P} .
2. On définit des opérateurs de création a^\dagger et d'annihilation a par

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{1}{2}}(\hat{X} + i\hat{P}); \quad \hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{1}{2}}(\hat{X} - i\hat{P})$$

- (a) Ces opérateurs sont-ils hermitiques (on utilisera le fait que \hat{x} et \hat{p} sont hermitiques) ?
 - (b) Calculer $\hat{a}\hat{a}^\dagger$ et $\hat{a}^\dagger\hat{a}$. En déduire le commutateur $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]$.
3. On définit un nouvel opérateur par $\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$.
 - (a) Cet opérateur est-il hermitique ? On utilisera la relation donnant l'adjoint d'un produit d'opérateurs : $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger$.
 - (b) Calculer $[\hat{N}, \hat{a}]$ et $[\hat{N}, \hat{a}^\dagger]$.
 - (c) Exprimer \hat{H} en fonction de \hat{N} .
4. Valeurs propres et vecteurs propres de \hat{N} .
 - (a) Soit $|\phi_\alpha\rangle$ un état propre normé de \hat{N} , associé à la valeur propre α . Montrer que le produit scalaire $\langle\phi_\alpha|\hat{N}|\phi_\alpha\rangle$ est égal au carré de la norme d'un vecteur que l'on déterminera. En déduire que $\alpha \geq 0$. Montrer que $\hat{a}|\phi_0\rangle = 0$.
 - (b) En utilisant les résultats de la question 3b montrer que $\hat{a}|\phi_\alpha\rangle$ est vecteur propre de \hat{N} avec la valeur propre $\alpha - 1$.
 - (c) De la même façon montrer que $\hat{a}^\dagger|\phi_\alpha\rangle$ est vecteur propre de \hat{N} avec la valeur propre $\alpha + 1$.
 - (d) Montrer que $\alpha \in \mathbb{N}$. On s'inspirera de la question 4a qui précise que α est soit positif soit nul. On appliquera l'opérateur annihilation au vecteur $\hat{a}|\phi_\alpha\rangle$ et on fera le raisonnement autant de fois que nécessaire. On appellera dorénavant ces valeurs propres n . Ecrire la valeur de l'énergie E_n d'un état stationnaire.

- (e) Exprimer $|\phi_{n-1}\rangle$ et $|\phi_{n+1}\rangle$ en fonction de $\hat{a}|\phi_n\rangle$ et $\hat{a}^\dagger|\phi_n\rangle$ respectivement. (On calculera les normes de $\hat{a}|\phi_n\rangle$ et $\hat{a}^\dagger|\phi_n\rangle$ en faisant apparaître l'opérateur \hat{N} .)

5. Fonctions d'onde

Soient $|\phi_0\rangle$, $|\phi_1\rangle$ et $|\phi_2\rangle$ les trois premiers états propres (état fondamental, premier état excité et second état excité) de \hat{H} . Soit $\phi_0(X)$, $\phi_1(X)$ et $\phi_2(X)$ les fonctions d'onde correspondantes.

D'après les questions précédentes on peut écrire $|\phi_1\rangle = \hat{a}^\dagger|\phi_0\rangle$, $|\phi_2\rangle = \hat{a}^\dagger|\phi_1\rangle/\sqrt{2}$ et $|\phi_0\rangle = \hat{a}|\phi_1\rangle$.

- (a) Quelle relation permet de passer de $|\phi_n\rangle$ à $\phi_n(X)$?
 (b) En partant de la relation $\hat{a}|\phi_0\rangle = 0$, donner l'énergie E_0 et la fonction d'onde $\phi_0(X)$ associés au niveau fondamental. Il faut exprimer \hat{P} en fonction de d/dX .
 (c) A partir de E_0 et $\phi_0(X)$, calculer E_1 et la fonction d'onde $\phi_1(X)$ associés au premier état excité. De même pour le second état excité.
 (d) Tracer l'allure des trois premiers états en fonction de X .

On donne $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\pi/a}$.

4.3.3 Application : niveaux de vibration de la molécule CO

On suppose la molécule CO dans son niveau électronique fondamental et on note $V(r)$ la valeur de son énergie potentielle calculée en supposant les deux noyaux fixes et distants de r . On admettra que le mouvement relatif de vibration des deux noyaux se ramène à celui d'une particule unique affectée de la masse réduite de la molécule et d'énergie potentielle $V(r)$.

1. Une forme approchée de l'énergie potentielle est $V(r) = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2$ où a , D_e et r_e sont des constantes positives. Tracer $V(r)$ et commenter sa forme. Que représentent les quantités D_e et r_e ?
2. Montrer que pour r voisin de r_e , $V(r)$ est approximativement l'énergie potentielle d'un OH. Donner une expression de la constante de force en fonction des constantes a , D_e et r_e .
3. Calculer en eV le quantum de vibration $\hbar\omega$ puis les énergies des quatre premiers niveaux vibrationnels.
4. $D_e = 11,23$ eV, calculer l'énergie de liaison de la molécule selon la théorie quantique.
5. Sachant que les transitions vibrationnelles n'ont lieu qu'entre deux niveaux successifs, montrer que, dans l'approximation ici faite, le spectre de vibration ne présente qu'une seule raie. Calculer sa longueur d'onde. Dans quel domaine des ondes électromagnétiques se trouve-t-elle ?

Données : constante de force de liaison $k = 1895$ N/m, $m_O = 2,66 \times 10^{-26}$ kg, $m_C = 1,99 \times 10^{-26}$ kg,

Chapitre 5

Le moment cinétique

5.1 Moment cinétique en physique classique

On considère un ensemble de particules ponctuelles, de masses m_i , repérées par des point M_i de l'espace. Par rapport à une origine fixe O , leurs positions sont $\vec{r}_i = \overrightarrow{OM_i}$, et leurs vitesses $\vec{v}_i = \frac{d\vec{r}_i}{dt}$. Si l'on considère un point A quelconque, le moment cinétique de cet ensemble de particules est donné par

$$\vec{L}_A = \sum_i m_i \overrightarrow{AM_i} \wedge \vec{v}_i.$$

Si l'on dérive par rapport au temps :

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{L}_A}{dt} &= \sum_i m_i \left(\frac{d\overrightarrow{AO}}{dt} + \frac{d\overrightarrow{OM_i}}{dt} \right) \wedge \vec{v}_i + \sum_i \overrightarrow{AM_i} \wedge \left(m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} \right) \\ &= \sum_i m_i (-\vec{v}_A + \vec{v}_i) \wedge \vec{v}_i + \sum_i \overrightarrow{AM_i} \wedge \underbrace{\vec{F}_i}_{\text{force sur } i} \\ &= -\vec{v}_A \wedge \sum_i m_i \vec{v}_i + \vec{\Gamma}_A, \end{aligned}$$

avec $\vec{\Gamma}_A$ la somme des moments des forces en A . Si A est fixe, ou bien est le centre de masse du système, on retrouve le théorème du moment cinétique :

$$\frac{d\vec{L}_A}{dt} = \vec{\Gamma}_A.$$

Dans le cas des forces centrales (en prenant A à l'origine de cette force), $\overrightarrow{AM_i}$ et \vec{F}_i sont colinéaires, donc

$$\frac{d\vec{L}_A}{dt} = 0.$$

Le moment cinétique est alors conservé.

Introduisons le centre de masse G de ce système de particules :

$$\overrightarrow{PG} = \frac{\sum_i m_i \overrightarrow{PM_i}}{\sum_i m_i}, \quad \forall P.$$

En prenant un point P fixe, et en dérivant par rapport au temps, on peut relier la vitesse du centre de masse \vec{v}_G à celles des particules :

$$M\vec{v}_G = \sum_i m_i \vec{v}_i,$$

avec $M = \sum_i m_i$ la masse totale du système. Reprenons alors l'expression du moment cinétique pour faire intervenir le centre de masse :

$$\begin{aligned} \vec{L}_A &= \sum_i m_i (\vec{AG} + \vec{GM}_i) \wedge \vec{v}_i \\ &= \vec{AG} \wedge \sum_i m_i \vec{v}_i + \sum_i m_i \vec{GM}_i \wedge \vec{v}_i \\ &= \underbrace{\vec{AG} \wedge M\vec{v}_G}_{\text{moment cinétique orbital}} + \underbrace{\sum_i m_i \vec{GM}_i \wedge \vec{v}_i}_{\text{moment cinétique intrinsèque}}. \end{aligned}$$

Le moment cinétique orbital correspond à la contribution provenant du mouvement global du système de particules (ou bien, de manière équivalente, de son centre de masse). Ce terme peut être écrit sous la forme $\vec{r} \wedge \vec{p}$, avec ici $\vec{r} = \vec{AG}$ et $\vec{p} = M\vec{v}_G$. Alors que le moment cinétique intrinsèque provient du mouvement relatif des particules entre elles, à l'intérieur du système.

Par exemple, dans le système Terre-Soleil, la rotation de la Terre autour du Soleil donne un moment cinétique orbital, et la rotation de la Terre sur elle-même un moment intrinsèque. Le moment cinétique total est la somme des deux.

5.2 Moment cinétique en physique quantique

5.2.1 Introduction et relations de commutation

Par analogie avec l'expression en physique classique, on introduit les opérateurs moment cinétique orbital par la relation :

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \wedge \hat{\vec{p}},$$

c'est-à-dire, si l'on exprime les composantes, les trois opérateurs suivants :

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \\ \hat{L}_y &= \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z, \\ \hat{L}_z &= \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x. \end{aligned}$$

On introduit aussi l'opérateur

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2.$$

Tous ces opérateurs sont des observables car ils sont hermitiens :

$$\hat{L}_x^\dagger = \hat{L}_x, \quad \hat{L}_y^\dagger = \hat{L}_y, \quad \hat{L}_z^\dagger = \hat{L}_z, \quad (\hat{L}^2)^\dagger = \hat{L}^2.$$

Nous pouvons calculer leurs relations de commutation en utilisant que

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar, \quad [\hat{x}, \hat{p}_y] = 0, \quad [\hat{x}, \hat{p}_z] = 0, \quad [\hat{x}, \hat{y}] = 0, \quad [\hat{x}, \hat{z}] = 0, \quad \dots$$

Calculons par exemple :

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] \\ &= [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] - [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{x}\hat{p}_z] - [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] \\ &= \hat{y} [\hat{p}_z, \hat{z}] \hat{p}_x + \hat{p}_y [\hat{z}, \hat{p}_z] \hat{x} \\ &= i\hbar(-\hat{y}\hat{p}_x + \hat{p}_y\hat{x}) \\ &= i\hbar\hat{L}_z \end{aligned}$$

Et de même pour les autres. On a alors :

$$\boxed{[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y}$$

On peut résumer ces relations de commutation sous la forme :

$$\boxed{\hat{\vec{L}} \wedge \hat{\vec{L}} = i\hbar\hat{\vec{L}}}$$

Et on peut vérifier que

$$\boxed{[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0}$$

On parle ici de moment cinétique orbital, car il a un équivalent classique : nous l'avons dérivé à partir de la relation $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \wedge \hat{\vec{p}}$.

En physique quantique, il existe des moment cinétiques, dits *intrinsèques*, qui n'ont pas d'équivalent classique. C'est-à-dire que l'on ne peut obtenir via une relation du type $\hat{\vec{r}} \wedge \hat{\vec{p}}$. C'est pourquoi, nous allons en général noter $\hat{\vec{J}}$ une observable (vectorielle) de moment cinétique, que l'on **définit** alors par ses relations de commutation :

$$\boxed{\hat{\vec{J}} \wedge \hat{\vec{J}} = i\hbar\hat{\vec{J}}}$$

Et on introduit encore

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2.$$

On peut vérifier que

$$[\hat{J}^2, \hat{\vec{J}}] = 0.$$

5.2.2 Valeurs propres et vecteurs propres

Comme \hat{J}^2 commute avec chacune des composantes de $\hat{\vec{J}}$, on peut chercher des vecteurs propres communs à \hat{J}^2 et \hat{J}_x , ou \hat{J}^2 et \hat{J}_y , ... Traditionnellement, on s'intéresse aux vecteurs propres communs à \hat{J}^2 et \hat{J}_z . Commençons par quelques considérations générales :

— dimensions de J : $[J] = [r] \times [p] = [\hbar]$,

— \hat{J}^2 étant la somme de carrés d'opérateurs hermitiens, ses valeurs propres sont positives.

Nous allons noter $|j, m\rangle$ les vecteurs propres communs à \hat{J}^2 et \hat{J}_z , et on peut choisir :

$$\hat{J}^2|j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle$$

$$\hat{J}_z|j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle$$

C'est bien un choix de l'expression des valeurs propres que nous avons effectué ici : on isole des termes en \hbar pour donner la bonne dimension aux valeurs propres, et on nomme les autres facteurs. La seule condition est que les valeurs propres de \hat{J}^2 soient positives, donc $j \geq 0$ (on peut toujours écrire de manière unique un réel positif sous la forme $j(j+1)$ avec j positif). On prend en plus ces états orthonormés :

$$\langle j, m|j', m'\rangle = \delta_{j,j'}\delta_{m,m'}.$$

Il nous reste maintenant à déterminer quelles sont les valeurs possibles de j et m pour que $|j, m\rangle$ soit état propre.

Remarque : si l'on considère un système entièrement décrit par son moment cinétique (par exemple une particule libre se déplaçant sur une sphère), alors (\hat{J}^2, \hat{J}_z) forment un ECOC. Mais en général, cet ensemble ne sera pas complet : il nous faudra rajouter d'autres opérateurs.

Comme on considère ici uniquement le moment cinétique, (\hat{J}^2, \hat{J}_z) forment un ECOC, donc les états $|j, m\rangle$ sont entièrement déterminés par j et m : ils ne sont pas dégénérés (à j et m donnés correspond un unique état propre, à une phase près).

5.2.3 Opérateurs \hat{J}_\pm et quantification

On introduit deux nouveaux opérateurs :

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y, \quad \hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y.$$

Ces opérateurs ne sont pas hermitiens, mais on a $\hat{J}_+^\dagger = \hat{J}_-$ et $\hat{J}_-^\dagger = \hat{J}_+$. On peut vérifier facilement que ces opérateurs commutent avec \hat{J}^2 :

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = 0,$$

mais ils ne commutent pas avec \hat{J}_z :

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = [\hat{J}_z, \hat{J}_x] \pm i[\hat{J}_z, \hat{J}_y] = \pm\hbar\hat{J}_\pm.$$

Et l'on a en plus :

$$\hat{J}_+\hat{J}_- = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + i[\hat{J}_y, \hat{J}_x] = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar\hat{J}_z,$$

$$\hat{J}_-\hat{J}_+ = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 - i[\hat{J}_y, \hat{J}_x] = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z.$$

En utilisant ces relations, on peut calculer :

$$\left\| \hat{J}_+ |j, m\rangle \right\|^2 = (\hat{J}_+ |j, m\rangle)^\dagger (\hat{J}_+ |j, m\rangle) = \langle j, m | \hat{J}_- \hat{J}_+ |j, m\rangle = (j(j+1) - m(m+1)) \hbar^2.$$

Comme il s'agit d'une norme au carré, cela implique

$$j(j+1) - m(m+1) \geq 0.$$

De même, on a :

$$\left\| \hat{J}_- |j, m\rangle \right\|^2 = \langle j, m | \hat{J}_+ \hat{J}_- |j, m\rangle = (j(j+1) - m(m-1)) \hbar^2.$$

Et donc

$$j(j+1) - m(m-1) \geq 0.$$

Ces deux relations sont vérifiées pour

$$\boxed{-j \leq m \leq j}$$

Intéressons nous maintenant à l'action des opérateurs \hat{J}_\pm sur les états propres $|j, m\rangle$. Considérons un état $\hat{J}_\pm |j, m\rangle$. Comme \hat{J}^2 commute avec \hat{J}_\pm , on a :

$$\hat{J}^2(\hat{J}_\pm |j, m\rangle) = \hat{J}_\pm \hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1) \hbar^2 (\hat{J}_\pm |j, m\rangle).$$

Donc $\hat{J}_\pm |j, m\rangle$ est aussi état propre de \hat{J}^2 pour la valeur propre $j(j+1) \hbar^2$. Et on a aussi :

$$\hat{J}_z(\hat{J}_\pm |j, m\rangle) = ([\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] + \hat{J}_\pm \hat{J}_z) |j, m\rangle = \hat{J}_\pm (\pm \hbar + \hat{J}_z) |j, m\rangle = (m \pm 1) \hbar \hat{J}_\pm |j, m\rangle.$$

Nous avons donc montré que $\hat{J}_\pm |j, m\rangle$ est état propre de \hat{J}_z pour la valeur propre $(m \pm 1) \hbar$. Cet état ayant mêmes valeurs propres que $|j, m \pm 1\rangle$, qui est non dégénéré, ils sont donc proportionnels. Et comme les $|j, m\rangle$ sont normés, et que nous avons déjà calculé la norme de $\hat{J}_\pm |j, m\rangle$ précédemment, on peut écrire :

$$\boxed{\hat{J}_\pm |j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \hbar |j, m \pm 1\rangle}$$

Remarque : comme il y a toujours un choix arbitraire de phase pour les vecteurs, nous avons ici fait le choix d'un coefficient réel.

Pour résumer, \hat{J}_+ augmente m de 1, et \hat{J}_- diminue m de 1.

Si l'on regarde cette dernière relation pour $m = \pm j$, on remarque que

$$\hat{J}_+ |j, j\rangle = 0, \quad \hat{J}_- |j, -j\rangle = 0.$$

Ce sont ces relations qui vont imposer la quantification du moment cinétique. En effet, on peut par exemple choisir $\hat{J}_- |j, -j\rangle = 0$ comme définition de $|j, -j\rangle$. Ensuite, en appliquant successivement \hat{J}_+ sur cet état, on construit une série d'états proportionnels à $|j, -j + n\rangle$:

$$(\hat{J}_+)^n |j, -j\rangle \propto |j, -j + n\rangle.$$

Mais comme on doit respecter la condition $m \leq j$, il doit exister un entier N tel que

$$(\hat{J}_+)^N |j, -j\rangle = 0.$$

C'est-à-dire, comme $(\hat{J}_+)^{N-1} |j, -j\rangle \propto |j, -j + N - 1\rangle$:

$$\hat{J}_+ |j, -j + N - 1\rangle = 0.$$

Or la norme de $\hat{J}_+ |j, -j + N - 1\rangle$ est donnée par

$$\left\| \hat{J}_+ |j, -j + N - 1\rangle \right\|^2 = (j(j+1) - (-j + N - 1)(-j + N))\hbar^2,$$

donc $\hat{J}_+ |j, -j + N - 1\rangle = 0$ impose $-j + N - 1 = j$. Ce que l'on peut réécrire $2j = N - 1$. Nous avons prouvé la quantification du moment cinétique :

$2j$ est entier

Il y a donc deux possibilités :

- j est entier,
- j est demi-entier (de la forme $(2p+1)/2$ avec p entier).

Pour j fixé, les états propres possibles sont alors pour

$m = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j$

Il y a donc $2j + 1$ états propres de \hat{J}^2 (avec des m différents) pour un j donné.

Exemples :

- Pour $j = 0$, seul $m = 0$ est possible. Il n'y a qu'un seul état : $|0, 0\rangle$.
- Pour $j = \frac{1}{2}$, $m = \pm\frac{1}{2}$: il y a deux états : $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ et $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$.
- Pour $j = 1$, $m = -1, 0, 1$. Les trois états sont : $|1, -1\rangle$, $|1, 0\rangle$ et $|1, 1\rangle$.

Résumé :

Une observable de moment cinétique est définie par ses relations de commutations :

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y.$$

Les vecteurs propres communs de \hat{J}^2 et \hat{J}_z sont notés $|j, m\rangle$, avec j et m quantifiés :

$$2j \in \mathbb{N}, \quad m = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j.$$

Les valeurs propres associées à ces états sont :

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle,$$

$$\hat{J}_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle.$$

5.3 Le cas particulier du moment orbital

5.3.1 Considérations générales

Un moment cinétique orbital peut s'écrire sous la forme $\hat{\vec{r}} \wedge \hat{\vec{p}}$. C'est un moment cinétique qui possède un équivalent classique. Nous allons le noter $\hat{\vec{L}}$. Tout ce qui a été fait précédemment dans le cas général reste valide : nous allons maintenant noter $|l, m\rangle$ les vecteurs propres communs à \hat{L}^2 et \hat{L}_z :

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 |l, m\rangle &= l(l+1)\hbar^2 |l, m\rangle, \\ \hat{L}_z |l, m\rangle &= m\hbar |l, m\rangle.\end{aligned}$$

En utilisant l'expression de l'opérateur $\hat{\vec{p}}$:

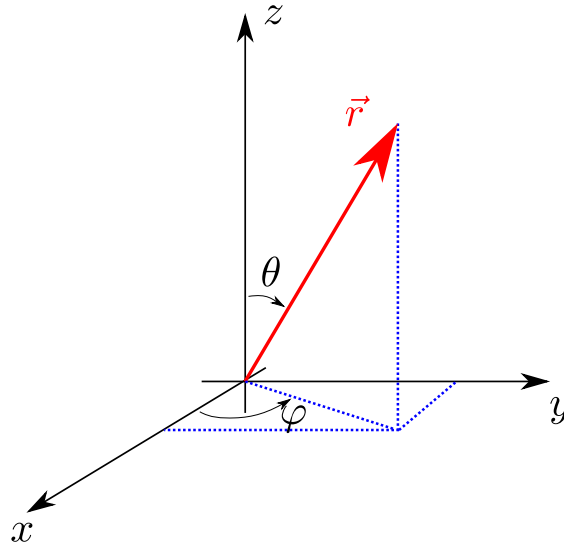
$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla} = -i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix},$$

on peut exprimer l'opérateur \hat{L}_z :

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

Il est plus simple d'exprimer les vecteurs propres de \hat{L}^2 et \hat{L}_z en coordonnées sphériques :

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \sin \theta \cos \varphi \\ r \sin \theta \sin \varphi \\ r \cos \theta \end{pmatrix}.$$



Dans ces nouvelles coordonnées, l'opérateur \hat{L}_z s'exprime simplement :

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

On peut alors trouver facilement les fonctions propres de \hat{L}_z :

$$\hat{L}_z \psi_m(\vec{r}) = m\hbar \psi_m(\vec{r}),$$

les solutions sont de la forme

$$\psi_m(\vec{r}) = \phi_m(r, \theta) e^{im\varphi}.$$

Et comme les coordonnées sphériques sont invariantes sous un changement de 2π : $\varphi \rightarrow \varphi + 2\pi$, on a donc la condition :

$$\phi_m(r, \theta) e^{im\varphi} = \phi_m(r, \theta) e^{im\varphi + 2im\pi} \Rightarrow e^{2im\pi} = 1.$$

Donc m est entier. D'après ce que nous avons vu précédemment, cela implique que l est aussi entier. Nous voyons donc ici que **les moments cinétiques orbitaux, qui possèdent un équivalent classique, ont des valeurs de l entières**. Nous verrons dans le chapitre suivant des moments cinétiques avec des valeurs de j demi-entières, qui n'ont donc pas d'équivalents en physique classique.

L'expression de \hat{L}^2 en coordonnées sphériques est :

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right).$$

On rappelle l'expression du laplacien en coordonnées sphériques :

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right).$$

On voit alors que la partie angulaire du laplacien correspond à \hat{L}^2 . On peut donc écrire :

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\hat{L}^2}{r^2 \hbar^2}.$$

Cette expression sera utile lorsque l'on étudiera l'atome d'hydrogène.

5.3.2 Harmoniques sphériques

Les harmoniques sphériques sont les fonctions propres communes des opérateurs \hat{L}^2 et \hat{L}_z . Elles sont notées $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, et vérifient :

$$\hat{L}^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi),$$

$$\hat{L}_z Y_{l,m}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{l,m}(\theta, \varphi).$$

Elles sont les représentations en coordonnées sphériques des états $|l, m\rangle$:

$$\langle \theta, \varphi | l, m \rangle = Y_{l,m}(\theta, \varphi).$$

Cette relation fait intervenir la base continue $|\theta, \varphi\rangle$. Cette base correspond à la partie angulaire de la base continue $|\vec{r}\rangle$ en 3D pour laquelle nous avons vu

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

La relation d'orthonormalisation des $|l, m\rangle$ s'écrit alors, en terme des harmoniques sphériques :

$$\int Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) Y_{l',m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}.$$

Et comme nous l'avons vu précédemment, leur dépendance en φ est très simple :

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = F_{l,m}(\theta) e^{im\varphi}.$$

Exemples :

— $l = 0$:

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

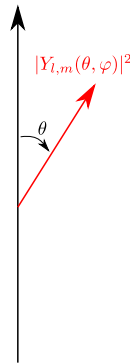
— $l = 1$:

$$Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

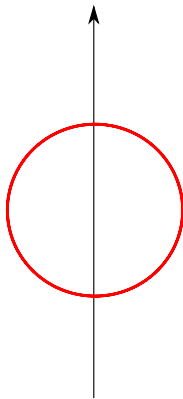
$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{1,1}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$$

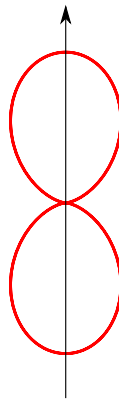
On peut représenter $|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 = |F_{l,m}(\theta)|^2$ en coordonnées sphériques :



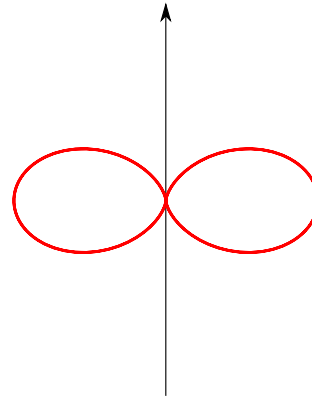
Cela donne les représentations suivantes :



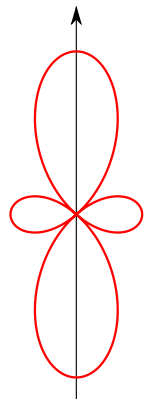
$l = 0, m = 0$



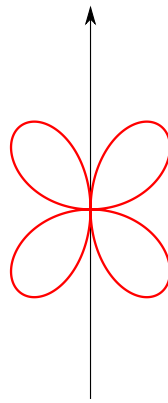
$l = 1, m = 0$



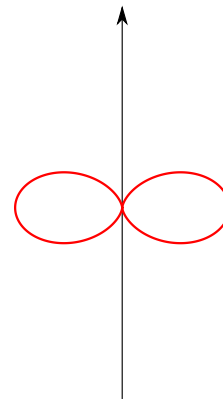
$l = 1, m = \pm 1$



$$l = 2, m = 0$$



$$l = 2, m = \pm 1$$



$$l = 2, m = \pm 2$$

Nous retrouverons ces harmoniques sphériques lorsque l'on étudiera l'atome d'hydrogène, dans la descriptions des orbitales atomiques.

5.4 Exercices du chapitre 5

5.4.1 Révisions sur le moment cinétique orbital

Les opérateurs associés au moment cinétique orbital \hat{L}^2 , \hat{L}_x , \hat{L}_y et \hat{L}_z satisfont aux relation de commutation

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$$

et

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

Les états propres communs à \hat{L}^2 et à \hat{L}_z s'écrivent sous la forme $|l, m\rangle$ avec

$$\hat{L}^2|l, m\rangle = l(l+1)\hbar^2 |l, m\rangle \quad \text{et} \quad \hat{L}_z|l, m\rangle = m\hbar |l, m\rangle$$

- Quelle est la dimension du moment cinétique orbital et de la constante de Planck réduite \hbar ? En déduire celle des nombres quantiques l et m .
- On introduit les opérateurs \hat{L}^+ et \hat{L}^- tels que $\hat{L}^+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y$ et $\hat{L}^- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$. Calculer les commutateurs $[\hat{L}_z, \hat{L}^+]$ et $[\hat{L}_z, \hat{L}^-]$.
- Montrer que les fonctions d'onde $\hat{L}^+|l, m\rangle$ et $\hat{L}^-|l, m\rangle$ sont fonctions propres de \hat{L}_z associées à des valeurs propres que l'on déterminera. En déduire l'action des opérateurs \hat{L}^+ et \hat{L}^- sur les états $|l, m\rangle$.

5.4.2 Moment cinétique dans un champ magnétique uniforme

On considère un système dont le moment cinétique est \vec{J} . L'hamiltonien de ce système s'écrit

$$\hat{H}_0 = a\hat{J}_z + \frac{b}{\hbar}\hat{J}_z^2$$

où a et b sont deux constantes positives et non nulles.

On suppose dans tout le problème que le moment cinétique \vec{J} est associé à la valeur $j = 1$.

- En utilisant les propriétés de commutation de \hat{H}_0 et de \vec{J} , déduire la base dans laquelle \hat{H}_0 est diagonale. Etablir les états propres et les valeurs propres de \hat{H}_0 .
- Faire un schéma claire représentant les différents niveaux d'énergie en précisant les énergies, leurs dégénérescences et les expressions des états propres associés. Quel est l'état fondamental ? Distinguer le cas $a \neq b$ (avec comme hypothèse $a > b$) et le cas $a = b$.
- On applique un champ magnétique statique \vec{B}_0 (de module B_0) sur ce système physique. L'énergie d'interaction entre le champ magnétique et le système physique s'écrit :

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$$

où $\vec{\mu}$ est le moment magnétique du système, que l'on peut écrire comme $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$ (γ rapport gyromagnétique, négatif ici). A l'hamiltonien \widehat{H}_0 il faut donc ajouter un terme \widehat{W} pour obtenir l'hamiltonien total $\widehat{H}_t = \widehat{H}_0 + \widehat{W}$.

- On applique un champ $\vec{B}_0 = B_0 \vec{u}_z$ (cas $a = b$). Montrer que le terme d'interaction permet de lever la dégénérescence des niveaux d'énergie.
- On applique un champ $\vec{B}_0 = B_0 \vec{u}_x$. Comment s'écrit la matrice \widehat{W} dans la base des états propres de \widehat{H}_0 . (Indication : On exprimera \widehat{J}_x en fonction de \widehat{J}_+ et de \widehat{J}_-). Cette matrice est-elle diagonale et hermitique ? Conclusions.

Cet exercice pourra être continué ultérieurement, dans le cadre de la théorie des perturbations.

5.4.3 Système de moment cinétique $j = 1$

On considère un système de moment cinétique total \vec{J} . Les vecteurs propres communs à \widehat{J}^2 et \widehat{J}_z s'écrivent $|jm\rangle$ tels que

$$\widehat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle \quad \text{et} \quad \widehat{J}_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle$$

Dans ce problème $j = 1$ et la base \mathcal{B} constituée des vecteurs $\{|jm\rangle\}$ s'écrira $\{|+1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle\}$.

On suppose que l'hamiltonien \widehat{H} du système s'écrit

$$\widehat{H} = \frac{\omega}{\hbar} (\widehat{J}_u^2 - \widehat{J}_w^2)$$

où \widehat{J}_u et \widehat{J}_w sont les composantes du vecteur \vec{J} sur les deux directions \mathbf{Ou} et \mathbf{Ow} du plan \mathbf{Oxz} à 45° de \mathbf{Ox} et \mathbf{Oz} et où ω est une constante réelle. On définit aussi les opérateurs \widehat{J}_+ et \widehat{J}_- de façon habituelle $\widehat{J}_+ = \widehat{J}_x + i\widehat{J}_y$ et $\widehat{J}_- = \widehat{J}_x - i\widehat{J}_y$.

- Vérifier que \widehat{H} peut s'écrire sous la forme

$$\widehat{H} = \frac{\omega}{\hbar} (\widehat{J}_x \widehat{J}_z - \widehat{J}_z \widehat{J}_x) = \frac{\omega}{2\hbar} (\widehat{J}_+ \widehat{J}_z + \widehat{J}_- \widehat{J}_z + \widehat{J}_z \widehat{J}_+ + \widehat{J}_z \widehat{J}_-)$$

Pour cela on pourra projeter \vec{J} de deux façons différentes, $\vec{J} = J_x \vec{u}_x + J_z \vec{u}_z = J_u \vec{u}_u + J_w \vec{u}_w$ ce qui permettra d'exprimer \widehat{J}_u et \widehat{J}_w en fonction de \widehat{J}_x et de \widehat{J}_z .

Écrire la matrice représentant \widehat{H} dans \mathcal{B} . Déterminer, en diagonalisant cette matrice, les énergies $E_1 > E_2 > E_3$ de l'énergie ainsi que les états stationnaires correspondants qui seront notés $|E_1\rangle, |E_2\rangle, |E_3\rangle$

- Définition de l'état du système :

A l'instant $t = 0$, le système se trouve dans l'état

$$|\Psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+1\rangle - |-1\rangle)$$

— Écrire $|\Psi(0)\rangle$ dans la base des états stationnaires.

- Comment s'écrit le vecteur d'état $|\Psi(t)\rangle$ à l'instant t en fonction de $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$?
3. Valeurs moyennes à l'instant t :
- Calculer la valeur moyenne de \hat{J}_z à l'instant t .
 - Calculer la valeur moyenne de \hat{J}_+ à l'instant t . En déduire la valeur moyenne de \hat{J}_- (en remarquant que \hat{J}_- est l'opérateur adjoint de \hat{J}_+) et ensuite les valeurs moyennes de \hat{J}_x et \hat{J}_y sans calcul supplémentaires.
 - Quel est le mouvement effectué par le vecteur $\langle \vec{J} \rangle(t)$?
4. (Facultatif) Mesures :
- On effectue, à l'instant t , une mesure de \hat{J}_z^2 :
- Existe-t-il un instant où un seul résultat est possible ?
 - On suppose que cette mesure a donné le résultat \hbar^2 . Quel est l'état du système immédiatement après la mesure en fonction de $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$?

5.4.4 Niveaux de rotation de la molécule HCl

On suppose que la distance entre les deux noyaux est fixe et égale à r_0 . On s'intéresse aux mouvements de rotation à la vitesse angulaire ω , de la molécule autour d'un axe perpendiculaire à l'axe inter-nucléaire et passant par le centre de masse de la molécule.

En mécanique classique, on démontrerait facilement que la norme du moment cinétique orbital L de la molécule a pour expression $L = \mu r_0^2 \omega$ (où μ est la masse réduite) et que l'énergie cinétique de rotation s'écrit

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2\mu r_0^2}$$

On étudie le problème du point de vue de la mécanique quantique. La distance inter-nucléaire étant fixe, tous les termes d'énergie autres que l'énergie de rotation sont constants et on les choisit nuls de sorte que le hamiltonien \hat{H} s'exprime facilement en fonction de l'opérateur \hat{L}^2 .

- La fonction d'onde liée à l'énergie de rotation ne dépend que des variables θ et ϕ . Ecrire l'équation de Schrödinger indépendante du temps qu'elle satisfait.
- Montrer que les énergies propres ont pour expressions

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} l(l+1)$$

Quelles sont les fonctions d'onde spatiales correspondantes ? Quel est le degré de dégénérescence de chaque niveau d'énergie ?

- Calculer en eV, les énergies des 3 premiers niveaux d'énergie de rotation.
- Par absorption d'un photon, la molécule peut passer d'un niveau rotationnel au niveau immédiatement supérieur. Calculer les longueurs d'onde correspondant aux excitations possibles mettant en jeu les 3 niveaux calculés. Dans quel domaine des ondes électromagnétiques se trouvent-elles ?

$$r_0 = 0.128 \text{ nm}, m_H = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}, m_{Cl} = 6.14 \times 10^{-26} \text{ kg}, \hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Js}.$$

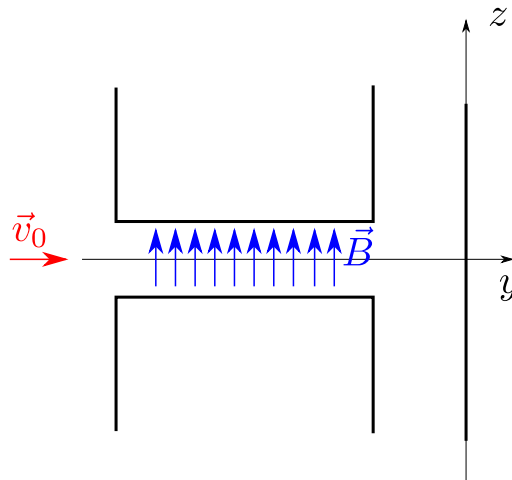
Chapitre 6

Spin et addition de moments cinétiques

6.1 L'expérience de Stern et Gerlach : spin de l'électron

Nous avons vu lors de notre étude du moment cinétique que les moments orbitaux correspondent à des valeurs de j entières. En 1921, l'expérience de Stern et Gerlach (ainsi que celle de l'effet Zeeman) mettent en évidence l'existence du spin de l'électron : un moment cinétique intrinsèque pour $j = \frac{1}{2}$.

L'expérience de Stern et Gerlach consiste à étudier la déviation d'un jet d'atomes neutres et paramagnétiques (portant un moment magnétique permanent) dans un champ magnétique axial inhomogène $\vec{B} = B_z(z) \vec{e}_z$.



6.1.1 Analyse classique

Commençons par étudier ce problème du point de vue de la physique classique. Les atomes étant neutres, ils ne sont pas soumis à la force de Lorentz. Mais s'ils portent un moment magnétique \vec{M} , ils ont une énergie potentielle

donnée par

$$E_p = -\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B} = -\mathcal{M}_z B_z.$$

C'est-à-dire qu'ils sont soumis à une force

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} E_p = \mathcal{M}_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \vec{u}_z.$$

De plus, ces atomes portent un moment cinétique, dont l'évolution est donnée par le théorème du moment cinétique :

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\Gamma} = \vec{\mathcal{M}} \wedge \vec{B}.$$

Or, \vec{L} et $\vec{\mathcal{M}}$ sont reliés via le *rapport gyromagnétique* γ :

$$\vec{\mathcal{M}} = \gamma \vec{L}.$$

Donc en projetant le théorème du moment cinétique sur l'axe z , on obtient

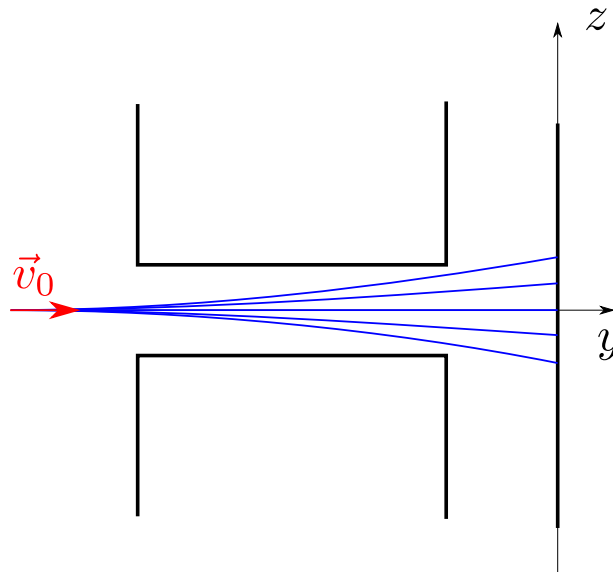
$$\frac{dL_z}{dt} = \gamma(\vec{L} \wedge B\vec{u}_z) \cdot \vec{u}_z = 0.$$

Donc L_z est conservé, et \mathcal{M}_z aussi. De plus, le champ magnétique est un gradient selon z : $B(z) = B_0 + \beta z$, donc $\frac{\partial B}{\partial z} = \beta$ est constant. Les équations du mouvement sont alors :

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 y}{dt^2} &= 0, \\ m \frac{d^2 z}{dt^2} &= F_z = \mathcal{M}_z \beta, \end{aligned}$$

qui peuvent s'intégrer directement :

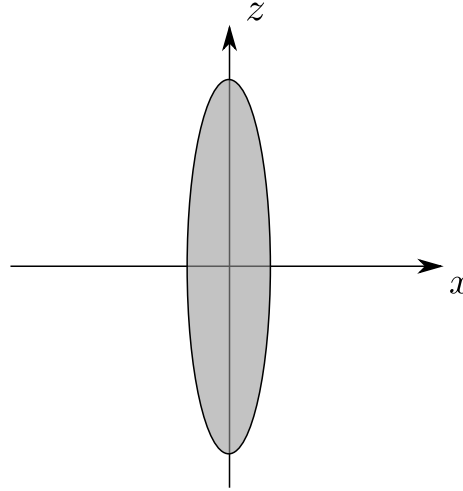
$$\begin{aligned} y(t) &= v_0 t, \\ z(t) &= \frac{1}{2m} \mathcal{M}_z \beta t^2. \end{aligned}$$



L'entrefer étant de longueur L , à la sortie, les atomes sortent à la hauteur

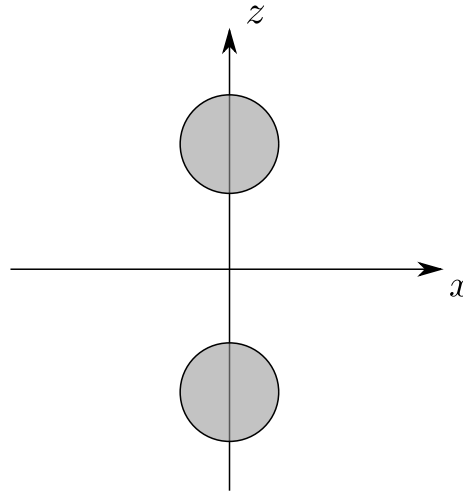
$$z = \frac{1}{2m} \mathcal{M}_z \beta \frac{L^2}{v_0^2}.$$

Les atomes arrivant avec une distribution de $\vec{\mathcal{M}}$ isotrope, la distribution de \mathcal{M}_z est aléatoire, et on doit observer une tâche étirée sur l'écran.



6.1.2 Résultat expérimental et interprétation quantique

Expérimentalement le résultat est très différent : on observe deux tâches distinctes sur l'écran.



Voyons comment expliquer cela du point de vue de la physique quantique. Le théorème d'Ehrenfest donne :

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{\vec{p}}, \hat{H}] \rangle,$$

avec l'Hamiltonien donné par :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \hat{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}(\hat{z}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \hat{\mathcal{M}}_z B_z(\hat{z}).$$

Et on prend comme champ magnétique un gradient selon z : $B_z(\hat{z}) = B_0 + \beta\hat{z}$. Le commutateur de \hat{H} et \hat{p} est alors :

$$[\hat{p}, \hat{H}] = -\hat{\mathcal{M}}_z \beta [\hat{p}_z, \hat{z}] \vec{u}_z = i\hbar\beta\hat{\mathcal{M}}_z\vec{u}_z.$$

Donc finalement :

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{p}\rangle = \beta\langle\hat{\mathcal{M}}_z\rangle\vec{u}_z,$$

et en projetant :

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle p_y\rangle &= 0, \\ \frac{d}{dt}\langle p_z\rangle &= \beta\langle\hat{\mathcal{M}}_z\rangle.\end{aligned}$$

On retrouve les mêmes équations que celles obtenues précédemment par les lois de Newton. La trajectoire d'un atome sera donc déterminée par la valeur de $\langle\hat{\mathcal{M}}_z\rangle$ pour cet atome. Comme on observe deux tâches sur l'écran, l'une décalée vers le haut et l'autre vers le bas, cela implique que \mathcal{M}_z peut prendre deux valeurs distinctes et opposées : $\pm\gamma\frac{\hbar}{2}$. \mathcal{M}_z est quantifié.

Cette expérience montre que l'électron porte un moment cinétique intrinsèque qui est quantifié (car $\vec{\mathcal{M}} = \gamma\vec{J}$). On note ce moment cinétique \vec{S} et on l'appelle *spin*. La mesure de S_z peut donner deux résultats possibles : $\pm\frac{\hbar}{2}$. Donc cela correspond à $j = \frac{1}{2}$. On note ces états $|s, m_s\rangle$ au lieu de $|j, m\rangle$:

$$\begin{aligned}\hat{S}^2|s, m_s\rangle &= s(s+1)\hbar^2|s, m_s\rangle, \\ \hat{S}_z|s, m_s\rangle &= m_s\hbar|s, m_s\rangle.\end{aligned}$$

Les deux tâches observées correspondent aux valeurs $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Cette expérience correspond à une mesure de \hat{S}_z , composante selon z du spin de l'électron.

6.2 Addition de moments cinétiques

De nombreuses situations physiques font intervenir plusieurs moments cinétiques, notamment des moments orbitaux et des spins. Le moment cinétique total du système est alors la somme de tous les moments cinétiques présents.

Exemple : Un électron orbitant autour d'un noyau porte un spin \vec{S} et génère un moment orbital \vec{L} . Dans cette situation, on a $[\hat{\vec{L}}, \hat{H}] = 0$ et $[\hat{\vec{S}}, \hat{H}] = 0$. Mais des corrections relativistes couplent ces deux moments via un terme en $\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$, et alors $\hat{\vec{L}}$ et $\hat{\vec{S}}$ ne commutent plus avec \hat{H} . Mais $\hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}$ commute toujours avec \hat{H} ! C'est donc une grandeur essentielle dans ce problème.

Quelques remarques :

1. Si l'on sait additionner deux moments, alors on sait en additionner un nombre quelconque.

2. L'addition s'effectue dans des espaces de Hilbert différents. Par exemple, pour une particule qui porte un spin $\frac{1}{2}$, le moment orbital agit dans l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_{\text{espace}}$ (de dimension infinie), alors que le spin agit dans l'espace $\mathcal{E}_{\text{spin}}$ de dimension 2. La somme agit dans un espace noté $\mathcal{E}_{\text{espace}} \otimes \mathcal{E}_{\text{spin}}$, appelé produit tensoriel des espaces $\mathcal{E}_{\text{espace}}$ et $\mathcal{E}_{\text{spin}}$. Physiquement, cela revient à décrire par un même vecteur tous les degrés de liberté d'un système.

Produit tensoriel

Considérons deux espaces de Hilbert \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 . Soit $\{|u_n\rangle\}$ une base de \mathcal{E}_1 et $\{|v_m\rangle\}$ une base de \mathcal{E}_2 . Une base de $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ est donnée par :

$$\{|u_n\rangle \otimes |v_m\rangle\}.$$

Soient $|\psi_1\rangle$ et $|\varphi_1\rangle$ deux états de \mathcal{E}_1 et $|\psi_2\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ deux états de \mathcal{E}_2 . Considérons également des opérateurs \hat{A}_1 agissant dans \mathcal{E}_1 et \hat{A}_2 agissant dans \mathcal{E}_2 . On a les propriétés suivantes :

1. Si \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 sont de dimensions finies, alors

$$\dim(\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2) = (\dim \mathcal{E}_1)(\dim \mathcal{E}_2).$$

2. Pour $\lambda \in \mathbb{C}$,

$$(\lambda|\psi_1\rangle) \otimes |\psi_2\rangle = \lambda(|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle),$$

$$|\psi_1\rangle \otimes (\lambda|\psi_2\rangle) = \lambda(|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle).$$

3. Le produit tensoriel est distributif :

$$(|\psi_1\rangle + |\varphi_1\rangle) \otimes |\psi_2\rangle = |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle + |\varphi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle,$$

$$|\psi_1\rangle \otimes (|\psi_2\rangle + |\varphi_2\rangle) = |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle + |\psi_1\rangle \otimes |\varphi_2\rangle.$$

4. Si $|\psi_1\rangle = \sum_i a_i |u_i\rangle$ et $|\psi_2\rangle = \sum_j b_j |v_j\rangle$, alors

$$|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle = \sum_i \sum_j a_i b_j |u_i\rangle \otimes |v_j\rangle.$$

5. Tout état $|\Psi\rangle$ de $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ peut se décomposer comme

$$|\Psi\rangle = \sum_i \sum_j c_{i,j} |u_i\rangle \otimes |v_j\rangle.$$

Remarque : Tout état $|\Psi\rangle$ de $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ ne peut pas forcément s'écrire sous forme $|\Psi\rangle = |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle$, avec $|\psi_1\rangle \in \mathcal{E}_1$ et $|\psi_2\rangle \in \mathcal{E}_2$. Si on peut l'écrire sous cette forme, on dit que c'est un *état factorisable*. Sinon, on dit que c'est un *état intriqué*.

6. Produit scalaire :

$$(\langle\psi_1| \otimes \langle\psi_2|)(|\varphi_1\rangle \otimes |\varphi_2\rangle) = \langle\psi_1|\varphi_1\rangle \langle\psi_2|\varphi_2\rangle.$$

7. Opérateurs :

$$(\hat{A}_1 \otimes \hat{A}_2)(|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle) = (\hat{A}_1|\psi_1\rangle) \otimes (\hat{A}_2|\psi_2\rangle).$$

Exemple 1 : On souhaite décrire deux spins $\frac{1}{2}$, notés s_1 et s_2 . s_1 peut être dans deux états différents : $|+\rangle_1$ et $|-\rangle_1$, et de même pour s_2 : $|+\rangle_2$ et $|-\rangle_2$. Le système total peut alors être décrit par les états :

$$|+\rangle_1 \otimes |+\rangle_2, \quad |+\rangle_1 \otimes |-\rangle_2, \quad |-\rangle_1 \otimes |+\rangle_2, \quad |-\rangle_1 \otimes |-\rangle_2,$$

qui représentent toutes les possibilités de combinaison de ces deux spins.

Exemple 2 : Considérons une particule portant un spin et se déplaçant dans l'espace. La position de la particule est décrite par un état $|\psi\rangle$, et son spin par un état $|s\rangle$. L'état total est alors $|\psi\rangle \otimes |s\rangle$.

6.3 Matrices de Pauli

Soit une particule de spin $s = \frac{1}{2}$. Comme nous l'avons vu précédemment les deux vecteurs propres sont alors $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \equiv |+\rangle$ et $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \equiv |-\rangle$, formant un espace de Hilbert de dimension 2. Dans cette base, les seuls éléments de matrice non-nuls de l'opérateur \hat{S}_z sont les éléments diagonaux : $\langle +|\hat{S}_z|+\rangle$ et $\langle -|\hat{S}_z|-\rangle$. L'opérateur s'écrit donc

$$\hat{S}_z = \hbar/2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Cherchons à présent d'écrire les représentations matricielles des opérateurs \hat{S}_+ et \hat{S}_- définis par

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y, \quad \hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y.$$

dont on sait que l'action sur les vecteurs de base est donnée par

$$\hat{S}_\pm |s, m_s\rangle = \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)} \hbar |s, m_s \pm 1\rangle$$

On peut calculer aisément les éléments de matrice de ces opérateurs et montrer qu'ils peuvent s'écrire

$$\hat{S}_+ = \hbar/2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_- = \hbar/2 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

On en déduit enfin les matrices représentant les opérateurs $\hat{S}_x = \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-)$ et $\hat{S}_y = \frac{1}{2i}(\hat{S}_+ - \hat{S}_-)$:

$$\hat{S}_x = \hbar/2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \hbar/2 \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

Regroupant les résultats pour les trois composantes de l'observable de spin, on a $\vec{S} = \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma}$. On appelle les matrices σ des matrices de Pauli.

6.4 Interaction d'échange entre deux spins élémentaires. Etat triplet et état singulet.

On considère deux spins $\frac{1}{2}$, \vec{S}_1 et \vec{S}_2 . L'espace de Hilbert de ces deux spins est $E = E \otimes E_2$, il est de dimension 4. Un choix possible de la base a été évoqué ci-dessus : $|+\rangle_1 \otimes |+\rangle_2$, $|+\rangle_1 \otimes |-\rangle_2$, $|-\rangle_1 \otimes |+\rangle_2$ et $|-\rangle_1 \otimes |-\rangle_2$. On va montrer qu'il existe une base plus commode pour décrire les états propres de l'hamiltonien suivant :

$$\hat{H}_{int} = (\alpha/\hbar^2) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

Il s'agit d'un hamiltonien d'interaction entre deux spins élémentaires appelé hamiltonien de Heisenberg-Dirac. Les éléments de matrice \hat{H} se calculent suivant les règles habituelles, et on trouve

$$\hat{H}_{int} = \frac{\alpha}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Les valeurs propres et vecteurs propres de \hat{H}_{int} sont

— $\epsilon_s = 0$

$$|s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_1 \otimes |-\rangle_2 - |-\rangle_1 \otimes |+\rangle_2)$$

où $\epsilon_s = 0$ est l'énergie de l'état $|s\rangle$ appelé état singulet, et

— $\epsilon_t = \alpha/2$

$$|t_1\rangle = |+\rangle_1 \otimes |+\rangle_2$$

$$|t_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_1 \otimes |-\rangle_2 + |-\rangle_1 \otimes |+\rangle_2)$$

$$|t_3\rangle = |-\rangle_1 \otimes |-\rangle_2$$

où $\epsilon_t = \alpha/2$ est l'énergie des trois états triplets – dégénérés – $|t_j\rangle$.

Dans la nouvelle base $|s\rangle, |t_j\rangle$ l'hamiltonien prend une forme diagonale

$$\hat{H}_{int} = \begin{pmatrix} \epsilon_s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_t \end{pmatrix}$$

Ces états fournissent une bonne base pour décrire un système à deux électrons tel par exemple la molécule H_2 . On remarquera que l'état singulet est antisymétrique sous l'opération d'échange des étiquettes 1 et 2 des particules, tandis que les états triplets sont, eux, symétriques sous cette opération.

Le postulat de symétrisation pour deux particules identiques s'énonce comme suit :

Toutes les fonctions d'onde de deux bosons identiques sont symétriques sous l'échange de particules.

Toutes les fonctions d'onde de deux fermions identiques sont antisymétriques sous l'échange de particules.

Le principe de Pauli, qui stipule que deux fermions ne peuvent pas occuper le même état quantique, est une conséquence directe de ce postulat.

6.5 Exercices du chapitre 6

6.5.1 Matrices de Pauli

Soit \vec{S} le moment cinétique de spin. Les vecteurs propres communs à S^2 et S_z s'écrivent sous la forme $|s, m_s\rangle$ avec les relations

$$\hat{S}_z|s, m_s\rangle = m_s\hbar|s, m_s\rangle \quad \text{et} \quad \hat{S}^2|s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2|s, m_s\rangle$$

Soit une particule de spin $s = 1/2$, les 2 vecteurs propres sont

$$|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = |+\rangle_z = |+\rangle \quad \text{et} \quad |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = |-\rangle_z = |-\rangle$$

1. Les 2 vecteurs $|+\rangle$ et $|-\rangle$ ainsi définis forment une base de l'espace des états, de dimension 2, associé à la particule. Dans cette base, donner l'expression de \hat{S}_z . Si on effectue une mesure de S_z , quelles valeurs peut-on trouver ?
2. On peut introduire des opérateurs \hat{S}_+ et \hat{S}_-

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y \quad \text{et} \quad \hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y$$

tels que :

$$\begin{aligned} \hat{S}_+|s, m_s\rangle &= \hbar\sqrt{s(s+1) - m_s(m_s+1)}|s, m_s+1\rangle \\ \text{et } \hat{S}_-|s, m_s\rangle &= \hbar\sqrt{s(s+1) - m_s(m_s-1)}|s, m_s-1\rangle \end{aligned}$$

Donner les expressions de \hat{S}_x et \hat{S}_y en fonction de \hat{S}_+ et \hat{S}_- . Calculer $\hat{S}_x|+\rangle$, $\hat{S}_x|-\rangle$, $\hat{S}_y|+\rangle$ et $\hat{S}_y|-\rangle$.

3. Dans la base $|+\rangle, |-\rangle$, donner les expressions de \hat{S}_x et de \hat{S}_y en vous aidant de la question précédente. Par des considérations de symétrie, déterminer les valeurs propres de \hat{S}_x et de \hat{S}_y . Le vérifier par le calcul.
4. Écrire les états propres de \hat{S}_x notés $|+\rangle_x$ et $|-\rangle_x$ en fonction des états propres de S_z , soient $|+\rangle$ et $|-\rangle$.
5. Soit S_u composante d'un spin \vec{S} de direction quelconque, suivant un vecteur unitaire \vec{u} caractérisé par les angles polaires θ et ϕ

$$S_u = \vec{S} \cdot \vec{u} = S_x \sin(\theta) \cos(\phi) + S_y \sin(\theta) \sin(\phi) + S_z \cos(\theta)$$

En déduire \hat{S} dans la base $|+\rangle, |-\rangle$. Si on effectue une mesure de S_u , quelles valeurs peut-on trouver ?

Montrer que l'expression des vecteurs propres de \hat{S}_u en fonction de ceux de \hat{S}_z est donnée par

$$|+\rangle_u = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)|+\rangle + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{i\phi}|-\rangle \quad \text{et} \quad |-\rangle_u = -\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)|+\rangle + \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{i\phi}|-\rangle$$

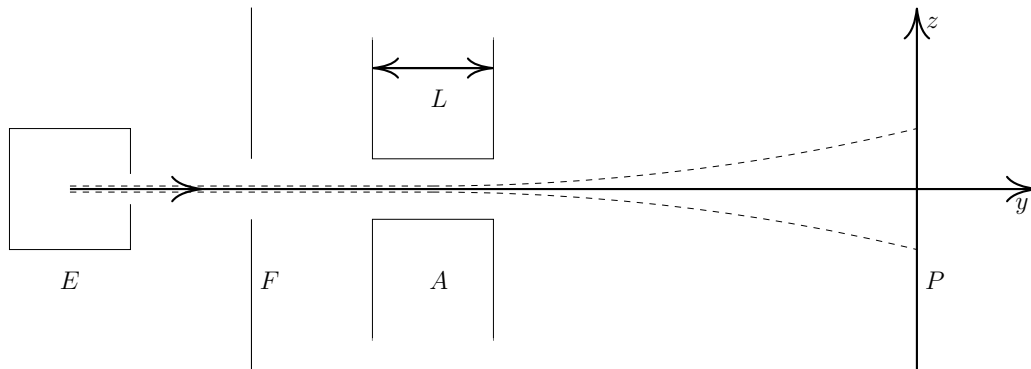
Vérifier que l'on trouve bien $|+\rangle_x$ et $|-\rangle_x$

6.5.2 Expérience de Stern et Gerlach

L'expérience consiste à étudier la déviation d'un jet d'atomes neutres paramagnétiques (comme de l'argent) dans un champ magnétique fortement inhomogène.

Des atomes d'argents contenus dans une enceinte E , chauffée à haute température, s'en échappent par un orifice étroit et se propagent en ligne droite dans le vide poussé régnant dans l'appareil. Une fente collimatrice F sélectionne ceux dont la vitesse est parallèle à une direction donnée prise pour axe Oy . Le jet atomique ainsi réalisé traverse l'entrefer d'un électroaimant A et vient se condenser sur une plaque. Dans l'entrefer de l'aimant règne un champ magnétique selon Oz de la forme $B_z = B_0 + \beta z$ avec un fort gradient $\beta = \frac{dB_z}{dz}$ (valeur numérique $\beta = 100 T.m^{-1}$).

Un atome d'argent possède un moment magnétique \vec{M} qui est celui de son électron célibataire \vec{M} est lié au spin de cet électron par la relation $\vec{M} = \gamma \vec{S}$ avec $\gamma = e/m$ ($\gamma < 0$ car $e < 0$).



1. Dans cet entrefer, montrer qu'un atome argent subit une force

$$F_z = M_z \frac{dB_z}{dz}$$

Expérimentalement (avec des atomes d'argent) on observe sur la plaque P l'existence de 2 taches symétriques N_1 et N_2 distinctes. Expliquez pourquoi l'existence de ces deux tâches implique que la projection du moment cinétique de l'électron sur l'axe Oz est quantifiée et ne peut prendre que 2 valeurs. Quels sont les états de spin possibles de l'atome au niveau de la plaque P ?

2. Valeurs numériques.

Calculez l'écart Δz entre les 2 faisceaux, immédiatement à la sortie de l'aimant ($L = 1m$), pour des atomes d'argents sortant d'un four à $1000^\circ K$.

$$|e| = 1.6 \times 10^{-19} C, m = 9.1 \times 10^{-31} kg, \hbar = 1.05 \times 10^{-34} Js.$$

3. Soit un atome de spin initial \vec{S} , de direction quelconque $\vec{u}(\theta, \phi)$ (avant la traversée de l'entrefer). On suppose qu'il est dans l'état $|+\rangle_u$, c'est à dire que si on effectue une mesure de S_u on trouve la valeur $+\hbar/2$ (on pourrait faire le même raisonnement en supposant qu'il est dans l'état $|-\rangle_u$).

Quelle est la probabilité $\mathcal{P}_+(\vec{u})$ de trouver cet atome dans la tâche du haut après passage dans A ?

Quelle est la probabilité $\mathcal{P}_-(\vec{u})$ de trouver cet atome dans la tâche du bas après passage dans A ?

4. Si on effectue les mesures sur un grand nombre d'atomes N_0 , supposés avoir initialement une répartition isotrope de spins, combien en obtiendra-t-on respectivement dans les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ à la sortie de l'aimant ?
5. Dédurre de ce qui précède une méthode pour préparer un jet d'atomes dans un état de spin choisi.

6.5.3 Interaction d'échange entre 2 spins 1/2

1. Soit \hat{S}_1 l'observable associée à un spin $s_1 = 1/2$.
Les vecteurs propres communs à \hat{S}_1^2 et à \hat{S}_{1z} sont notés :

$$|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = |+\rangle_1 \quad \text{et} \quad |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = |-\rangle_1$$

Justifiez ces notations.

Ces vecteurs forment une base de l'espace E_1 des états de spins.

Quelle est la dimension de E_1 ?

Rappelez les équations aux valeurs propres des opérateurs \hat{S}_1^2 et à \hat{S}_{1z} .

2. Soit \hat{S}_2 l'observable associée à un autre spin $s_2 = 1/2$.

L'espace des états des 2 spins est noté $E = E_1 \otimes E_2$.

Quelle est la dimension de E ?

Justifiez qu'une base possible, notée \mathcal{B} , est donnée par les 4 vecteurs :

$$|+\rangle_1|+\rangle_2, \quad |-\rangle_1|+\rangle_2, \quad |+\rangle_1|-\rangle_2, \quad |-\rangle_1|-\rangle_2$$

3. On considère l'hamiltonien d'interaction entre les 2 spins :

$$\hat{H} = \frac{\alpha}{\hbar^2} \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

Montrer que \hat{H} peut s'écrire sous la forme :

$$\hat{H} = \frac{\alpha}{\hbar^2} \left(\hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} + \frac{1}{2} (\hat{S}_1^+ \hat{S}_2^- + \hat{S}_1^- \hat{S}_2^+) \right)$$

4. Ecrire l'action de \hat{H} sur les vecteurs de la base \mathcal{B} .

Les vecteurs obtenus sont-ils vecteurs propres de \hat{H} ?

En déduire la matrice associée à \hat{H} dans la base \mathcal{B} .

On rappelle qu'un vecteur noté 1 ou 2 n'agit que sur la partie correspondante du ket. Par exemple : $\hat{S}_{1z}|+\rangle_1|-\rangle_2 = \frac{\hbar}{2}|+\rangle_1|-\rangle_2$.

5. Diagonaliser cette matrice et exprimer les vecteurs propres en fonction de ceux de la base \mathcal{B} .
6. Faire un schéma des niveaux d'énergie associés à \hat{H} et préciser la dégénérescence de chaque niveau.
7. Ces états propres sont appelés état triplet et état singulet.
Quelles sont les propriétés de ces états par rapport à l'échange des spins 1 et 2.

Chapitre 7

L'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène est constitué d'un proton et d'un électron liés par interaction électromagnétique. Du point de vue de la mécanique classique, ce système est instable : l'électron subit une accélération centrale, donc rayonne de l'énergie car toute charge accélérée rayonne de l'énergie sous forme électromagnétique, c'est à la base du fonctionnement des synchrotrons par exemple. Il devrait donc s'écraser sur le proton en perdant son énergie. Mais à cette échelle, ce sont les lois de la physique quantique qui gouvernent ce système, et qui assurent sa stabilité.

L'atome d'hydrogène est le plus simple des atomes et pratiquement le seul pour lequel un traitement quantique de la structure atomique est abordable relativement aisément au niveau licence. Les concepts introduits dans ce chapitre vous permettront cependant d'intuiter ce qui se passe pour les structures atomiques plus complexes et qui nécessitent un traitement numérique pour connaître les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde associées.

7.1 Généralités sur le problème à deux corps

Notons \hat{r}_p et \hat{p}_p les opérateurs position et impulsion du proton, et \hat{r}_e et \hat{p}_e ceux de l'électron. On introduit les opérateurs

$$\hat{R} = \frac{m_p \hat{r}_p + m_e \hat{r}_e}{m_p + m_e}, \quad \hat{P} = \hat{p}_p + \hat{p}_e,$$

$$\hat{r} = \hat{r}_p - \hat{r}_e, \quad \hat{p} = \frac{m_e \hat{p}_p - m_p \hat{p}_e}{m_p + m_e}.$$

\hat{R} est l'opérateur position du centre de masse, \hat{P} l'impulsion totale du système, \hat{r} et \hat{p} sont les grandeurs relatives. Notons μ la masse réduite

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_e},$$

et $M = m_p + m_e$ la masse totale. On peut vérifier que ces opérateurs satisfont les relations de commutation des positions/impulsions :

$$[\hat{R}_i, \hat{P}_j] = i\hbar \delta_{ij}, \quad [\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij},$$

et qu'ils sont indépendants

$$[\hat{r}_i, \hat{R}_j] = [\hat{r}_i, \hat{P}_j] = [\hat{R}_i, \hat{p}_j] = [\hat{p}_i, \hat{P}_j] = 0.$$

De plus, on a :

$$\frac{\hat{p}_p^2}{2m_p} + \frac{\hat{p}_e^2}{2m_e} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu}.$$

Donc l'Hamiltonien s'écrit

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r}) = \hat{H}_R + \hat{H}_r,$$

avec

$$\hat{H}_R = \frac{\hat{P}^2}{2M}, \quad \hat{H}_r = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r}).$$

Cet Hamiltonien est séparable, c'est-à-dire qu'on peut chercher les états propres sous la forme factorisée :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_R(\vec{R})\psi_r(\vec{r}),$$

avec

$$\hat{H}_R\psi_R = E_R\psi_R, \quad \hat{H}_r\psi_r = E_r\psi_r.$$

La fonction d'onde ψ_R décrit le mouvement du centre de masse du système, c'est-à-dire de l'atome dans son ensemble. Nous allons uniquement nous intéresser à la fonction d'onde ψ_r qui décrit le mouvement relatif de l'électron par rapport au proton. Pour simplifier les notations, nous allons oublier dans la suite les indices "r" correspondant à cette fonction d'onde. Nous cherchons donc les solutions de

$$\hat{H}_r\psi = E\psi,$$

ce qui s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi + V(r)\psi = E\psi.$$

Remarque : le proton est beaucoup plus lourd que l'électron : $m_e/m_p \sim 10^{-3}$, si bien que $M \approx m_p$ et $\mu \approx m_e$. Le centre de masse peut être assimilé au proton, et la particule fictive à l'électron. On s'intéressera uniquement au cas où le centre de masse est immobile et on cherchera à caractériser le mouvement de l'électron autour du proton. C'est lui qui est responsable de la taille et de la forme des atomes.

7.2 Résolution de l'équation de Schrödinger, quantification

Le terme d'énergie potentielle Coulombienne entre un proton et un électron est donné classiquement par

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Il représente une force d'attraction de type force centrale. On négligera par la suite le terme d'attraction gravitationnelle qui est largement négligeable devant la force coulombienne. Nous avons vu en étudiant le moment cinétique orbital que

$$\hat{\Delta} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\hat{L}^2}{r^2 \hbar^2}.$$

L'équation de Schrödinger dont les solutions seront les états stationnaires est alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2} + V(r) \right] \psi = E\psi.$$

Nous allons maintenant nous placer en coordonnées sphériques et montrer que $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z)$ forment un ECO, dont on peut chercher des solutions sous la forme factorisée à variables radiale et angulaires séparables :

$$\psi(\vec{r}) = R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi).$$

Comme $\hat{L}^2 Y_{l,m} = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m}$, l'équation de Schrödinger divisée par $Y_{l,m}$ de part et d'autre donne :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r).$$

L'invariance par rotation permet de se ramener à un problème effectif en une dimension, dans le potentiel

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Ce potentiel est attractif à longue portée, et pour $l \neq 0$, répulsif à courte portée où la force centrifuge domine. L'équation de Schrödinger ainsi obtenue peut être résolue analytiquement, et impose la quantification de l'énergie :

$$E_n = -\frac{E_i}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad E_i = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \approx 13.6 \text{ eV},$$

où E_i est l'énergie d'ionisation et a_0 est le rayon de Bohr :

$$a_0 = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{m_e e^2} \approx 0.53 \text{ Å}$$

Nous trouvons ici une longueur caractéristique d'environ 0.5 Å, soit le rayon typique d'un atome d'hydrogène.

Dégénérescence : Pour chaque valeur de n , l peut prendre toutes les valeurs entières entre 0 et $n-1$. Et pour chaque l , m varie typiquement entre $-l$ et $+l$. Donc la dégénérescence de l'état n est :

$$d_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2.$$

Chaque valeur propre E_n est donc dégénérée n^2 fois.

7.3 Fonctions d'ondes

Nous avons vu que les solutions de l'équation de Schrödinger se mettent sous la forme :

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) ,$$

où les $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques. De plus, $R_{n,l}$ est solution de la partie radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right] R_{n,l}(r) = E_n R_{n,l}(r) .$$

Les solutions successives de la partie radiale de l'équation de Schrödinger sont la famille des polynômes de Laguerre. Les valeurs de n et l sont des entiers positifs. L'expression de $R_{1,0}$ est obtenue dans la section suivante et celles de $R_{2,0}$, $R_{3,0}$ et $R_{2,1}$ sont données dans les exercices.

7.3.1 État fondamental

L'état fondamental correspond à $n = 1$. La seule valeur de l possible est alors $l = 0$, et donc $m = 0$. Il nous faut donc résoudre l'équation

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] R_{1,0}(r) = E_1 R_{1,0}(r) .$$

On cherche des solutions sous la forme

$$R_{1,0}(r) = A e^{-\lambda r} .$$

En réinjectant dans l'équation de Schrödinger, on trouve :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(-\frac{2\lambda}{r} + \lambda^2 \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E_1 .$$

En identifiant les termes constants entre eux et les termes en $1/r$, on trouve :

$$\lambda = \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = \frac{1}{a_0} , \quad E_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} ,$$

où a_0 est la rayon de Bohr. La constante A est fixée par la normalisation de la fonction d'onde :

$$\int |\psi_{1,0,0}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = 1 .$$

Lorsque l'on passe en coordonnées sphériques, $d^3\vec{r} = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$. On obtient donc

$$\int |\psi_{1,0,0}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int_0^\infty r^2 |R_{1,0}(r)|^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_{0,0}(\theta, \varphi)|^2 .$$

On peut alors séparer les intégrales radiales et angulaires. De plus, les harmoniques sphériques étant normalisées, on a

$$\int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_{0,0}(\theta, \varphi)|^2 = 1 ,$$

ce qui nous donne :

$$\int |\psi_{1,0,0}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int_0^\infty r^2 |R_{1,0}(r)|^2 dr = |A|^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2r/a_0} dr = |A|^2 \frac{a_0^3}{4} = 1.$$

Comme toujours, on peut choisir A réel positif, donc

$$A = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}}.$$

Au final, la fonction d'onde de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène est donnée par :

$$\psi_{1,0,0}(\vec{r}) = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-r/a_0} Y_{0,0}(\theta, \varphi).$$

Enfin, on a vu que $Y_{0,0}(\theta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$, donc :

$$\psi_{1,0,0}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}.$$

7.3.2 États excités

On peut procéder de même pour les états excités. Les solutions de l'équation radiale sont alors des polynômes multipliés par une exponentielle. Les fonctions d'onde complètes sont de la forme :

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = L_{n,l}(r) e^{-r/na_0} Y_{l,m}(\theta, \varphi),$$

où $L_{n,l}(r)$ est un polynôme de degré $n - 1$ en r .

Résumé :

Les énergies propres de l'atome d'hydrogène sont

$$E_n = -\frac{E_i}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad E_i \approx 13.6 \text{ eV},$$

et les états propres associés sont les kets

$$|n, l, m\rangle, \quad l = 0, \dots, n-1, \quad m = -l, \dots, l.$$

La valeur propre E_n est donc dégénérée n^2 fois si on ne prend en compte que les variables spatiales externes, on multiplie par un facteur 2 quand on prend en compte la variable interne du spin (up ou down pour l'électron). Les fonctions d'onde correspondantes sont de la forme :

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | n, l, m \rangle = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi).$$

7.4 Exercices du chapitre 7

7.4.1 Révision sur les harmoniques sphériques

Soient \hat{L}^2 et \hat{L}_z les 2 opérateurs associés au moment cinétique orbital. Les fonctions propres communes à \hat{L}^2 et \hat{L}_z notées $|lm\rangle$ s'écriront en représentation $|\theta\varphi\rangle$ $Y_l^m(\theta, \varphi) = \langle\theta\varphi|lm\rangle$ ou harmoniques sphériques. Dans la même représentation, les différents opérateurs \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{L}_+ et \hat{L}_- s'écrivent :

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right) \quad (7.1)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} \quad (7.2)$$

$$\hat{L}_+ = \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i \cotan\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \quad (7.3)$$

$$\hat{L}_- = \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i \cotan\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \quad (7.4)$$

1. A partir des équations aux valeurs propres des opérateurs \hat{L}^2 et \hat{L}_z , donner les 2 équations différentielles qui admettent les fonctions Y_l^m comme solutions.
2. En déduire que les harmoniques sphériques se mettent sous la forme $Y_l^m(\theta, \varphi) = F_l^m(\theta) e^{im\varphi}$ et que l ne peut être qu'un entier positif ou nul.
3. Si $m=1$ et en utilisant l'opérateur \hat{L}_+ , donner la méthode pour construire les harmoniques sphériques de la forme $Y_l^1(\theta, \varphi)$.
4. Ensuite expliquer comment, pour un l donné, on peut obtenir toutes les Y_l^m en utilisant l'opérateur \hat{L}_- .
5. Ces fonctions sont orthonormalisées. Donner l'équation intégrale correspondante.
6. Retrouver les expressions de $Y_l^m(\theta, \varphi)$ pour $m=0$ et $m=1$.

7.4.2 Fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène

1. Nous ferons l'hypothèse que le centre de masse peut être confondu avec le proton. Justifier cette hypothèse. Ecrire le potentiel d'interaction entre le proton et l'électron. Ce potentiel est un potentiel central. Que signifie cette expression ?
2. Ecrire le hamiltonien \hat{H} associé à ce système physique en coordonnées sphériques et l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui admet la fonction d'onde spatiale $\Psi(r, \theta, \varphi)$ comme solution.
3. Le laplacien en coordonnées sphériques s'écrit :

$$\hat{\Delta} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \quad (7.5)$$

Quel opérateur précédemment cité apparaît dans l'Hamiltonien ? Il est alors naturel d'écrire les fonctions d'onde spatiales de l'atome d'hydrogène sous la forme :

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (7.6)$$

Ecrire l'équation (*) dont $R_{n,l}(r)$ est solution. Nous admettrons l'expression tabulée des fonctions $R_{n,l}(r)$ solutions de (*). Elles sont issues de calculs mathématiques analytiques assez complexes.

7.4.3 Etat fondamental de l'atome d'hydrogène : $n=1$, $l=0$, $m=0$

1. On suppose que la fonction d'onde associée à l'état fondamental d'énergie E_1 s'écrit :

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (7.7)$$

Vérifier qu'elle est bien normée et solution de l'équation (*). A quelles conditions ? On peut utiliser la relation : $I_n(\alpha) = \int_0^{+\infty} e^{-\alpha r} r^n dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$

2. Quelle est la dimension de a_0 ? Déduire des conditions précédentes la valeur de a_0 . Commentez.
3. De même pour E_1 . Commentez le signe de E_1 .
4. Représentez graphiquement $\psi_{1,0,0}(r)$. Pour quelle valeur est-elle maximale ?
5. Représentez graphiquement $|\psi_{1,0,0}(r)|^2$. Pour quelle valeur de r la probabilité de présence de l'électron par unité de volume est-elle maximale ? Commentez.
6. On rappelle qu'en coordonnées sphériques pour un problème indépendant de θ et φ l'élément différentiel de volume s'écrit : $d^3r = 4\pi r^2 dr$. En déduire la probabilité de présence radiale $\frac{\Delta P}{\Delta r}$ où $\Delta P(r)$ est la probabilité de trouver l'électron dans la couche sphérique de rayon r et d'épaisseur Δr très petite. Pour quelle valeur de r est-elle maximale ? Commentez.
7. Calculez les valeurs moyennes de r et r^2 ainsi que l'écart quadratique moyen correspondant. Comparez aux valeurs des questions précédentes. En déduire comment l'approche quantique nécessite de réinterpréter la notion d'orbite électronique. L'image de type planétaire est-elle correcte ?

7.4.4 Etats excités de l'atome d'hydrogène : $n>1$

Les fonctions d'onde $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ sont toujours le produit d'une fonction radiale par une harmonique sphérique. On appelle noeud de la fonction un point où elle est nulle pour un problème à 1 dimension, et surface nodale une surface en tous les points de laquelle ψ est nulle (problème à 3 dimensions).

1. Parmi tous les états excités, quels sont ceux dont la fonction d'onde est à symétrie sphérique ? On les notera états s. Pour ceux-ci les surfaces nodales sont dues seulement à la dépendance radiale.

2. On donne :

$$R_{2,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad (7.8)$$

$$R_{3,0}(r) = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2} \right) e^{-\frac{r}{3a_0}} \quad (7.9)$$

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad (7.10)$$

$R_{1,0}$ a déjà été donné. Tracez ces fonctions. Mettre en évidence le fait que pour les fonctions d'onde à symétrie sphérique le nombre de noeuds croît régulièrement avec l'énergie. Ceci a déjà été remarqué dans d'autres problèmes à 1 dimension, traités dans les cours précédents (puits de potentiel, oscillateur harmonique).

3. Une représentation possible consiste à séparer le tracé de la partie radiale de la partie angulaire. La dépendance angulaire pour une orbitale donnée mettra en évidence des symétries qui seront très importantes pour la constitution des liaisons dans les molécules. Pour visualiser cette dépendance angulaire on peut porter, sur l'axe caractérisé par les angles polaires θ et φ , une longueur proportionnelle à $|\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2$ pour r fixé quelconque, c'est à dire proportionnelle à $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$. La surface que l'on obtient ainsi est de révolution autour de l'axe Oz, car on sait que $Y_l^m(\theta, \varphi)$ ne dépend de θ et φ que par l'intermédiaire du facteur $e^{im\varphi}$, et que par conséquent il est indépendant de φ . A partir des expressions des fonctions $Y_l^m(\theta, \varphi)$, pouvez-vous retrouver les dépendances angulaires des orbitales suivantes : $l=0 \ m=0$; $l=1 \ m=0$; $l=2 \ m=0$ et $l=1 \ m=1$ ou -1 ?
4. A partir des fonctions d'onde complexes $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$, on peut construire des fonctions d'onde réelles $\phi(r, \theta, \varphi)$ appelées orbitales atomiques qui sont obtenues en effectuant une combinaison linéaire des précédentes. Par exemple pour $l=1$, à partir de $\psi_{n,1,-1}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{n,1}(r) \sin \theta e^{-i\varphi}$, $\psi_{n,1,1}(r, \theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{n,1}(r) \sin \theta e^{i\varphi}$ et $\psi_{n,1,0}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n,1}(r) \cos \theta$, expliquez comment on peut obtenir les orbitales ϕ_{p_x} , ϕ_{p_y} , ϕ_{p_z} . Tracez les et justifiez leur notation.

Chapitre 8

Sujets 2019-2020

Partiel de Physique Quantique

Vendredi 8 novembre 2019

Durée : 2 heures 30 minutes

Les calculatrices et documents ne sont pas autorisés

1. Petit exercice facile sur les postulats

On considère un système quantique décrit par un espace des états à deux dimensions. On considère deux observables du système : son Hamiltonien H et une autre observable A . Les matrices de H et A dans une base orthonormée $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ s'écrivent :

$$H = E_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad A = a \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

où E_0 et a sont des paramètres réels positifs.

1. Vérifier que A et H sont bien des opérateurs hermitiques.
2. Trouver les valeurs propres et les vecteurs propres de H et A .
3. Quelles sont les valeurs possibles pour une mesure de H ? de A ?
4. On suppose qu'à $t = 0$ le système est dans l'état

$$|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle)$$

Si l'on effectue une mesure de A à $t = 0$ quel résultat peut-on obtenir ? Quel est l'état $|\psi_1\rangle$ du système juste après la mesure ?

5. Si l'on mesure maintenant H (à partir de $|\psi_1\rangle$) quelles sont les probabilités d'obtenir la valeur E_0 ? $-E_0$?
6. Supposons que l'on obtienne E_0 , quel est l'état $|\psi_2\rangle$ du système après la mesure ?
7. Si l'on refait maintenant une mesure de A (à partir de $|\psi_2\rangle$), quelles probabilités a-t-on maintenant de mesurer a et $-a$?

Conclure sur l'effet sur le système produit par la mesure de H , étant donné la certitude initiale que l'on avait sur le résultat d'une mesure de A .

8. A et H commutent-ils ? Donner une réponse par le calcul et une réponse plus physique.

2. Formalisme de Dirac

On considère un opérateur hermitique \hat{A} , par exemple le hamiltonien d'un système physique.

1. On note $|n\rangle$ un état propre de \hat{A} associé à la valeur propre λ_n . Ecrire la relation correspondante. Montrer que les valeurs propres λ_n sont réelles.
2. Calculer la valeur moyenne de A et l'écart quadratique ΔA lorsque le système est dans l'état $|n\rangle$
3. On suppose que les états propres forment une base orthonormée discrète et on définit l'opérateur $U(m, n)$ suivant : $U(m, n) = |m\rangle\langle n|$. Exprimer le conjugué hermitique de $U(m, n)$.
4. Démontrer la relation suivante : $U(m, n)U^\dagger(p, q) = \delta_{nq}U(m, p)$
5. Soit un opérateur \hat{B} quelconque. On note B_{mn} les éléments de matrice de l'opérateur B dans la base des $|n\rangle$. Démontrer la relation : $B = \sum_{m,n} B_{mn}U(m, n)$

3. Particule diffusée par un puits

On considère un problème 1D, où une particule ponctuelle de masse m, d'énergie E (positive) se déplace de $x = -\infty$ et se dirige vers les x croissants (vers la droite) dans un potentiel $V(x)$ donné par :

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 & |x| > a \\ V(x) &= -V_0 & -a \leq x \leq a \end{aligned} \quad (8.1)$$

où $V_0 > 0$.

On suppose que la fonction d'onde a la forme suivante

$$\begin{aligned} \phi(x) &= e^{ikx} + Ae^{-ikx} & x < -a \\ \phi(x) &= Be^{iqx} + Ce^{-iqx} & -a < x < a \\ \phi(x) &= De^{ikx} & x > a \end{aligned}$$

1. Justifier cette forme de $\phi(x)$ en discutant les solutions de l'équation de Schrodinger dans chacune des régions. Donner les expressions de k et q en fonction de E , V_0 , m et une constante de la physique.
2. Expliquer la signification physique des quantités $R = |A|^2$ et $T = |D|^2$.
3. Ecrire les relations de passage nécessaires en $x = a$. En déduire les expressions de B/D et C/D en termes de k , q et a .

On pose $D = \frac{4kq}{\Delta} e^{-2i(k-q)a}$ où Δ est une fonction de k , q et a que l'on déterminera ultérieurement.

4. En utilisant des résultats de Q3, exprimer les coefficients B et C en termes de Δ , k , q et a

5. Donner les relations de passage en $x = -a$. En y éliminant les termes en A , en déduire une relation entre B et C . Montrer, en utilisant les relations pour B et C trouvées précédemment, que

$$\Delta = (k + q)^2 - (k - q)^2 e^{4iqa}$$

6. A partir des relations de passage en $x = -a$, déduire l'expression de A en fonction de B et C . En déduire A en termes de Δ , k , q et a .

On considère à présent les cas particuliers où q satisfait la condition $q = n\pi/2a$ où n est un entier positif.

7. Donner les expressions simplifiées de Δ et D pour ces cas (on utilisera le résultat de la question 5). Calculer $T = |D|^2$ pour ces cas. Qu'est-ce que l'on peut en déduire ? *Nb. Ce phénomène s'appelle l'effet Ramsauer, observé pour un faisceau d'électrons traversant des gaz rares, pour certaines énergies incidentes.*
8. Montrer, toujours pour les cas particuliers ci-dessus, que $A = 0$. Commenter vos résultats.

Examen de Physique Quantique

Jeudi 9 janvier 2020

Durée : 2 heures 30

Les documents ne sont pas autorisés

1. Effet Zeeman

On considère un électron de moment cinétique orbital \hat{L} fixe $\ell = 1$ (orbitale p). En l'absence de champ magnétique extérieur, l'hamiltonien sera noté \hat{H}_0 , et on supposera que les états propres ont tous la même énergie, E_p , dans ce cas.

Dans cet exercice nous allons calculer les énergies propres lorsque l'électron est soumis à un champ magnétique \vec{B} . L'hamiltonien s'écrit alors sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \vec{\mu} \cdot \vec{B},$$

où $\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$, où γ est le rapport gyromagnétique de l'électron, on rappelle qu'il est négatif.

A. Questions préliminaires

On travaille dans la base $\{|\ell, m\rangle\}$ des états propres communs aux observables \hat{L}^2 et \hat{L}_z .

1. Rappeler quelle est l'action de l'opérateur \hat{L}_z sur les vecteurs de base $|\ell, m\rangle$.
2. Quelles sont les valeurs possibles de m pour $\ell = 1$?
3. Expliquer succinctement l'origine physique du terme $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ dans l'expression de \hat{H} .
4. Donner la représentation matricielle de \hat{H}_0 dans la base $\{|\ell, m\rangle\}$.
5. On rappelle la relation :

$$\hat{L}_{\pm} |\ell, m\rangle = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m \pm 1)} \hbar |\ell, m \pm 1\rangle$$

où $\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$.

Exprimer \hat{L}_+ et \hat{L}_- dans la base $\{|\ell, m\rangle\}$ en suivant l'ordre des m croissants.

6. En déduire la représentation matricielle de \hat{L}_x dans la base $\{|\ell, m\rangle\}$.
7. Quelle est la représentation matricielle de \hat{L}_z dans la base $\{|\ell, m\rangle\}$?

B. Champ magnétique parallèle à l'axe z : $\vec{B} = B_0 \vec{u}_z$

8. Donner l'expression de l'hamiltonien (que l'on désignera par \hat{H}_1) en présence du champ magnétique.
9. Quelles sont les énergies propres de \hat{H}_1 ?
Les tracer en fonction de B_0 .

C. Champ magnétique parallèle à l'axe x : $\vec{B} = B_0 \vec{u}_x$

10. Ecrire l'hamiltonien (que l'on désignera par \hat{H}_2).
11. Montrer que les énergies propres (on ne demande pas les vecteurs propres) sont identiques à celles trouvées pour \hat{H}_1 .
Est-ce normal ?

D. Transitions entre états et raies spectrales

Le cas que nous avons étudié ci-dessus est celui d'un électron dans l'état $n = 2$ et $l = 1$ de l'atome d'hydrogène. Ce sont les orbitales $2p$ dans la notation usuelle. Rappelons que les niveaux d'énergie de l'atome sont donnés par $E_n = -13,6/n^2$ eV, de sorte que l'énergie de ces orbitales est égale à E_2 en l'absence du champ magnétique.

L'état fondamental correspond à $n = 1$. C'est l'orbitale $1s$ dans la notation usuelle.

L'électron peut effectuer une transition de chacune des orbitales $2p$ vers l'orbitale $1s$, en émettant un photon.

12. Montrer qu'on ne devrait observer qu'une seule fréquence de photons $f = f_0$ en l'absence de champ magnétique.

Donner son expression.

En déduire la longueur d'onde λ_0 de cette raie spectrale. On rappelle que pour un photon $E = hc/\lambda$ et $\lambda = c/f$. Faire l'application numérique.

On donne $h = 6.62 \times 10^{-34}$ Js, $c = 3 \times 10^8$ m/s.

13. On admet le résultat principal des parties B et C : le niveau $2p$ se scinde en trois niveaux d'énergie différents lorsque l'atome est soumis à un champ magnétique.

Représenter les niveaux d'énergie des orbitales $2p$ et $1s$ avec et sans champ magnétique, et montrer qu'on doit s'attendre à observer plusieurs raies spectrales au lieu d'une seule, suite à la levée de dégénérescence. C'est l'effet Zeeman (prix Nobel 1902).

14. Calculer la différence d'énergie de photon $\delta E = E_{max} - E_{min}$. On note $b = \hbar|\gamma|B_0$.

Montrer à l'aide d'un développement limité pour $b \ll E_2 - E_1$, que $\delta\lambda/\lambda^2 = KB_0$ où K est une constante que vous préciserez.

15. En 1908, l'astronome G.Hale a mis en évidence des champs magnétiques associés aux taches solaires en utilisant l'effet Zeeman. L'exemple suivant sert à illustrer sa démarche.

Considérons la raie spectrale dont la longueur d'onde est λ_0 en l'absence de champ magnétique. En présence d'un champ magnétique B_0 la raie

se scinde, on observe que $\delta\lambda = 0,003 \text{ nm}$. Obtenir une estimation du champ magnétique B_0 en Tesla, en utilisant la formule établie dans la question précédente. A titre de comparaison, le champ terrestre est de l'ordre de $50 \mu\text{T}$.

On donne $\gamma = -8,8 \cdot 10^{10} \text{ C.kg}^{-1}$

2. Oscillateur harmonique

On considère une particule de masse m plongée dans un potentiel harmonique à une dimension et on rappelle que le terme d'énergie potentielle s'écrit $\hat{V} = \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$

1. Rappeler l'expression complète de l'Hamiltonien et écrire l'équation de Schrödinger stationnaire correspondant au mouvement de la particule.
2. Montrer que $\Psi_0(x) = K e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$ est solution de l'équation de Schrödinger et calculer l'énergie propre correspondante.
3. Calculer la valeur de K pour que la fonction soit normée.
On rappelle que $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$
4. A quel état correspond Ψ_0 ? Donner la liste de tous les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique à une dimension. On notera $|n\rangle$ l'état correspondant à l'énergie E_n et $\Psi_n(x)$ la fonction d'onde correspondante.
5. Montrer que $\Psi_1(x) = K \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} x e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$ est bien la fonction propre qui correspond au premier état excité.
6. En dérivant par rapport au temps la valeur moyenne d'une observable \hat{A} quelconque, retrouvez le théorème d'Ehrenfest qui donne $\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt} = \langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle$. On traitera le cas particulier où \hat{A} ne dépend pas explicitement du temps.
7. Appliquez ce théorème au cas de l'oscillateur harmonique ci-dessus pour en déduire les équations différentielles vérifiées par $\langle\hat{x}\rangle$ et $\langle\hat{p}\rangle$.
8. Que vous évoquent ces équations ? Montrer que la donnée de $\langle\hat{x}(t=0)\rangle$ et $\langle\hat{p}(t=0)\rangle$ permet de les calculer pour tout t .
9. On suppose qu'à $t=0$ la particule est dans l'état $\Psi(x, t=0) = \frac{1}{\sqrt{5}}(2\Psi_0(x) + \Psi_1(x))$ Donner l'état de la particule à un instant t quelconque.
10. Calculer la densité de probabilité de présence $\rho(x, t)$.
11. A l'instant initial, est-il plus probable d'observer la particule dans la région $x < 0$ ou dans la région $x > 0$?
Y a-t-il des instants où la situation est inversée ?
Y a-t-il des instants où il est aussi probable d'observer la particule dans la région $x < 0$ que dans la région $x > 0$?
12. Indiquer qualitativement le comportement temporel des probabilités d'observer la particule dans la région $x < 0$ et dans la région $x > 0$.
13. Plus quantitativement, calculez les valeurs moyennes de x et p dans l'état Ψ à $t=0$, en déduire leur valeur moyenne à un instant t quelconque. Est ce cohérent avec les réponses aux questions précédentes ?
On rappelle $\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^{3/2}}$

Examen de Physique Quantique

Lundi 22 juin - 2ème session

Durée : 2 heures

Les documents ne sont pas autorisés

1. Un peu de mécanique ondulatoire

Une fonction d'onde à une dimension est donnée, au temps $t=0$, par l'expression $\Psi(x) = K e^{-\alpha x^2}$.

1. Quelle est la dimension de K ? Celle de α ?
2. Calculer K pour que Ψ soit normée. Justifier physiquement cette normalisation.
3. Tracer $|\Psi(x)|^2$. Que représente cette grandeur ?
4. Calculer la valeur moyenne de x et la valeur moyenne de x^2 . En déduire Δx . Donner l'interprétation physique de ces grandeurs.

On rappelle : $I_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ et $I_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$

2. Spin 1 dans un champ magnétique

On considère un système magnétique correspondant à un moment cinétique de spin \vec{S} (dont on donne que $S=1$). Le moment magnétique associé est $\vec{\mu} = \gamma \vec{S}$ où γ représente le facteur gyromagnétique du système. La base orthonormée de l'espace des états du système est constituée par trois états propres de \hat{S}_z de valeurs propres respectives $\hbar, 0, -\hbar$. On rappelle l'action des opérateurs \hat{S}_{\pm} :

$$\hat{S}_{\pm}|S, m\rangle = K\sqrt{S(S+1) - m(m\pm 1)} |S, m\pm 1\rangle$$

1. Rappeler la définition des opérateurs \hat{S}_+ et \hat{S}_- en fonction de \hat{S}_x et \hat{S}_y .
2. Donner la valeur et la dimension de K .
3. Rappeler l'action des opérateurs \hat{S}_z , \hat{S}_+ et \hat{S}_- sur les états de la base.
4. En déduire les matrices 3×3 représentant chacun des opérateurs \hat{S}_z , \hat{S}_+ et \hat{S}_- . On veillera à respecter l'ordre des vecteurs de la base $|-1\rangle, |0\rangle, |1\rangle$.

On applique au système précédent un champ magnétique uniforme stationnaire $\vec{B} = B_0 \vec{u}_y$ où B_0 est une constante.

5. Exprimer l'hamiltonien du système $\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ en termes d'opérateurs de spin. En déduire la matrice associée à l'hamiltonien.
6. Quels sont les états stationnaires du système et leur énergie (vecteurs et valeurs propres) ?
7. A l'instant $t = 0$, le système est dans l'état :

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle) \quad (8.2)$$

Quel est l'état du système $|\psi(t)\rangle$ à l'instant t ?

8. A l'instant t , on mesure S_z . Quelles sont les probabilités des différents résultats possibles ?

3. Manipulation de qubits

Un qubit (quantum bit) est la superposition linéaire de deux états $|0\rangle$ et $|1\rangle$ qui sont les états propres d'un Hamiltonien \hat{H} associés aux valeurs propres E_0 et E_1 respectivement. On supposera que ces états forment une base orthonormée de l'espace des états.

1. Ecrire la matrice associée à \hat{H} , dans la base $|0\rangle$ et $|1\rangle$.
On considère les deux qubits suivants : $|q_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)$ et $|q_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle)$
2. Ces qubits sont-ils normés ?
3. On considère l'opérateur projecteur sur l'état $|1\rangle$: $\hat{P}_1 = |1\rangle\langle 1|$
 - a. Ecrire l'action de cet opérateur sur les 2 vecteurs de base. En déduire la matrice correspondant à cet opérateur, dans cette base. Cet opérateur est-il hermitique ?
 - b. Quels sont les valeurs propres et vecteurs propres de \hat{P}_1 ?
 - c. Les opérateurs \hat{P}_1 et \hat{H} commutent-ils ?
 - d. $|q_0\rangle$ et $|q_1\rangle$ sont-ils états propres de \hat{H} ? Justifier votre réponse.
4. On suppose que le système est dans l'état $|q_0\rangle$ à $t=0$. On mesure l'énergie E du système à $t=0$. Quelles valeurs de E peut-on obtenir et avec quelles probabilités ? Calculer la valeur moyenne de l'énergie ainsi que ΔE .
5. Donner l'état du système après la mesure en fonction du résultat trouvé pour E . Ecrire ces états à $t=0$ puis pour $t>0$. Calculer ΔE dans chacun des cas à t quelconque. Justifier la réponse.
6. On réalise une opération sur les états de base $|0\rangle$ et $|1\rangle$ qui à l'état de base $|0\rangle$ associe le qubit $|q_0\rangle$ et à l'état de base $|1\rangle$ associe le qubit $|q_1\rangle$. Cette opération logique est dite porte de Hadamard et sera notée \hat{P}_H . On peut préciser $\hat{P}_H|0\rangle = |q_0\rangle$ et $\hat{P}_H|1\rangle = |q_1\rangle$.
 - a. Ecrire la matrice représentant \hat{P}_H dans la base $|0\rangle$ et $|1\rangle$. Est-elle hermitique ? Donner ses valeurs propres et ses vecteurs propres.
 - b. Les opérateurs \hat{P}_H et \hat{H} commutent-ils ? On suppose que le système est dans l'état $|0\rangle$ à $t=0$.
 - c. Calculer $\langle \hat{H} \rangle$ et $\langle \hat{P}_H \rangle$ à $t=0$.
 - d. Faire de même pour $t>0$.
7. On suppose cette fois que le système est dans l'état $|q_0\rangle$ à $t=0$, calculer son état à t quelconque, en déduire $\langle \hat{H} \rangle$ et $\langle \hat{P}_H \rangle$.