

PHYS-F203 - Introduction à la Mécanique Quantique

Basé sur les notes de Prof. Massar Serge

Année académique 2021-2022



Auteurs

Moeil Juian
Defossez Anais
Abdul Sater Sami

Avant-propos

*Ce document a été initialement conçu par Juian Moeil pour contenir les notes de cours de Pr. Serge Massar, pour le cours **PHYS-F203** dispensé à l'ULB durant l'année académique 2020-2021. Sami et Anais ont rejoint l'aventure durant l'été 2021 pour le mettre à jour : approfondir le contenu et y faire contenir des réflexions et interprétations qui ne viennent pas explicitement des notes manuscrites.*

*Certaines parties du chapitre 2 sont inspirées de **PHYS-H200**, Physique Quantique et Statistique, dispensé par Pr. Jean-Marc Sparenberg.*

Ces notes sont donc l'oeuvre de compréhension et d'interprétation d'étudiants, qui n'ont aucunement la prétention de ne pas commettre d'erreur : d'orthographe, de grammaire, voire pire, physique. N'hésitez donc pas à contacter Juian, Anais, ou Sami, pour toute remarque (adresse e-mail cliquable en page de garde).

Le document est structuré comme suit : la partie 1 présente les fondements et le formalisme de la Mécanique Quantique. En commençant par le principe d'incertitude d'Heisenberg (chapitre 1) et l'observation de la dualité onde-particule (chapitre 2). Ce dernier chapitre aboutit sur l'équation de Schrödinger (chapitre 3). Ensuite, il est question d'aborder le formalisme et les postulats de la Mécanique Quantique.

La partie 2 concernerait les applications de la Mécanique quantique, et contient, dans la numérotation de S. Massar, les chapitres 5 à 8 compris.

Les chapitres 1 à 3 ont été revus en profondeur. Le chapitre 4 est en cours de (profonde) révision, et les chapitres au-delà contiennent une retranscription des notes manuscrites de S. Massar et nécessitent révision (et approfondissement).

Le symbole \doteq est employé pour dire "par définition". Les vecteurs \boldsymbol{x} sont indiqués en gras.

Table des matières

I	Fondements et formalisme de la Mécanique Quantique	9
1	Principe d'incertitude d'Heisenberg	11
1.1	La relation d'Incertainitude	11
1.1.1	Origine de l'incertitude sur x et sur p	11
1.2	Applications du Principe d'Incertainitude	12
1.2.1	Application à l'atome d'Hydrogène	12
1.2.2	Application à l'Oscillateur Harmonique (Quantique)	13
1.2.3	Principe d'incertitude dans le cas relativiste	14
1.2.4	La Masse de Planck	15
1.2.5	Application à la Masse des étoiles	16
1.2.6	La Masse de Chandrasekhar	17
2	Principes fondamentaux de la physique quantique	19
2.1	Dualité onde-corpuscule de la lumière	19
2.1.1	Observation de la dualité onde-particule de la lumière	20
2.2	Dualité onde-corpuscule de la matière	20
2.2.1	Hypothèse de de Broglie	20
2.2.2	Vers l'équation de Schrödinger	21
3	L'équation de Schrödinger	23
3.1	Étude mathématique	23
3.1.1	Propriétés	23
3.1.2	Description quantique d'une particule libre	24
3.1.3	Paquet d'ondes à une dimension	24
3.1.4	Propagation (étalement) d'un paquet d'onde gaussien	25
3.2	Interprétation probabiliste de la mécanique quantique	26
3.3	Equation de Schrödinger en potentiel stationnaire	27
3.3.1	Résolution de la partie temporelle de l'équation de Schrödinger en potentiel stationnaire	27
3.3.2	Résolution de la partie spatiale de l'équation de Schrödinger en potentiel stationnaire	27
3.4	Equation de Schrödinger en potentiel carré	28
3.4.1	Définition d'un potentiel carré	28
3.4.2	Puits de potentiel infini	28
3.4.3	Puits de potentiel fini	30
3.4.4	Marche de potentiel	31
3.5	Approximation semi-classique (WKB)	35
3.5.1	Résolution de l'équation de Schrödinger	35
3.5.2	Interprétation de la solution	35
3.5.3	Application de l'approximation WKB en physique nucléaire	37
4	Formalisme de la Mécanique Quantique	39
4.1	Expérience de Stern-Gerlach	39
4.2	Espace mathématique des fonctions d'onde	41
4.2.1	Structure de \mathcal{F}	41
4.2.2	Opérateurs linéaires pour \mathcal{F}	41
4.2.3	Bases orthonormées discrètes dans \mathcal{F}	42
4.2.4	Généralisation de la notion de base	42
4.3	Formalisme de Dirac	44
4.3.1	Espace des états	44
4.3.2	Correspondance entre ket et bra, et produit scalaire hermitien	44

4.3.3	Application du formalisme de Dirac à quelques états quantiques	45
4.4	Opérateurs linéaires	46
4.4.1	Opérateurs d'opérateurs	46
4.4.2	Ecriture "ket-bra" d'un opérateur	46
4.4.3	Action d'un opérateur linéaire sur le dual/un bra	47
4.5	Opérateur adjoint A^\dagger	47
4.5.1	Propriétés intéressantes	47
4.5.2	Exemples d'opérateurs	48
4.6	Opérateur Hermitien et observable	48
4.6.1	Equation aux vecteurs propres	48
4.6.2	Exemples d'opérateurs	49
5	Postulats de la Mécanique Quantique	51
5.1	Énoncé des postulats	51
5.1.1	Valeur moyenne d'une observable \hat{A}	52
5.1.2	Ecart quadratique moyen	52
5.1.3	Evolution des systèmes dans le temps	53
5.1.4	Réduction du paquet d'onde	53
5.1.5	Hamiltonien indépendant du temps	54
5.1.6	Opérateurs unitaires	54
5.2	Fonction d'Opérateurs/de matrices	56
II	Applications de la Mécanique quantique	57
6	Applications des postulats de la Mécanique Quantique	59
6.1	Interféromètre de Mech-Zehnder	59
6.1.1	Brève description des détecteurs	59
6.1.2	Lumière classique	60
6.1.3	Lumière quantique	61
6.2	Oscillations de neutrinos	61
6.3	Résonance quantique	63
6.4	Spin $\frac{1}{2}$	65
6.4.1	Groupe de rotations	66
6.4.2	Quantification du moment angulaire	67
7	Représentations de la position et de l'impulsion en Mécanique Quantique	69
7.1	Espace vectoriel des opérateurs X et P	69
7.1.1	Normalisation	69
7.1.2	Relation de complétude	69
7.1.3	Composante d'un ket	70
7.1.4	Produit scalaire de deux vecteurs	70
7.2	Opérateurs X et P	70
7.3	Opérateur translation	71
7.3.1	Propriétés générales du commutateur	71
7.4	Valeurs propres et vecteurs propres de Q	72
7.4.1	Spectre de Q	72
7.4.2	Invariance par translation	73
7.5	Relations d'incertitudes	73
8	Oscillateur Harmonique Quantique	75
8.1	De l'importance de l'Oscillateur Harmonique	75
8.2	L'Oscillateur Harmonique en Mécanique Quantique	75
8.2.1	Valeurs propres de l'Hamiltonien	76
8.2.2	Analyse des valeurs et vecteurs propres de N	76
8.2.3	Evolution temporelle	78
8.2.4	Fonctions d'ondes de l'oscillateur harmonique	78
8.2.5	Résolution de l'équation aux valeurs propres par la méthode polynômiale	78

A	Appendice A	81
A.1	Résultats élémentaires d'Algèbre Linéaire	81
A.2	Approximation BKW	82
A.3	Opérateur parité	82
A.4	Changement de base dans le formalisme de Dirac	82
A.4.1	Changement de base d'un ket et d'un bra	82
A.4.2	Changement de base d'un opérateur	83
A.5	Projecteurs	83
B	Notions mathématiques	85
B.1	Série de Fourier	85
B.2	Transformées de Fourier	85
B.3	Distribution	86
B.3.1	Espace de fonctions test	86
B.3.2	Opérations sur les distributions	86
B.3.3	Distributions tempérées	86
B.3.4	Delta de Dirac	86
B.3.5	Transformée de Fourier d'une fonction périodique	87

Première partie

Fondements et formalisme de la Mécanique Quantique

Chapitre 1

Principe d'incertitude d'Heisenberg

1.1 La relation d'Incrtitude

Pour commencer ce cours, il est important de souligner le fait qu'en Mécanique Quantique (MQ), l'on ne peut plus considérer le résultat d'une mesure comme en mécanique classique. Une manière de représenter cela est d'introduire le principe d'incertitude de Heisenberg. Concrètement, ce principe nous dit que : empiriquement, il est impossible de déterminer simultanément par une mesure la position x et l'impulsion p d'une particule au delà d'une certaine précision limitée par :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{I.1})$$

où

- Δx et Δp sont les **écart-types** de la mesure des grandeurs liées, x et p
- $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ avec $h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s où h est la constante de Planck.

Cette inéquation représente ce qu'on appelle la relation d'incertitude ou encore la relation d'Heisenberg. Nous avons donc que pour tout état quantique, x et p sont incertains : leurs incertitude obéissent à la relation [I.1](#).

Remarque : les états quantiques

Qu'entend-on par **état quantique** ? De manière plus générale, on peut définir un état, en physique, par l'ensemble des aspects qui caractérisent un système, de sorte à ce que l'on puisse prévoir les résultats d'une expérience, d'une mesure sur ce système.

En mécanique quantique, la notion d'état reste présente : on parle alors d'**état quantique**. Cependant, cette notion s'élargit dans un monde **probabiliste**. On va donc attribuer à tout état quantique d'un corpuscule une fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$, de sorte que son module au carré sera interprété comme une densité de probabilité de présence à un endroit \vec{r} à un instant t . Nous reviendrons sur les détails plus tard.

Notons également la différence entre un état dans la physique classique et dans la physique quantique. L'état dans la physique classique permet de déterminer un résultat d'une mesure de manière absolue, tandis que celui dans la physique quantique permet seulement de prévoir des probabilités aux résultats d'une mesure.

1.1.1 Origine de l'incertitude sur x et sur p

L'incertitude sur l'impulsion et sur la position peut trouver ses intuitions physiques des raisonnements suivants :

1. Cela est lié au caractère **probabiliste** de la Mécanique Quantique : chaque résultat d'une mesure est aléatoire. Cela fera l'objet de la discussion d'un postulat très important en MQ.
2. Cela est également lié à la longueur d'onde de de Broglie. En effet, la relation qui fait intervenir cette longueur d'onde est un résultat en conséquence du fait que l'on associe une longueur d'onde à une

particule ; c'est ce qu'on appelle la *dualité onde-corpuscule*.

On note cette relation par :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{I.2})$$

On peut donc facilement voir que la longueur d'onde correspondant à une particule de masse m et de vitesse v est d'autant plus grande que m et v sont petits. Ainsi, on peut considérer l'existence d'une limite pour la masse et pour la vitesse à partir de laquelle la longueur d'onde associée devient négligeable, c'est-à-dire une limite à partir de laquelle nous nous retrouvons en physique classique. Autrement dit, les propriétés ondulatoires de la matière est impossible à mettre en évidence dans le domaine macroscopique.

Remarque : relations de De Broglie

- $E = h\nu$ (Energie d'un photon)
- $\lambda = \frac{h}{p}$ (Longueur d'onde de de Broglie)

Ces deux relations restent valables dans le cas relativiste.

Rappelons rapidement l'expression de l'énergie d'une particule, de masse au repos m_0 , d'impulsion p , dans le cas relativiste : $E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}$

1.2 Applications du Principe d'Incertainitude

Nous allons voir ici quelques différentes applications du principe que nous venons de voir.

Notons également que ce qui importe ici sera de déterminer des ordres de grandeurs plutôt que des valeurs précises. Nous pouvons dès lors ne pas prêter attention au facteur $\frac{1}{2}$ qui apparaît dans la relation d'Heisenberg [I.1](#).

1.2.1 Application à l'atome d'Hydrogène

Le but ici est de comprendre la stabilité des atomes et de retrouver l'ordre de grandeur de l'énergie de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental.

En effet, l'énergie mécanique totale d'un atome d'hydrogène peut s'écrire comme la somme de son énergie cinétique (mouvement de l'électron) et de son énergie potentiel (coulombien) :

$$\begin{aligned} E &= \frac{p^2}{2m} + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ &= \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ \implies E &= \frac{p^2}{2m} - \frac{\mathcal{E}^2}{r} \end{aligned} \quad (\text{I.3})$$

où $\mathcal{E}^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$.

Or, on peut considérer que l'électron de l'atome est confiné dans une zone de rayon r du à l'attraction coulombienne. Dès lors, en utilisant la relation d'Heisenberg [I.1](#), nous avons que $\Delta p \approx \frac{\hbar}{r}$. Ainsi :

$$E \approx \frac{\hbar^2}{2mr^2} - \frac{\mathcal{E}^2}{r} \quad (\text{I.4})$$

A présent, déterminons les valeurs de r pour lesquelles l'énergie est minimale. Pour ce faire, calculons les racines de la dérivée de l'énergie :

$$\begin{aligned}\frac{dE}{dr} &= \frac{d}{dr} \left(\frac{\hbar^2}{2mr^2} - \frac{\mathcal{E}^2}{r} \right) \\ &= -\frac{2\hbar^2}{2mr^3} + \frac{\mathcal{E}^2}{r^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \left(\mathcal{E}^2 - \frac{\hbar^2}{mr} \right) = 0 \\ \iff r &= \frac{\hbar^2}{m\mathcal{E}^2}\end{aligned}\tag{I.5}$$

Nous avons donc trouvé un rayon r pour lequel l'énergie de l'atome d'Hydrogène est minimale, et cette énergie minimale vaut alors, en combinant I.5 et I.4 :

$$E_{min} = -\frac{m\mathcal{E}^4}{2\hbar^2}\tag{I.6}$$

En fait, le rayon r donné par la relation I.5 et l'énergie minimale qui lui est associée en I.6 correspondent respectivement au rayon du modèle de Bohr a_0 (où $a_0 = \frac{\hbar^2}{m\mathcal{E}^2} \equiv$ la distance séparant, dans l'atome d'hydrogène, le proton de l'électron) et à l'énergie de Rydberg R_y (où $R_y = \frac{m\mathcal{E}^4}{2\hbar^2} \equiv$ l'énergie de liaison de l'atome d'Hydrogène).

Plus particulièrement, il est possible de trouver l'énergie des états liés, qui est en fait un multiple de l'énergie de Rydberg :

$$E_n = -R_y \frac{1}{n^2}\tag{I.7}$$

où $n = 1, 2, 3, \dots$

Remarque : les états liés

Nous pouvons brièvement définir un état lié comme un état étant piégé entre le minimum et le maximum d'un potentiel, mais nous verrons cela plus tard dans les problèmes à une dimension.

1.2.2 Application à l'Oscillateur Harmonique (Quantique)

Rappelons avant tout qu'en général, on définit un **oscillateur** comme un système qui évolue périodiquement dans le temps, et l'on dit qu'il est en plus harmonique lorsque cette évolution est une fonction sinusoïdale¹. Nous allons à nouveau faire appel au principe d'incertitude afin de déterminer l'énergie de l'oscillateur harmonique.

Remarque : l'importance de l'oscillateur harmonique quantique

Il est important de savoir que l'oscillateur harmonique joue un rôle fondamentale en physique ; il est à la base d'un très grand nombre d'applications et de théorie. Gardez cela bien en tête car nous y reviendrons plus tard dans le cours, et vous le rencontrerez certainement plusieurs fois dans le reste de votre parcours en physique !

Un petit exemple d'application parmi tant d'autres en MQ serait d'utiliser l'oscillateur harmonique pour décrire le mouvement oscillatoire d'une particule autour de sa position d'équilibre. Nous allons alors procéder comme précédemment ; écrivons l'énergie mécanique totale, de manière classique, de l'oscillateur harmonique :

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}\tag{I.8}$$

1. de fréquence et d'amplitude constantes.

Posons $w = \sqrt{k/m}$, la fréquence angulaire.

Notons $\Delta x \equiv$ l'étendue de l'oscillateur harmonique dans son état fondamental.

Utilisant la relation d'Heisenberg, on trouve dès lors que l'impulsion est donnée par $\Delta p \approx \hbar/\Delta x$

En partant de ces hypothèses, on trouve que l'énergie de l'état fondamental est donnée par :

$$E(\Delta x) = \frac{\hbar^2}{2m\Delta x^2} + \frac{1}{2}k\Delta x^2 \quad (\text{I.9})$$

Ensuite, nous pouvons trouver, en déterminant les racines de la dérivée de cette dernière équation, que l'énergie est minimale en

$$\Delta x \approx \frac{\hbar^{1/2}}{(mk)^{1/4}}.$$

En réinjectant l'expression de l'étendue Δx pour laquelle l'énergie est minimale, dans l'expression de l'énergie de l'oscillateur même, on trouve ainsi l'énergie minimale :

$$\begin{aligned} E_{\min} &\approx \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \\ &\approx \hbar \omega \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

De cette expression, nous pouvons en tirer une conclusion très importante qui est que l'énergie à l'état fondamental de l'oscillateur harmonique est non nul, contrairement aux résultats prédits par la physique classique.

Lorsque nous aurons les outils nécessaires pour aborder l'oscillateur harmonique quantique (OHQ) en détail, nous verrons que les valeurs que peuvent prendre l'énergie de l'OHQ sont quantifiées et vérifient la relation suivante :

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) ; n \in \mathbb{N} \quad (\text{I.11})$$

De cette expression I.11, nous observons que :

- D'une part, le spectre des énergies est discrets ; ainsi une certaine quantité d'énergie définie doit être fournie au système afin de passer d'un état n à un état supérieur (et à l'inverse, le système doit "perdre" une certaine quantité d'énergie pour passer à un état inférieur) ;
- D'autre part, l'énergie fondamentale, pour $n = 0$, vaut

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

On l'appelle également **Energie de point zéro** (venant de l'anglais, "*zero point energy*", et est bien non nulle.

L'expression que l'on a obtenu en utilisant le principe d'incertitude concorde donc bien, en terme d'ordre de grandeur (puisque l'on avait la même expression à un facteur $\frac{1}{2}$ près seulement).

1.2.3 Principe d'incertitude dans le cas relativiste

Il se trouve que la relation d'Heisenberg est encore valable dans un cadre relativiste ; or nous savons que dans ce cadre, l'impulsion d'une particule libre relativiste est exprimée dans la relation :

$$E^2 = m^2 c^4 + p^2 c^2 \quad (\text{I.12})$$

Supposons en plus que l'on "confiner" un électron dans une boîte de taille $\approx \frac{\hbar}{mc}$, de sorte que l'incertitude sur sa position $\Delta x \approx \frac{\hbar}{mc}$; autrement dit, cela revient à vouloir déterminer la position de l'électron de manière très précise (en considérant que $\frac{\hbar}{mc}$ est très petit).

Ainsi, le principe d'Heisenberg contraint l'incertitude de l'impulsion à être plus grande ou égale à environ mc ; $\Delta p \geq mc$.

En effet, nous pouvons alors remarquer que :

- Cela autorise la particule à être relativiste
- En utilisant l'équation I.12, l'incertitude sur l'énergie vérifie alors la relation $\Delta E \geq mc^2$. Dans le cas où elle excède mc^2 , il y a suffisamment d'énergie que pour donner naissance à une paire : l'électron avec son positron associé. C'est ainsi que la notion de "une particule" perd son sens dans la mécanique quantique relativiste. On ne peut pas parler d'"une particule" car l'incertitude d'Heisenberg fait qu'il peut y avoir une paire créée à tout moment (car l'énergie est incertaine au point de créer une particule identique).

Fixons à présent $\Delta p = mc$, de sorte que, par la relation d'Heisenberg, on a que $\Delta x \geq \frac{\hbar}{2mc}$. Alors une grandeur qui caractérise cette limitation à la mesure de la position d'une particule, lorsque l'on combine mécanique quantique à la relativité restreinte, est ce qu'on appelle la longueur d'onde de Compton λ_C . Cette longueur se définit comme :

$$\lambda_C = \frac{h}{mc} \quad (\text{I.13})$$

Ainsi, cela signifie qu'en terme d'ordre de grandeur, l'incertitude de la position est minorée par longueur de Compton λ_C .

1.2.4 La Masse de Planck

Considérons une particule de masse M confinée dans une boule de rayon R . Nous avons alors 2 longueurs qui caractérisent la particule :

1. **Première longueur caractéristique** : La longueur de Compton : $\lambda_C = \frac{\hbar}{Mc}$.
2. **Seconde longueur caractéristique**. Le rayon de Schwarzschild : $R_s = \frac{2GM}{c^2}$
Ce rayon caractérise le fait que, si le rayon d'un objet de masse M est inférieur ou égal à son rayon de Schwarzschild, alors cet objet est en fait un trou noir, dont l'horizon est ce rayon R_s même. Nous avons ici :

- $G \equiv$ la constante universelle de gravitation
- $c \equiv$ la vitesse de la lumière dans le vide, qui représente aussi la vitesse de libération

Autrement dit, R_s caractérise le rayon d'une sphère à partir duquel aucun objet, pas même la lumière, ne peut s'échapper puisqu'il lui faudrait une vitesse plus grande que celle de la lumière c .

Avec ces 2 grandeurs, Planck s'est rendu compte qu'il était possible de faire un jeu d'unités fondamentales (\hbar , c et G) définissant une limitation sur la masse d'une particule ponctuelle. En effet, nous pouvons constater que la masse pour laquelle la longueur d'onde de Compton réduite (c'est-à-dire la longueur d'onde de Compton en utilisant la constante de Planck réduite $\lambda_C = \hbar/(Mc)$) est égale à la moitié du Rayon de Schwarzschild vaut :

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{Mc} &= \frac{GM}{c^2} \\ \iff M &\equiv M_p \text{ (Masse de Planck)} = \sqrt{\frac{\hbar c}{G}} \end{aligned} \quad (\text{I.14})$$

Pour un objet de la dimension d'une particule élémentaire, cette masse représente une masse critique qui permet de classer l'objet de la manière suivante :

- Si $M < M_p$, alors $\lambda_C > R_s$: nous avons une particule élémentaire.
- Si $M > M_p$, alors $\lambda_C < R_s$: c'est un trou noir.
- Si $M \approx M_p$: inconnu - nous ne connaissons pas la nature de l'objet.

Remarque : Notons que nous avons fixé la taille de l'objet avant de comparer sa masse afin de raisonner en terme de **densité** d'énergie. En effet, nous ne pourrions pas conclure que la Terre soit un trou noir, car bien que sa masse soit bien plus importante que la masse de Planck, sa densité d'énergie est faible.

1.2.5 Application à la Masse des étoiles

Considérons N atomes d'hydrogène dans une boule de rayon R , soumis à l'attraction gravitationnelle, et notons les approximations suivantes :

- Ordre de grandeur du volume par atome $\approx \frac{R^3}{N}$;
- On en tire le rayon de confinement de chaque électron et proton : $\Delta x_e = \frac{R}{N^{1/3}} = \Delta x_p$;
- Et enfin, on en déduit, par la relation d'Heisenberg, les incertitudes de leur impulsions : $\Delta p_e = \frac{\hbar N^{1/3}}{R} = \Delta p_p$

De ces relations, écrivons l'énergie totale de la particule E , en exprimant d'une part l'énergie cinétique de ces particules, et d'autre part l'énergie potentielle qui est due au fait que les particules sont soumises à une attraction gravitationnelle :

- Energie cinétique (non-relativiste) : $N \left(m_e c^2 + \frac{\Delta P_e^2}{2m_e} + m_p c^2 + \frac{\Delta P_p^2}{2m_p} \right)$
Nous pouvons négliger le dernier terme de cette expression du fait que l'on peut considérer que $m_p >> m_e$
- Energie potentielle de gravitation : $-G \frac{(Nm_p)^2}{R}$

Dès lors, l'énergie totale sera donnée par :

$$E(R) \approx -G \frac{(Nm_p)^2}{R} + Nm_e c^2 + Nm_p c^2 + \frac{N}{2m_e} \frac{\hbar^2 N^{2/3}}{R^2} \quad (\text{I.15})$$

Nous pouvons à présent déterminer un rayon R pour lequel l'énergie est minimale, en extrémisant cette fonction de l'énergie E dépendant de R :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dR} E(R^*) &= 0 \\ \iff R^* &= \frac{\hbar^2}{G m_p^2 m_e N^{1/3}} \end{aligned} \quad (\text{I.16})$$

On remarque que le rayon R^* diminue lorsque le nombre de particules N augmente.

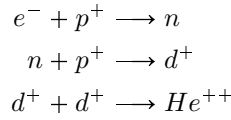
Or nous avons vu dans la section ?? qui traite du principe d'incertitude dans le cadre relativiste, qu'il est possible d'avoir des particules relativistes ($\Delta p = mc$) lorsqu'elles sont confinées dans une région suffisamment petites. Il est alors naturelle de se poser la question ; à partir de combien de particules N est-ce que les électrons deviennent relativistes ? Autrement dit, le rayon étant relié à N , nous allons simplement chercher le nombre N , tel que le rayon R^* nous permet d'obtenir une incertitude de l'impulsion de l'ordre de mc .

En effet nous avons que :

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{l} \Delta p_e = cm_e \\ \Delta p_e = \frac{\hbar N^{1/3}}{R^*} = \frac{N^{2/3} G m_e m_p^2}{\hbar} \end{array} \right. \\ \implies cm_e = \frac{N^{2/3} G m_e m_p^2}{\hbar} \\ \iff N^{2/3} = \frac{\hbar c}{G} \frac{1}{m_p^2} = \frac{M_p^2}{m_p^2} \\ \iff N = \left(\frac{M_p}{m_p} \right)^3 \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

Remarquons que nous n'avons considéré que l'impulsion des électrons ; en fait celle des protons importe peu car c'est lorsque les électrons sont relativistes que des réactions nucléaires deviennent possibles.

Ainsi, lorsque l'on a cet ordre de grandeur du nombre d'atomes d'Hydrogène N confiné dans une boule de rayon R^* , les réactions suivantes peuvent avoir lieu :



où d signifie ici deutérium.

Lors de la fusion nucléaire, il y a une libération d'énergie et d'une très grande quantité de chaleur, ce qui permet d'avoir une stabilité au sein de la boule ; une étoile s'est ainsi formée.

La masse des étoiles étant approximativement donnée par $M \approx Nm_p$, on a que

$$M \approx m_p \left(\frac{M_p}{m_p} \right)^3 \quad (\text{I.18})$$

En terme de valeur, cela donne environ :

$$\begin{cases} M_p \approx 10^{19} \text{ GeV} \cdot \text{c}^{-2} \\ m_p \approx 1 \text{ GeV} \cdot \text{c}^{-2} \end{cases}$$

$\Rightarrow N \approx 10^{57}$ (et la valeur exacte pour notre soleil est de $1,04 \times 10^{57} e^-$) ;
Ainsi, la masse d'une étoile est environ de l'ordre de $M \approx 10^{30} \text{ kg}$.

Remarque :

- Notre soleil est environ de cette valeur ($M_\odot \approx 2 \times 10^{30} \text{ kg}$) ;
- Les plus petites étoiles ont une masse $M \approx 0,08M_\odot$;
- Les plus grandes ont une masse $M \approx 100M_\odot$;
- Dans les étoiles, le dégagement de chaleur fait que la température est élevée et que sa densité est faible. Cela implique que le rayon R^* pour lequel l'énergie est minimale, n'est pas la même que le rayon R de l'étoile même, et même en générale, $R \gg R^*$. Ceci est dû au fait que dans les étoiles, une fois que les réactions thermonucléaires commencent, l'intérieur de l'étoile chauffe, la pression augmente, la masse volumique diminue, et le rayon devient (beaucoup) plus grand que R^* . C'est le cas par exemple du soleil.
Il existe des étoiles pour lesquelles R est proche de R^* , mais il faudrait plus de connaissances approfondies en astrophysique pour comprendre cela.

1.2.6 La Masse de Chandrasekhar

Reprenons $E(R)$ pour N atomes d'hydrogènes dans une boule de rayon R et à température nulle. La raison pour laquelle nous nous plaçons sous ces hypothèses est la suivante : comme on l'a dit précédemment, la fusion thermonucléaire dégage de l'énergie, et augmente la température et la pression au centre de l'étoile. Par conséquent, la masse volumique est faible. Or si l'on se met à température nulle, ou du moins suffisamment faible pour qu'elle ne change pas la masse volumique, on peut considérer la limite de Chandrasekhar que nous discuterons ici.

En tenant compte à présent des effets relativistes, l'expression de l'énergie du système $E(R)$ donne lieu à :

$$E(R) \approx -\frac{GN^2m_p^2}{R} + Nm_pc^2 + N\sqrt{m_e^2c^4 + \frac{\hbar^2N^{2/3}}{R^2}c^2} \quad (\text{I.19})$$

Selon la valeur de N , la manière dont se comporte $E(R)$ peut différer ; tantôt $E(R)$ peut décroître en $1/R$, tantôt il est possible de trouver une valeur critique $N = N^*$ tel que $E(R)$ s'annule à la limite où R tend vers

0. Déterminons cette valeur critique N^* :

$$\begin{aligned}
 \lim_{R \rightarrow 0} E(R) &= \lim_{R \rightarrow 0} \frac{-GN^2m_p^2 + RNm_pc^2 + \sqrt{N^2m_e^2c^4R^2 + \hbar^2N^{2/3}c^2}}{R} \\
 &= \lim_{R \rightarrow 0} -\frac{GN^2m_p^2}{R} + \frac{\hbar N^{4/3}c}{R} = 0 \\
 \Leftrightarrow N^{2/3} &= \frac{\hbar c}{Gm_p^2} \\
 \Leftrightarrow N &= \left(\frac{\hbar c}{G}\right)^{3/2} \frac{1}{m_p^3} = \frac{M_p^3}{m_p^3} \\
 \Rightarrow N &= N^* = \left(\frac{M_p}{m_p}\right)^3
 \end{aligned} \tag{I.20}$$

Comment pouvons-nous interpréter cette valeur critique ?

A température nulle, si $N > N^*$, alors la boule ne peut pas résister à son attraction gravitationnelle : il y a alors ce qu'on appelle un effondrement gravitationnel, qui fait que la boule se transforme en un trou noir.

La masse de Chandrasekhar représente en fait cette limite à partir de laquelle il peut y avoir un effondrement gravitationnel, et vaut approximativement $1,4M_\odot$.

En particulier, une fois que les réactions nucléaires ont terminé de transformer le noyau d'une étoile massive en un noyau inerte (le plus souvent constitué de fer), d'autres réactions continuent d'apporter des éléments inerts sur le noyau, ce dernier accumule donc de la masse ; enfin, si le noyau passe à la limite de Chandrasekhar en ayant accumulé de la matière, il s'effondre et provoque une supernova de type II (ce qui donne soit un trou noir soit une étoile à neutron).

L'hypothèse à température nulle était donc nécessaire pour considérer le cas où il n'y a plus d'augmentation conséquente de la masse volumique à cause des réactions nucléaires ayant lieu dans le noyau de l'étoile.

Chapitre 2

Principes fondamentaux de la physique quantique

2.1 Dualité onde-corpuscule de la lumière

La lumière a toujours été dans l'histoire une source d'interrogation. Elle nous sert à voir littéralement, mais certaines manipulations avec permettent d'en étudier la nature. Corpuscule ? Ondulatoire ? Les deux hypothèses se combattaient au XVIII^e siècle, avec Christophe Huygens qui défendait une théorie ondulatoire et Isaac Newton qui défendait une théorie corpusculaire.

Au XIX^e siècle, des expériences de diffraction (phénomène purement ondulatoire) menées par Thomas Young et Augustin Fresnel ont permis d'affirmer que la lumière possédait des propriétés ondulatoires. Newton part donc avec un point en moins. Un siècle plus tard, Einstein émet une théorie corpusculaire de la lumière, certaines raisons l'ayant poussé à le faire. Parmi eux, les travaux de Planck.

Max PLANCK étudiait les corps noirs (enceinte macroscopique qui absorbe entièrement tout rayonnement incident, à l'équilibre thermodynamique entre la matière qui le constitue et son propre rayonnement – voir PHYS-F201) et de ses études est ressorti un paramètre qui a les dimensions d'une énergie fois un temps (unités : Js), appelé *constante de Planck*. Ce paramètre qu'on note h décrit formidablement les propriétés des corps noirs – plus précisément, la densité d'énergie de rayonnement d'un corps noir (toujours, voir PHYS-F201). Le résultat obtenu par Planck n'était cependant pas en accord avec la mécanique classique. De son côté, Albert Einstein propose une théorie corpusculaire de la lumière, qui va en accord avec les résultats de Planck, en utilisant notamment cette même constante h pour décrire l'**effet photoélectrique**¹. Ceci souligne l'importance de h car le corps noir et le métal n'ont *a priori* rien en commun. La constante de Planck est donc une des *constantes fondamentales de l'Univers*.

$$h \approx 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Le caractère fondamental de la constante de Planck lui procure également un autre surnom : le *quantum d'action*.

Effet photoélectrique

En bombardant une plaque métallique de lumière de longueur d'onde λ (maintenant qu'on sait que la lumière est une onde), on remarque qu'au-delà d'une certaine fréquence seuil ν_0 (λ et ν sont liées par $\lambda = c/\nu$), des électrons sont émis avec une énergie qui augmente linéairement avec la fréquence, avec une pente de h , et dont l'expression de son énergie cinétique T est donnée par :

$$T = h\nu - W$$

où $W = h\nu_0 \equiv$ Travail d'extraction, autrement dit, c'est le travail que doit fournir l'électron pour s'extraire de la plaque métallique. Nous pouvons voir que ce travail correspond à une énergie de fréquence ν_0 , la fréquence seuil.

Les particules de lumière

Einstein est amené à établir une relation entre la longueur d'onde de la lumière et une impulsion (à travers le nombre d'onde, ou plus précisément, le vecteur d'onde \vec{k}). En effet, nous savons par le cours de relativité et

1. Effet expliquant l'émission d'électrons par un métal exposé à de la lumière dans certaines conditions.

électromagnétisme que l'énergie totale d'une particule est donnée par $E = m\gamma c^2$, tandis que l'impulsion vaut $\vec{p} = m\gamma\vec{v}$. Ainsi, nous avons la relation $\vec{p} = \frac{E}{c^2}\vec{v}$. Or si l'on considère bien la lumière comme une particule, nous pouvons exploiter ces relations. Sa vitesse étant de plus constante, de norme c , nous en déduisons que :

$$\begin{aligned} p &= \frac{E}{c^2}c = \frac{E}{c} = \frac{1}{c}\hbar\omega \\ &= \hbar k \end{aligned}$$

où nous avons employé la relation de dispersion pour la lumière $\omega = kc$.

Le fait que $E = pc$ nous donne, par $E^2 = m^2c^4 + c^2p^2$, que la particule qui décrit la lumière est de masse nulle. En résumé, nous avons donc ces deux relations très importantes qui relient la lumière, une onde, à un caractère corpusculaire ;

$$\begin{cases} E \equiv \hbar\omega & (\text{quantification de l'énergie}) \\ \vec{p} \equiv \hbar\vec{k} & (\text{lien longueur d'onde-impulsion}) \end{cases} \quad (\text{I.1})$$

L'introduction d'une particule de lumière, a.k.a le **photon** n'est pas super appréciée et nécessite donc d'être démontrée. C'est ce qu'a fait Arthur Compton expérimentalement. Il a démontré que lors d'une interaction (une collision) photon-électron, l'impulsion et l'énergie du photon étaient conservées, tout comme une particule classique. Le photon est donc bien une particule. Et c'est aussi une onde (*cf.* franges de Young).

La lumière se comporte donc à la fois comme une onde et comme une particule.

2.1.1 Observation de la dualité onde-particule de la lumière

On reprend l'expérience des fentes de Young et cette fois-ci en lumière atténuée, pour voir la figure d'interférence se construire progressivement. On alors les impacts un par un, **photon par photon** mais à long terme on voit se dessiner une figure d'interférence, cela veut dire que la lumière est une onde qui passe par les deux fentes à la fois.

- Nature corpusculaire : les impacts individuels.
- Nature ondulatoire : la lumière passe par les deux fentes à la fois (figure d'interférence).
- Dualité onde-particule : la lumière est à la fois partout et à un seul endroit.

Une grande morale à cette section est que mine de rien, Einstein a développé et cru en une théorie qui allait à l'encontre de ce qui a été imaginé et prouvé par l'expérience depuis le siècle précédant, et ce malgré la splendide explication théorie de l'électromagnétisme de Maxwell, qui d'ailleurs ne laisse aucune invalidité dans son modèle prouvé par l'expérience ! Mais il y avait visiblement de la place pour une autre théorie.

2.2 Dualité onde-corpuscule de la matière

L'aspect corpusculaire de la matière n'a pas besoin d'être introduit. En revanche, son aspect ondulatoire nourrit les interrogations rien qu'à l'usage de l'expression. C'est Louis de Broglie le véritable héros derrière cette hypothèse.

2.2.1 Hypothèse de de Broglie

Par la section précédente, nous avons compris que les travaux de Max Planck et d'Einstein permettent de dire qu'un rayonnement lumineux de fréquence ν est porteur d'énergie $E = h\nu$.

Durant la même époque de ces travaux, les spectres d'émission et d'absorption de certains atomes (notamment l'hydrogène) étaient étudiés, et la quantification de l'énergie absorbée par ces atomes permettait de bien expliquer le fait que l'on observait un spectre de raies fines distinctes.

En effet, on observa qu'un électron d'un atome ne peut passer d'un état à l'autre qu'en absorbant (ou émettant) une quantité bien définie d'énergie E_{ij} :

$$E_{ij} = h\nu_{ij} = |E_i - E_j|$$

où E_i correspond à l'énergie d'un état i .

La mécanique classique ne permettant pas d'expliquer ce phénomène, Louis de Broglie a alors émis l'hypothèse

que **tous les corpuscules matériels peuvent avoir un aspect ondulatoire**, et que les aspects corpuscule et ondulatoire sont reliés par la formule (I.2).

$$\boxed{\begin{cases} E &= \hbar\omega \\ \vec{p} &= \hbar\vec{k} \end{cases} \implies \lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{Relation de de Broglie})}$$

(I.2)

Son hypothèse a ensuite été validée lorsqu'il a réussi à montrer des figures d'interférences par diffraction d'électrons.

Les relations d'Einstein pour le photon se généralise donc pour des particules, à l'échelle microscopique (en effet, les aspects ondulatoires de la matière deviennent négligeables au niveau macroscopique).

Il faut bien comprendre l'étape à laquelle nous sommes ; c'est de la que se construit une nouvelle physique qui est la mécanique quantique.



FIGURE 2.1 – Louis de Broglie. Il obtint le prix Nobel en 1929 à 37 ans pour la découverte de la nature ondulatoire de l'électron.

Il faut dès lors commencer à prendre en compte, dans les équations, l'aspect ondulatoire d'une particule. Ce qui peut alors se faire est de décrire une particule par une équation d'onde (l'équation d'onde EM pour le photon).

La section suivante vise donc à montrer comment arriver à l'équation de Schrödinger, autrement dit, comment arriver à établir une relation qui décrit une particule quantique de manière ondulatoire.

2.2.2 Vers l'équation de Schrödinger

Considérons un corpuscule matériel.

Nous allons lui associer une fonction d'onde qui est solution de l'équation d'onde ; ainsi, le corpuscule correspondra bien à la définition d'une onde.

En utilisant cette équation d'onde, nous allons en premier lieu **établir une équivalence** entre des grandeurs physiques et des opérateurs.

En deuxième lieu, il nous suffira de relier ces grandeurs physiques avec les relations I.1, ainsi qu'avec l'expression de l'énergie d'une particule (donnée en électromagnétisme). On obtiendra finalement une équation liant plusieurs aspects de la fonction d'onde.

(a) Équivalence entre opérateurs.

L'équation d'onde est de la forme :

$$\left(\frac{1}{c^2} \partial_t^2 - \Delta \right) \vec{A} = 0$$

et une solution possible de cette équation est l'onde plane, c'est-à-dire une fonction de la forme :

$$A(\vec{x}, t) = A_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x})}.$$

De ce fait, nous pouvons en déduire que :

— dériver A par rapport au temps revient à multiplier A par $-i\omega$,

$$\boxed{\omega \longleftrightarrow \frac{i}{A} \partial_t A} \quad (\text{I.3})$$

— prendre le gradient revient à multiplier par $i\vec{k}$,

$$\vec{k} \longleftrightarrow -\frac{i}{A} \vec{\nabla} A \implies \boxed{k^2 \longleftrightarrow -\frac{1}{A} \Delta A} \quad (\text{I.4})$$

(b) Recherche d'une relation à exploiter.

Afin de décrire notre système quantique, nous allons utiliser une équation représentant son énergie, dans lequel nous pourrions exploiter les relations d'équivalence I.3 et I.4 obtenues précédemment. De cette

manière, nous aurons la représentation de l'énergie d'un système quantique, tout en ayant tenu compte de son caractère ondulatoire.

Plus particulièrement, relierons donc d'abord la pulsation ω et le nombre d'onde k avec l'énergie et l'impulsion, ce qui est possible grâce à I.1 ; ainsi, nous avons

$$\left\{ \begin{array}{lcl} E & = & \hbar\omega = \frac{i\hbar}{\psi} \partial_t \psi \\ \vec{p} & = & \hbar\vec{k} = -\frac{i\hbar}{\psi} \vec{\nabla} \psi \Rightarrow p^2 = -\frac{\hbar^2}{\psi} \Delta \psi \end{array} \right. \Rightarrow \boxed{\begin{array}{lcl} E & = & \frac{i\hbar}{\psi} \partial_t \psi \\ p^2 & = & \frac{i\hbar}{\psi} \partial_t \psi \end{array}} \quad (\text{I.5})$$

où ψ est ce que l'on va appeler la fonction d'onde du système quantique. Ensuite, exploitons une relation qui fait intervenir les grandeurs E et p . Nous allons y distinguer 2 cas :

i) Cas relativiste :

$$E^2 = m^2 c^4 + p^2 c^2$$

La substitution des relations de (I.5) dans cette relation décrit le comportement d'une particule quantique relativiste et constitue l'**équation de Klein-Gordon**.

$$\boxed{\text{Équation de Klein-Gordon : } -\hbar^2 \partial_t^2 \phi + c^2 \hbar^2 \Delta \phi - c^4 m^2 \phi = 0} \quad (\text{I.6})$$

De ce que l'on peut voir, elle est d'ordre 2 en le temps, autrement dit, sa non-linéarité rend la résolution de l'équation trop compliquée à notre niveau. Cette équation sera donc traitée en BA3.

ii) Cas non-relativiste :

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}, t)$$

De manière similaire, on obtient l'équation de **Schrödinger** :

$$\boxed{\text{Équation de Schrödinger : } i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(\vec{r}, t) \psi} \quad (\text{I.7})$$

En général, il ne sera pas possible de trouver des solutions analytiques, mais nous verrons plus tard qu'avec des approximations appropriées, il est possible d'en tirer des conclusions intéressantes. Le cas non-relativiste d'une particule est d'ailleurs celui que nous allons étudier profondément cette année (en particulier, c'est le sujet de tout le chapitre suivant, où ses propriétés et son interprétation seront discutées, munis de quelques exemples). Notons également que les solutions ψ (fonction d'onde associée à une particule quantique) de cette équation de Schrödinger sont ce qui permettent de décrire l'état de la particule. Autrement dit, la fonction d'onde contient toutes les informations nécessaires sur la particule.

Chapitre 3

L'équation de Schrödinger

Les résultats du chapitre précédent ont permis de mettre en évidence certaines observations qui ont fini par constituer les principes fondamentaux de la physique quantique. Son résultat notable a été l'obtention d'une équation qui régit le comportement d'une particule quantique, étant à la fois celui d'une onde et celui d'un corpuscule. Dans le régime non-relativiste, cette équation s'appelle **équation de Schrödinger**.

Dans ce chapitre, nous expliciterons son intérêt mathématique, son contenu physique (interprétation), et enfin traiterons quelques exemples de résolution avec différents cas de potentiels $V(\vec{r}, t)$. Nous verrons en effet qu'une étude simple de cette équation mène à des résultats qui diffèrent radicalement de la physique classique et qui ont un intérêt non-négligeable, comme par exemple l'effet tunnel.

Équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(\vec{r}, t) \psi \quad (= \hat{H} \psi) \quad (\text{I.1})$$

3.1 Étude mathématique

Dans cette section nous verrons plusieurs choses :

- Résolution de l'équation de Schrödinger pour une particule libre, *i.e* pour $V = 0$
- Sa solution générale, menant à la formation d'un paquet d'onde
- Les propriétés des paquets d'ondes, ainsi que des paquets d'ondes *gaussiens*

3.1.1 Propriétés

Les propriétés de l'équation de Schrödinger sont bien plus appréciables que celle de Klein-Gordon. En effet, l'équation de Schrödinger est

- linéaire ; autrement dit, si ψ_1 et ψ_2 sont des solutions distinctes de l'équation, alors leur combinaison linéaire reste une solution. C'est également ce qu'on appelle le principe de superposition ;
- de premier ordre en le temps : ce caractère est préféré (pour des raisons obscures) à l'équation de Klein-Gordon qui contient une dérivée seconde par rapport au temps¹.
- en accord avec les conditions de de Broglie puisque l'équation découle en partie de ces conditions ;
- en accord avec la **conservation de la probabilité**, dans le sens où la probabilité de trouver la particule dans l'espace en entier est une constante. Cette propriété ne se déduit pas si simplement par de l'analyse mais sera effectivement démontrée une fois que le cadre mathématique de la mécanique quantique aura été posé.

Avant de continuer, rappelons les choses qui doivent être acquis afin de comprendre la suite :

1. En effet, sans le justifier davantage, si l'on considère une particule décrite par l'équation de Klein-Gordon, écrire la conservation de la probabilité sur elle, $\partial_t \rho + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0$, donnerait mathématiquement comme solution des ρ positifs ou négatifs. Or une densité de masse négative est aberrante en physique. Donc la dérivée seconde par rapport au temps dérange le Physicien !

- on considère la particule également comme une onde ;
- sa fonction d'onde associée, notée ψ (ou parfois ϕ), contient toutes les informations sur la particule dans une situation donnée ;
- on fait apparaître une interprétation probabiliste en mécanique quantique, où $|\psi(\vec{x}, t)|^2$ correspond à la densité de probabilité de mesurer la présence de la particule à l'instant t , à la position \vec{x} ;
- la probabilité de mesurer la particule dans *tout* l'espace est constante, et normalisée à 1 (notion de probabilité). Ainsi :

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(x, t)|^2 dx = 1 \quad (\text{I.2})$$

Ce dernier point nous informe en particulier qu'il est nécessaire que les fonctions d'onde soient de carré sommable. Autrement, la fonction d'onde perdrait son sens physique. Une étude plus approfondie de l'espace des fonctions d'ondes sera faite au chapitre 4 (réf).

3.1.2 Description quantique d'une particule libre

Considérons une particule dont l'énergie potentielle est nulle, $V = 0$ (par exemple un électron suffisamment loin de tout corps). La particule n'étant soumise à aucune force, on dit qu'elle est libre.

Dans ce cas, l'équation de Schrödinger devient $i\hbar\partial_t\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi$, et elle admet alors des solutions de la forme :

$$\psi(\vec{r}, t) = A e^{-i\omega(k)t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (\text{I.3})$$

avec

$$\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (\text{relation de dispersion}) \quad (\text{I.4})$$

Remarque : Par les relations de de Broglie, cette dernière équation I.4 nous donne que $E = \frac{p^2}{2m}$. On retrouve bien l'énergie d'une particule libre de la physique classique.

Par la solution I.3, on observe que

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

Cela signifie donc que l'onde plane représente une particule dont la densité de probabilité de présence est uniforme dans tout l'espace.

Cependant, nous pouvons facilement constater qu'elle n'est pas de carré sommable (son intégrale sur tout l'espace diverge). Ainsi, l'onde plane **ne représente pas** un état physique ! Une superposition d'onde plane peut par contre avoir du sens ; c'est donc ce dont on va discuter à présent.

Solution générale :

En effet, par le principe de superposition, une combinaison des solutions du type onde plane reste une solution, et nous pouvons écrire cette combinaison comme :

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k g(\vec{k}) e^{-i\omega(k)t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (\text{I.5})$$

Ceci constitue donc la solution générale à l'équation de Schrödinger pour une particule libre, et on dit également que cette superposition d'ondes forme un **paquet d'ondes**.

Afin de comprendre ce que représente $g(k)$, restreignons nous à un mouvement à 1D (dans la direction x par exemple), et à un instant donné $t = 0$.

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(k) e^{ikx} dk$$

On voit sur cette équation que $g(k)$ n'est rien autre que la transformée de Fourier de $\psi(x, 0)$ (voir annexe sur notions de math) :

$$g(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, 0) e^{-ikx} dx$$

$g(k)$ et $\psi(x, 0)$ ont donc même module, par le théorème de Plancherel.

3.1.3 Paquet d'ondes à une dimension

Une onde plane (I.3), bien que solution à l'équation de Schrödinger, n'est pas une solution physiquement acceptable. Une solution générale du style (I.5) l'est par contre. Dans cette section, nous parlerons des différentes vitesses qui caractérisent de tels ondes.

Propriétés d'une onde plane

Pour une onde plane à une dimension :

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

et la propriété qui caractérise la vitesse de propagation de cette onde plane (qui n'est pas un objet physique au final) est la quantité ω/k , qu'on appelle la *vitesse de phase* de la phase k :

$$\text{Vitesse de phase : } v_\varphi = \frac{\omega(k)}{k} = \frac{\hbar k}{2m} \quad (\text{I.6})$$

Propriétés d'un paquet d'ondes

Pour un paquet d'ondes :

$$A(x, t) = \int dk g(k) e^{-i\omega(k)t} e^{ikx},$$

On peut toujours identifier une vitesse de phase pour chaque phase k , mais ce n'est pas ce qui représentera la vitesse de la particule. Nous pouvons considérer $g(k)$ centré en un k_0 en forme de gaussienne de largeur Δ :

$$g(k - k_0) = e^{-\frac{(k - k_0)^2}{2\Delta^2}}$$

de sorte à pouvoir étendre $w(k)$ au deuxième ordre en k_0 :

$$w(k) = w(k_0) + w'(k_0)(k - k_0) + w''(k_0)\frac{(k - k_0)^2}{2}.$$

Ainsi, le paquet d'onde peut encore se réécrire :

$$A(x, t) = e^{-i\omega(k_0)t} e^{ik_0 x} \int dk g(k - k_0) e^{i(k - k_0) \cdot [\omega'(k_0)t + x]} \quad (\text{I.7})$$

ce qui est à quelques facteurs près la transformée de Fourier de

$$g(\omega'(k_0)t - x) = \exp\left\{-\frac{(\omega'(k_0)t - x)^2}{2\Delta^2}\right\}.$$

De cette dernière expression on peut tirer que le paquet d'onde se déplace à une vitesse qui est nulle autre que la dérivée de $\omega(k)$ pour la valeur k_0 . On appelle cette quantité la *vitesse de groupe*.

Vitesse de groupe : $v_g(k) = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{\hbar k}{m}$

(I.8)

On remarque très très très rapidement que pour une particule classique où $\hbar k$ est l'impulsion en scalaire, la vitesse de groupe correspond à la vitesse classique.

3.1.4 Propagation (étalement) d'un paquet d'onde gaussien

Un paquet d'onde **gaussien** s'écrit comme :

$$\psi(x, t) = \frac{\sqrt{a}}{(2\pi)^{3/4}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \exp\left[-\frac{a^2}{4}(k - k_0)^2\right] \exp\left[i\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t\right)\right] \quad (\text{I.9})$$

que nous allons évaluer en utilisant [...]. Après évaluation de l'intégrale, on trouve une expression de ψ qui est encore une gaussienne, comme quoi la transformée de Fourier d'une gaussienne est bel et bien encore une gaussienne, mais la largeur trouvée est dépendante du temps :

$$\Delta x = \frac{a}{2} \sqrt{1 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2 a^4}} \quad (\text{I.10})$$

ce qui montre que la dispersion spatiale dépend du temps. En revanche, celle sur l'impulsion est donnée par

$$\Delta p = \hbar \Delta k$$

, où Δk est la largeur de la gaussienne $g(k - k_0)$ donnée par $|g(k, t = 0)|^2$ qui est la même qu'en tout temps parce que

$$g(k, t) = e^{-i\omega t} g(k, 0)$$

ce qui implique la conservation du module à travers le temps. Autrement dit, la largeur de la gaussienne,

$$\Delta k = |g(k, t = 0)|^2 = \frac{1}{a}$$

est constante : il n'y a donc pas d'étalement sur l'impulsion.

3.2 Interprétation probabiliste de la mécanique quantique

Dans cette section, nous abordons le cas de la conservation de la probabilité, une nécessité que doit offrir une solution à (I.1) pour être physiquement acceptable. La conservation de la probabilité se déclinera selon 2 faits démontrés plus bas :

- (a) L'intégrale de $|\psi|^2$ sur tout l'espace est indépendante du temps. Cela permettra de la fixer à 1 en normalisant ψ et ainsi considérer $|\psi|^2$ comme une densité de probabilité.
- (b) La densité de probabilité est localement conservée : elle répond à une équation de continuité.

Démontrons ces deux énoncés.

(a) *Démonstration.* Ultérieurement. ■

(b) *Démonstration.* Utilisant que \hat{H} est hermitique,

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi &= \hat{H}\bar{\psi} \\ \Rightarrow i\hbar\partial_t\bar{\psi} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\bar{\psi} + V\bar{\psi}\end{aligned}$$

Or

$$i\hbar\partial_t\psi = -i\hbar\partial_t\bar{\psi}.$$

De plus, par définition,

$$\rho = |\psi|^2 = \psi\bar{\psi}.$$

Ainsi, en dérivant ρ par rapport au temps et en multipliant par $i\hbar$:

$$\begin{aligned}i\hbar\partial_t\rho &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi\right)\bar{\psi} - \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\bar{\psi}\right)\psi \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}(\bar{\psi}\Delta\psi - \psi\Delta\bar{\psi}) \\ \Rightarrow 0 &= \partial_t\rho + \frac{\hbar}{2mi}\vec{\nabla}(\bar{\psi}\Delta\psi - \psi\Delta\bar{\psi})\end{aligned}$$

En définissant

$$\vec{J} := \frac{1}{m} \text{Im} \left[\hbar\bar{\psi}(\vec{\nabla}\psi) \right] \quad (\text{I.11})$$

Nous pouvons écrire l'équation de continuité suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{x}, t) + \text{div}\vec{J} = 0$$

(I.12)

La grandeur \vec{J} apparaît en réagissant à la variation de la densité de probabilité dans le temps. Une variation non nulle fait apparaître un \vec{J} pour compenser. Cette grandeur est appelée **courant de probabilité**, et l'équation (I.12) démontre que l'équation de Schrödinger offre une conservation locale de la probabilité. Un **courant de probabilité** apparaît aux endroits où la densité de probabilité a baissé. Ce n'est ni une cause ni une conséquence, juste une équation qui explique que rien ne se crée, rien ne se perd, tout se conserve.

Exemple d'une onde plane

Pour une onde plane $A e^{-i\omega t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, un calcul montre que le courant de probabilité est donné par

$$\vec{J} = \frac{\vec{p}}{m} A^2,$$

soit directement lié à la vitesse de la particule.

Origine de l'interprétation probabiliste : étude des collisions

Max Born étudiait les collisions dans son laboratoire. Il connaissait les travaux de Schrödinger et trouvait que son équation s'appliquait bien dans le cas d'une collision. Son raisonnement arrive à une étape où, en résolvant l'équation de Schrödinger en tenant compte de la composante diffusée, la fonction d'onde du système obtenu est :

$$\psi(\vec{r}) = A e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \underbrace{\int d^3\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} C(\vec{k})}_{\text{composante diffusée}}$$

L'équation de Schrödinger donne donc une solution qui fait intervenir la diffusion dans **toutes les directions à la fois** (à travers l'intégrale), alors que dans le laboratoire on ne voit la diffusion que dans une seule direction. Il en déduit alors que ce que prend en compte la solution à (I.1) est la **probabilité de diffusion** dans une direction, et que la mécanique quantique est probabiliste.

3.3 Equation de Schrödinger en potentiel stationnaire

Reprenons la forme standard de l'équation de Schrödinger, en supposant cette fois que le **potentiel ne dépend pas du temps**. Nous obtenons l'équation (I.13), où le potentiel est dit **stationnaire**.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(\vec{r}, t) \psi \quad (\text{I.13})$$

Résolvons-la par la méthode de séparation des variables. Montrons en effet qu'il existe $\varphi(\vec{x})$ et $\chi(t)$ tels que

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

En écrivant l'équation différentielle (I.13) avec ce changement de fonctions, nous pouvons arriver à la forme suivante, séparant les parties temporelle et spatiale :

$$i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{d}{dt} \chi(t) = \frac{1}{\varphi(\vec{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\vec{r}) \right] + V(\vec{r}) \quad (\text{I.14})$$

L'équation (I.13) sépare les variables temporelle et spatiale, de telle sorte à les faire évaluer obligatoirement une constante pour satisfaire l'égalité. Notons cette constante $\hbar\omega$.

3.3.1 Résolution de la partie temporelle de l'équation de Schrödinger en potentiel stationnaire

Cette étape-ci de la résolution consiste à évaluer la partie temporelle de (I.13) à $\hbar\omega$ et à résoudre l'équation différentielle, qui est du premier ordre en le temps. La solution est une exponentielle complexe en le temps.

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{d}{dt} \chi(t) &= \hbar\omega \\ \iff i\hbar \frac{d}{dt} \chi(t) &= \hbar\omega \chi(t) \\ \iff \chi(t) &= A \exp(-i\omega t) \quad A \in \mathbb{C} \end{aligned} \quad (\text{I.15})$$

3.3.2 Résolution de la partie spatiale de l'équation de Schrödinger en potentiel stationnaire

Il vient ici d'évaluer le second membre de (I.13) à $\hbar\omega$. Il vient :

$$\varphi(\vec{r}) \quad \text{t.q} \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = \underbrace{\hbar\omega}_E \varphi(\vec{r}) \quad (\text{I.16})$$

La constante $\hbar\omega$ correspond bien à l'énergie de la particule. En résolvant (I.16), cela nous donne la forme d'une solution à l'équation de Schrödinger en potentiel stationnaire.

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) A e^{-i\omega t} \quad \text{solution de (I.13)} \quad (\text{I.17})$$

Une telle fonction est appelée **solution stationnaire de l'équation de Schrödinger**, car elle conduit à une densité de probabilité indépendante du temps. On remarque que pour une solution stationnaire, **une seule pulsation apparaît** : les états d'énergie y sont bien définis. Là où en classique on insiste sur le fait que l'énergie doit bien être conservée, ici on insiste sur le fait que les états d'énergie doivent être bien définis, qu'il existe une énergie bien déterminée.

La résolution de (I.16) dépend de la forme du potentiel. Nous en explorons quelques exemples. Nous pouvons déjà noter que pour faire apparaître des effets quantiques, les potentiels doivent présenter des variations sur des faibles longueurs, typiquement plus faibles que la longueur d'onde des ondes correspondant aux particules en jeu.

3.4 Equation de Schrödinger en potentiel carré

Dans cette section nous traitons plusieurs cas de potentiels, qui ont pour point commun de répondre à la définition de "potentiel carré" présentée à la section suivante. Nous pouvons les organiser de la sorte :

- Puits de potentiel : on mettra en évidence la présence **d'états liés**
 - ★ Infini
 - ★ Fini
- Marche de potentiel : on verra l'effet tunnel

3.4.1 Définition d'un potentiel carré

Un potentiel carré est un potentiel présentant des discontinuités sous la forme de "marches"². Une grandeur physique ne pouvant pas présenter de discontinuité en réalité, le potentiel carré en est néanmoins souvent une excellente **approximation**.



FIGURE 3.1 – Illustration d'un puits de potentiel carré en comparaison avec un puits de potentiel réel.

Un puits de potentiel est une région de l'espace où le potentiel atteint un minimum. Cette notion existe en mécanique classique, alors nous pourrions parler ici de puits quantique pour parler d'un puits dont les dimensions sont si petites qu'elles ne peuvent nous protéger d'entrer dans la mécanique quantique (cf. début de section). Mais nous garderons la dénomination de "puits de potentiel" car ce document ne concerne que la mécanique quantique.

3.4.2 Puits de potentiel infini

Un puits de potentiel infini a des discontinuités tendant vers l'infini. Il peut s'apparenter à une "boîte", c'est pourquoi on parle souvent de "particule dans une boîte". Par ailleurs, intuitivement, comme une particule ne peut pas exister dans une région où règne un potentiel infini, la particule sera **confinée dans une boîte**.

Résolution de l'équation (I.13) dans un puits en 1D

L'équation de Schrödinger se réécrit encore

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + V(x) \psi(x, t) \quad (\text{I.18})$$

2. Synonymes : potentiel en marche d'escalier, potentiels continus par morceaux

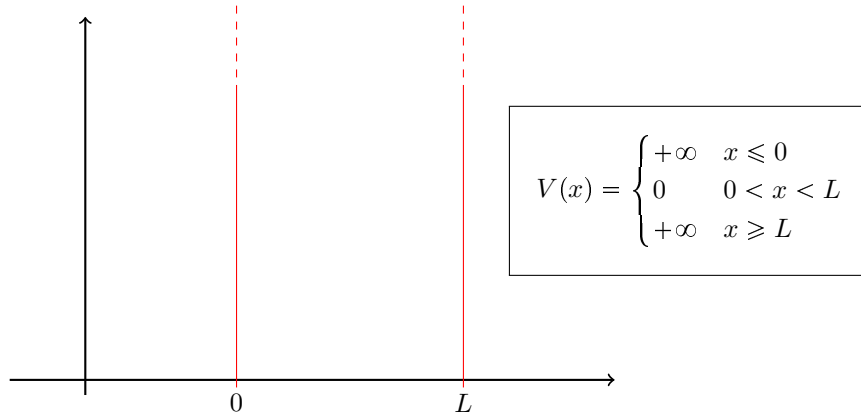


FIGURE 3.2 – Puits de potentiel.

où $V(x)$ suit la figure 3.2. La séparation des variables s'écrit :

$$\psi(x, t) = \chi(t)\varphi(x)$$

et la partie temporelle se résout facilement.

$$\chi(t) = \chi_0 e^{-iE t/\hbar}$$

La partie spatiale elle s'écrit :

$$\begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \varphi(x) & = E \\ \text{Conditions au bord : } \varphi(0) & = \varphi(L) \end{cases}$$

Nous allons nous intéresser qu'au cas où la particule est entre 0 et L , car elle ne peut pas exister dans une zone où le potentiel est infini. **Dans le cas où** $0 < x < L$, nous avons donc un potentiel nul et les conditions aux bords à respecter, d'où :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) &= E \varphi(x) \\ \text{(en posant) } k &= \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \\ \Leftrightarrow \varphi(x) &= \alpha \sin(kL) + \beta \cos(kL) \\ \text{CB : } \begin{cases} \varphi(0) &= 0 \\ \varphi(L) &= 0 \end{cases} &\Rightarrow \begin{cases} \beta &= 0 \\ kL &= n\pi \end{cases} \\ \Rightarrow k_n &= \frac{n\pi}{L} \end{aligned} \tag{I.19}$$

Les conditions aux bords imposent donc une condition sur k_n , et *a fortiori* sur l'énergie aussi, par la définition de k_n . Ainsi, par la définition du problème du puits de potentiel, la particule confinée au sein du puits ne peut avoir que certains états d'énergie. L'énergie est alors dite quantifiée.

$$\text{Quantification de l'énergie : } E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m L^2} \tag{I.20}$$

De retour à l'équation de Schrödinger avec la forme générale de $\varphi(x)$, avec $\beta = 0$ et α indéterminé, la solution à (I.18) s'écrit comme produit de $\varphi(x)$ et de $\chi(t)$:

$$\psi_n(x, t) = A e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right)$$

Pour obtenir la solution générale, il convient de sommer sur les états d'énergie :

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{+\infty} \psi_n(x, t)$$

3.4.3 Puits de potentiel fini

Un puits de potentiel fini est un cas assez basique de potentiel carré. Une image vaut mieux que mille mots :

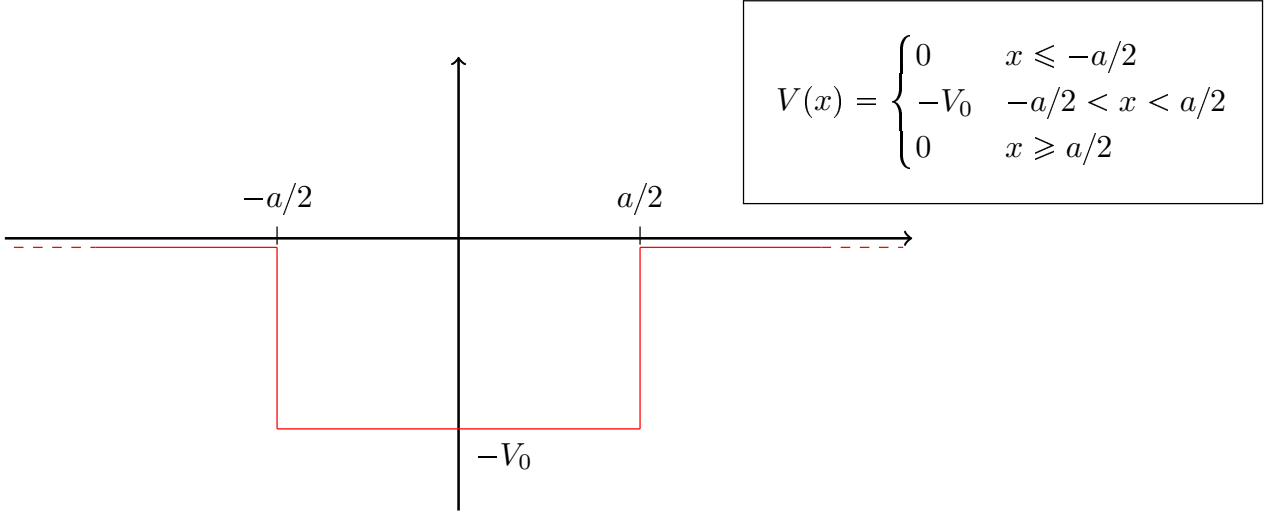


FIGURE 3.3 – Illustration d'un puits de potentiel fini de largeur a et de profondeur V_0 .

Écrivons la partie spatiale de l'équation de Schrödinger et observons qu'une équation avec V fonction de x peut se réécrire en 3 équations avec V constant : les 3 zones $x \leq -a/2$, $-a/2 \leq x \leq a/2$, et $a/2 \leq x$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \varphi = (E - V(x))\varphi \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \text{Zone I} & V = 0 & -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \varphi = E\varphi \\ \text{Zone II} & V = -V_0 & -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \varphi = (E + V_0)\varphi \\ \text{Zone III} & V = 0 & -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \varphi = E\varphi \end{cases} \quad (\text{I.21})$$

Ces équations sont simples à résoudre, et donnent :

$$\varphi_{\text{I}}(x) = B_1 e^{\rho x} + B'_1 e^{-\rho x} \quad (\text{I.22})$$

$$\varphi_{\text{II}}(x) = A_2 e^{ikx} + A'_2 e^{-ikx} \quad (\text{I.23})$$

$$\varphi_{\text{III}}(x) = B_3 e^{\rho x} + B'_3 e^{-\rho x} \quad (\text{I.24})$$

où

$$\rho = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} \in \mathbb{C} \quad (\text{I.25})$$

$$k = \sqrt{\frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2}} \in \mathbb{R} \quad (\text{I.26})$$

$$(\text{I.27})$$

Les coefficients apparaissant dans la forme de la fonction d'onde doivent être déterminés. C'est la physique du problème qui nous les offrira. Les conditions les plus simples auxquelles une fonction d'onde doit répondre sont :

Fonction bornée	pour que la fonction soit de carré sommable (ch.4)
Fonction continue	garantit la conservation de la probabilité
Dérivée continue	offre une quantification de l'énergie

TABLE 3.1 – Conditions de raccord lors de la résolution d'une équation de Schrödinger qui peut s'étudier en différentes zones distinctes.

Dans le cas d'un puits de potentiel fini, il n'y a pas d'autres conditions particulières à imposer. La première impose $B'_1 = B_3 = 0$.

Les deux suivantes imposent ensembles :

$$\left(\frac{\rho - ik}{\rho + ik}\right)^2 = e^{2ika} \quad (\text{I.28})$$

Ce qui possède deux solutions.

$$(i) \quad \frac{\rho - ik}{\rho + ik} = -e^{ika}$$

Nous avons dans le membre de gauche un quotient de deux nombres complexes z_1/z_2 . Le module de ce nombre est \bar{z}_1/\bar{z}_2 (soit 1 ici) et sa phase est $\phi(z_1) - \phi(z_2)$ où $\phi(z) = b/a$. Alors, le membre de gauche est de module 1 et de phase $-2 \times \arctan(k/\rho)$. Grâce à ça nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} 1 \times e^{-2i \arctan(k/\rho)} &= -e^{ika} \\ \iff \frac{k}{\rho} &= \tan\left(\frac{ka}{2}\right) \end{aligned}$$

Posons à présent $k_0 = \sqrt{k^2 + \rho^2}$ et exploitons la relation trigonométrique

$$\frac{1}{\cos^2(x)} = \tan^2(x) + 1$$

en l'appliquant à $ka/2$. Il vient :

$$\frac{1}{\cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)} = \tan^2\left(\frac{ka}{2}\right) + 1 = \frac{k^2 + \rho^2}{k^2} = \left(\frac{k}{k_0}\right)^2$$

La solution s'obtient donc en résolvant le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \left| \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \right| = \frac{k}{k_0} \\ \tan\left(\frac{ka}{2}\right) > 0 \end{cases} \quad (\text{I.29})$$

qui peut se résoudre graphiquement en traçant les intersections de la droite k/k_0 avec des arcs de cosinusoides.

$$(ii) \quad \frac{\rho - ik}{\rho + ik} = e^{ika}$$

Par une démarche similaire à la précédente, les résultats sont aussi similaires. Nous avons :

$$\begin{cases} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| = \frac{k}{k_0} \\ \tan\left(\frac{ka}{2}\right) < 0 \end{cases} \quad (\text{I.30})$$

La résolution de cette équation de Schrödinger passe par l'obtention de ces coefficients. Comme on vient de le voir, il est possible de ne pas en obtenir une expression directe (résolution analytique), mais une résolution **graphique** permet d'obtenir les états liés sous le potentiel en question. Par exemple, ici, il suffit d'observer les intersections entre les arcs de (co-)sinusoïdes et la droite k/k_0 , et ne considérer que celles qui ont un k tel que la tangente est positive (pour les cosinusoides) ou négative (sinusoïdes).

De ce graphe nous tirons l'information suivante. Dépendant de la pente $1/k_0$, un certain nombre d'états liés peuvent exister. Particulièrement, lorsque $1/k_0 \geq A/(\pi a)$ (autrement dit $k_0 \leq \pi a$), alors la particule n'a qu'un seul état lié au potentiel. De manière générale, si $(n-1)\pi/a \leq k_0 \leq n\pi/a$, la particule aura n états liés.

3.4.4 Marche de potentiel

Une marche de potentiel est similaire au puits fini mais avec un potentiel positif. Ce potentiel s'oppose donc à l'énergie de la particule et c'est pour cette raison qu'on parle souvent de "barrière de potentiel".

Comparaison avec la mécanique classique



FIGURE 3.4 – Résolution graphique d’une équation de Schrödinger. Partant de l’équation, une séparation a été faite en 3 zones, donnant des états d’énergie possibles au sein de la barrière (états **liés**) caractérisés par le nombre k . Les énergies des états liés sont ceux dont le k donne un point d’intersection sur la figure.

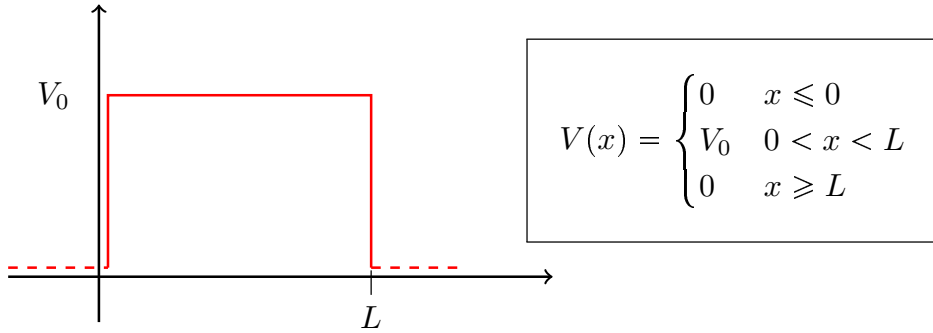


FIGURE 3.5 – Illustration d’un puits de potentiel fini de largeur a et de profondeur V_0 .

Etudier ce cas est très intéressant car une marche de potentiel en physique quantique donne un résultat extrêmement différent de la physique classique. En effet, en physique classique, une particule arrivant avec une énergie inférieure à V_0 rebondira. Avec une énergie supérieure à V_0 , elle sera ralentie dans le potentiel (potentiel constant veut dire "force nulle" donc la particule a quoi qu’il arrive une vitesse constante) et repart avec sa vitesse initiale. Avec une énergie $E = V_0$, elle s’arrête. Ces discussions sont reprises sur la figure ci-contre.

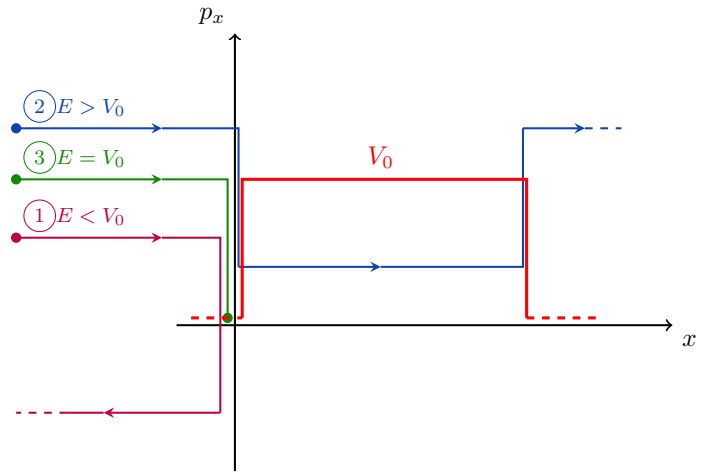


FIGURE 3.6 – Impact sur la trajectoire dans l’espace des phases (axes : position et impulsion, vitesse constante = ligne droite) d’une particule qui passe à travers une marche de potentiel.

Pour ce qui est de la physique quantique, il faut passer par une résolution de l’équation de Schrödinger. Comme pour le puits de potentiel, écrivons l’équation dans les différentes zones et écrivons les conditions de raccordement. Notons que la forme des solutions obtenues diffère selon si $E >$ ou $< V_0$.

Résolution lorsque $E > V_0$

Nous pouvons poser le nombre

$$k_2 = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar}}$$

de sorte à ce qu'il soit réel, et séparer en zones comme fait pour le puit de potentiel fini.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2\varphi = (E - V(x))\varphi \Rightarrow \begin{cases} \text{Zone I} & V = 0 & -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2\varphi = E\varphi \\ \text{Zone II} & V = V_0 & -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2\varphi = (E - V_0)\varphi \\ \text{Zone III} & V = 0 & -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2\varphi = E\varphi \end{cases} \quad (\text{I.31})$$

Ces équations sont simples à résoudre, et donnent :

$$\varphi_{\text{I}}(x) = A_1 e^{k_1 x} + A'_1 e^{-k_1 x} \quad (\text{I.32})$$

$$\varphi_{\text{II}}(x) = A_2 e^{ik_2 x} + A'_2 e^{-ik_2 x} \quad (\text{I.33})$$

$$\varphi_{\text{III}}(x) = A_3 e^{k_1 x} + A'_3 e^{-k_1 x} \quad (\text{I.34})$$

où

$$k_1 = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar}} \in \mathbb{C}$$

Les considérations physiques et les conditions de raccord impliquent encore des relations entre les coefficients. Notamment :

$$A_1 = \left[\cos(k_2 L) - i \frac{k_1^2 + k_2^2}{2k_1 k_2} \sin(k_2 L) \right] e^{ik_1 L} A_3 \quad (\text{I.35})$$

$$A'_1 = i \frac{k_2^2 - k_1^2}{2k_1 k_2} \sin(k_2 L) e^{ik_1 L} A_3 \quad (\text{I.36})$$

Une manière d'interpréter la physique du système est d'observer les ainsi nommés **coefficients de transmission et de réflexion**. Comme leur nom l'indique, ces coefficients quantifient la probabilité que la particule traverse la barrière et la probabilité qu'elle soit réfléchi en la rencontrant. Ainsi, ces coefficients seront toujours exprimés comme un rapport où le dénominateur est A_1 : le coefficient de la partie de la fonction d'onde qui symbolise une particule se dirigeant vers les $x > 0$ avec un nombre d'onde k_1 , soit l'état initial de la particule.

De là, la réflexion de la particule sera lue dans le coefficient A'_1 , qui correspond à une fonction d'onde dans la zone 1 de nombre d'onde k_1 se propageant vers la gauche.

$$R = \left| \frac{A'_1}{A_1} \right|^2$$

La transmission sera caractérisée par le coefficient A_3 , qui multiplie une fonction d'onde dans la zone 3 se déplaçant avec un nombre d'onde k_1 vers la droite.

$$T = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2$$

Les calculs dans ce cas précis montrent que :

$$R = \frac{(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2(k_2 L)}{4k_1^2 k_2^2 + (k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2(k_2 L)} \quad (\text{I.37})$$

$$T = \frac{4k_1^2 k_2^2}{4k_1^2 k_2^2 + (k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2(k_2 L)} \quad (\text{I.38})$$

Chose chouette :

$$R + T = 1 .$$

Compte tenu des définitions des k_i , le coefficient de transmission peut se réécrire en fonction de E sous la forme suivante :

$$T = \frac{4E(E - V_0)}{4E(E - V_0) + V_0^2 \sin^2 \left[\sqrt{2m(E - V_0)} L / \hbar \right]} \quad (\text{I.39})$$

On voit que le coefficient de transmission est périodique en E et que sa valeur maximale est 1, lorsque le sinus s'annule. Ceci est le phénomène de **résonance** et arrive lorsque $k_2 L = n\pi$, $n \in \mathbb{Z}$.



FIGURE 3.7 – Variation du coefficient de transmission de la barrière de potentiel en fonction de sa largeur. Résonnances aux multiples de π/k_2 .

Résolution lorsque $E < V_0$

Une résolution similaire, voire même identique, s'obtient en posant

$$k_2 \longrightarrow -i\rho_2 \quad \rho_2 = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2} \in \mathbb{R}$$

aux résultats déjà obtenus. Ainsi :

$$T = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 = \frac{-4k_1^2 \rho_2^2}{-4k_1^2 \rho_2^2 + (k_1^2 + \rho_2^2)^2 \sin(-i\rho_2 L)} \quad (\text{I.40})$$

$$= \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \sinh^2(\rho_2 L)} \quad (\text{I.41})$$

Observons ce qui se passe lorsque la barrière est très imposante par rapport à l'énergie de la particule : $\rho_2 L \gg 1$. Le sinus hyperbolique peut subir une approximation et la fraction peut se simplifier largement.

$$\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \Rightarrow \sinh^2(x)_{|x \gg 1} \sim e^{2x}/4 \quad (\text{I.42})$$

$$\Rightarrow T \approx \frac{16(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\rho_2 L} \quad (\text{I.43})$$

Nous voyons que lorsque la barrière est imposante (large et à haut potentiel), la particule a tout de même une probabilité non-nulle de la franchir. Ceci est propre à la mécanique quantique et ne serait jamais arrivé en mécanique classique. Ce phénomène porte le nom d'**Effet Tunnel** et possède comme application notable le microscope à effet tunnel.

3.5 Approximation semi-classique (WKB)

Toujours dans le cadre de l'étude de l'équation de Schrödinger, nous allons dans cette section étudier une solution **approximative** de cette équation, valable dans la limite $\hbar \rightarrow 0$. Cette approximation est nommée en l'honneur de Léon Brillouin, Hendrik Anthony Kramers et Gregor Wentzel. L'idée est la suivante : en poussant \hbar vers zéro, nous devrions retrouver des résultats de la mécanique classique. Abordons donc cela en écrivant premièrement l'équation de Schrödinger. Ensuite, interprétons la solution obtenue.

3.5.1 Résolution de l'équation de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \phi + V(x)\psi = E\psi \quad (\text{I.44})$$

Posons $\psi(x) = A(x)e^{iS(x)/\hbar}$. Pour remplacer dans I.44, calculons d'abord les dérivées de ψ en fonction de A et S et écrivons ce que donne l'équation de Schrödinger.

$$\psi' = \left[A' + \frac{i}{\hbar} S' A \right] e^{iS/\hbar} \quad (\text{I.45})$$

$$\psi'' = \left[A'' + \frac{i}{\hbar} (S'' A + S' A') - \frac{1}{\hbar^2} S'^2 A + \frac{i}{\hbar} S' A' \right] e^{iS/\hbar} \quad (\text{I.46})$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \left[A'' + \frac{i}{\hbar} (S'' A + S' A') - \frac{1}{\hbar^2} S'^2 A + \frac{i}{\hbar} S' A' \right] e^{iS/\hbar} + V A e^{iS/\hbar} = E A e^{iS/\hbar} \quad (\text{I.47})$$

En séparant les parties réelle et imaginaire de l'équation I.47, on obtient le système suivant. Ce système est l'équivalent de I.44.

$$2S' A' + A S'' = 0 \quad (\text{I.48})$$

$$\frac{S'^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{A''}{A} + V = E \quad (\text{I.49})$$

L'équation I.48 a une solution exacte. Elle est donnée par

$$A(x) = \frac{A_0}{\sqrt{S'(x)}} \quad (\text{I.50})$$

L'équation I.49 peut être modifiée par notre approximation $\hbar \rightarrow 0$, car alors $\hbar^2/2m \rightarrow 0$. L'équation obtenue est l'**équation de Hamilton-Jacobi**³.

$$\frac{S'^2}{2m} + V(x) = E \quad (\text{I.51})$$

En posant $p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]}$, on obtient aisément

$$S(x) = \pm \int^x dx' p(x') \quad (\text{I.52})$$

Et la fonction d'onde prend alors la forme suivante :

$$\psi(x) = \pm \frac{A_0}{\sqrt{p(x)}} e^{\pm i \int^x dx' p(x')/\hbar} \quad (\text{I.53})$$

3.5.2 Interprétation de la solution

La vitesse de groupe du paquet d'onde est la vitesse classique

L'impulsion de la particule est donnée par la fonction p . Calculons le nombre d'onde par la relation de De Broglie pour le nombre d'onde. Ce résultat sera important pour obtenir la vitesse de groupe. Il est important de saisir ici que le nombre d'onde dépend de la position.

$$k(x) = \frac{p(x)}{\hbar}$$

3. Retenez bien ce nom car il m'a valu 4 points sur 20 à l'examen de Mécanal

La vitesse de groupe v_g est donnée par $d\omega/dk$. Alors on fait les physiciens et on renverse la fraction pour dériver k par rapport à ω qu'on exprime comme E/\hbar . Alors :

$$\frac{1}{v_g} = \frac{dk}{d\omega} = \frac{d(p/\hbar)}{E/\hbar} = \frac{dp}{dE} = \frac{m}{p(x)} = \frac{1}{v_{\text{classique}}}$$

Ainsi, nous voyons que l'approximation semi-classique mène à une solution de l'équation de Schrödinger qui, une fois utilisée pour construire des paquets d'onde pour constituer une particule, donne une vitesse de groupe égale à la vitesse classique de la particule.

Région classiquement permise et région classiquement interdite

La région classiquement permise est définie par l'ensemble des x où $V(x) < E$. Dans cette région, on peut voir par la forme 1.53 de la fonction d'onde que la probabilité de présence de la particule est inversement proportionnelle à l'impulsion. Ceci est le cas car pour $E > V$, $p \in \mathbb{R}$ donc l'exponentielle dans 1.53 reste imaginaire donc son module reste 1. On voit alors que la probabilité de présence diminue quand l'impulsion de la particule augmente, ce qui rejoint notre intuition⁴.

$$\text{Région classiquement permise : } E > V(x) \Rightarrow |\psi|^2 \propto \frac{1}{p}$$

Dans la zone interdite, $E < V$ et l'impulsion devient alors imaginaire. L'exponentielle devient réelle et la probabilité de présence devient proportionnelle à une exponentielle négative, mais pas nulle ! On retrouve ici l'effet tunnel déjà discuté, mais ici pour un potentiel quelconque qui est supérieur à l'énergie. Attention : on ne retrouve que l'exponentielle négative car les considérations physiques (fonction d'onde bornée) imposent un coefficient nul à l'exponentielle croissante (pour éviter qu'elle explose à l'infini).

$$\text{Région classiquement interdite : } E < V(x) \Rightarrow |\psi|^2 \propto e^{-\int^x p(x') dx'}$$

Les figures ci-dessous reprennent un cas de potentiel et l'allure de la fonction d'onde correspondante. On voit aux lignes verticales pointillées, qui correspondent aux frontières entre les régions permise et interdite, que la probabilité devient exponentiellement décroissante mais non nulle (effet tunnel).

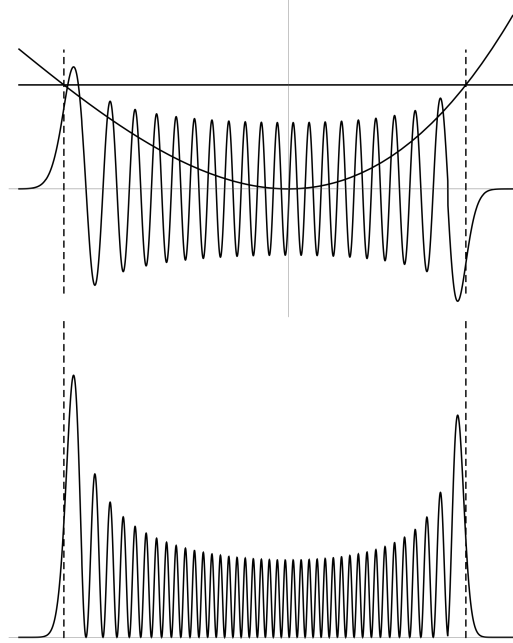


FIGURE 3.8 – Graphe d'une fonction d'onde d'une particule et de sa densité de probabilité de présence sous l'approximation WKB.

Etats liés

Si nous sommes dans le cas d'une solution qui décroît exponentiellement à grande distance, en notant b et a les points de rebroussement de la trajectoire classique, les états liés, dans la région permise donc, sont décrits

4. De toute façon quand ça parle de mécanique classique, tout rejoint un peu notre intuition.

par les fonctions suivantes, selon si on est proche de la frontière gauche avec la région interdite ou la frontière droite :

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{k(x)}} \cos \left[\int_b^x k(x') dx' - \pi/4 \right] & x > b \\ \psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{k(x)}} \cos \left[\int_x^a k(x') dx' + \pi/4 \right] & x < a\end{aligned}\quad (\text{I.54})$$

Une condition de quantification est que la somme des phases des cosinus soit égale à un multiple de $\pi/2$ **confirmation needed, source wikipedia**. En sommant sur le domaine d'intégration, on obtient l'intégrale du nombre d'onde entre les deux points de rebroussement (les points de frontière).

$$\text{Condition de quantification semi-classique : } \frac{1}{\hbar} \int_b^a dx \sqrt{2m(E - V(x))} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi$$

3.5.3 Application de l'approximation WKB en physique nucléaire

Par la section précédente, nous avons compris que l'approximation WKB consistait à prendre la limite $\hbar \rightarrow 0$, mais dans quel cas pouvons-nous réellement passer à une application de cette approximation ?

Tentative d'explication mais le paragraphe en entier est à vérifier : Il se trouve que cette approximation peut être valable lorsque l'on veut considérer des effets quantiques qui s'appliquent sur un système, pendant que ce dernier peut également être décrit d'un point de vue classique, ainsi que lorsqu'il n'est pas possible de trouver de solution analytique sans faire aucune approximation.

Nous allons ici illustrer un exemple d'application de l'approximation WKB qui est celui de la désintégration- α , et qui en particulier met en avant la loi de Geiger-Nuttal.

Nous allons prendre en compte le fait que des particules α vont s'échapper d'un noyau par *effet tunnel*, et notre description fera apparaître des *interprétations probabilistes* sur l'émission de ces particules, tout en utilisant les relations données par l'approximation WKB afin d'en tirer une conclusion cohérente avec des données expérimentales.

Avant de rentrer dans les détails, rappelons brièvement ce que sont la désintégration alpha et un temps de demi-vie $t_{1/2}$:

- **Désintégration** $\alpha \equiv$ (wikipédia à vérifier) forme de désintégration radioactive où un noyau atomique éjecte une particule α ($= He^{++}$) et se transforme en un noyau plus léger ;
- **Demi-vie** $t_{1/2}$ d'un isotope radioactif \equiv (wikipédia) c'est le temps au bout duquel la moitié des noyaux de cet isotope initiaux se sont désintégrés.

Notons qu'il est important de reconnaître la différence entre cette définition et celle d'un temps moyen : 2 fois le temps de demi-vie \neq la vie complète!!

Rentrons à présent dans des détails de calculs.

Considérons un noyau de rayon R qui contient des particules α possédant une énergie E . Les particules α sont confinées dans le noyau, autrement dit leur énergie est plus faible que le potentiel qui les retient. Or, nous avons déjà vu qu'une particule pouvait traverser une zone classiquement interdite par effet tunnel, et se propager comme une onde "évanescence" (qui décroît exponentiellement) dans cette zone.

C'est en fait ce qu'il va se passer ici pour les particules α ; on peut, analogiquement, imaginer que les particules sont confinées dans une boîte, faisant des allers-retours. C'est à ces points de rebroussement que peut se produire la transmission de particules par effet tunnel.

Une fois sorti du noyau, le potentiel ressenti par les particules α est simplement le potentiel coulombien créé par les charges du noyau. Ainsi, pour tout $r > R$, le potentiel s'écrit comme suit :

$$V(r) = \frac{z_\alpha z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{I.55})$$

où $z_\alpha, z \equiv$ charges du noyau.

Notons R_α la distance à partir de laquelle l'énergie E de la particule devient plus grande que le potentiel coulombien ressenti $V(r)$, autrement dit, R_α est la distance au noyau à partir de laquelle la particule devient libre et peut se propager de manière semi-classique (c'est-à-dire tel que la longueur d'onde varie très peu sur une distance égale à la longueur d'onde même).

L'énergie de la particule étant considérée comme une constante dans ce cas-ci, et puisque l'on considère également que la particule α émise peut se propager au moins jusqu'à une distance R_α du noyau, notons son énergie E :

$$E = \frac{z_\alpha z e^2}{4\pi\epsilon_0 R_\alpha}$$

Ensuite, il se trouve que la probabilité d'émission de particule alpha par unité de temps se trouve approximativement par l'inverse du temps de demi-vie. Cela illustre bien le fait que plus ce temps de demi-vie est long, moins il n'y a de probabilité qu'une particule alpha soit émise en une seconde. En utilisant les relations de la fonction d'onde obtenues grâce à l'approximation WKB, nous avons en particulier que :

$$\frac{P(\text{émission})}{\text{temps}} \approx \frac{1}{t_{1/2}} \approx e^{-2\gamma} \quad (\approx |\psi(r)|^2 \text{ effet tunnel}) \quad (\text{I.56})$$

où

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{1}{\hbar} \int_R^{R_\alpha} \sqrt{2m_\alpha(V(r) - E)} dr \\ &= \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_\alpha} \sqrt{\frac{z_\alpha z e^2}{4\pi\epsilon_0}} \int_R^{R_\alpha} \sqrt{\frac{1}{r} - \frac{1}{R_\alpha}} dr \\ &= \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_\alpha} \sqrt{\frac{z_\alpha z e^2}{4\pi\epsilon_0}} \int_R^{R_\alpha} \frac{1}{\sqrt{R_\alpha}} \sqrt{\frac{R_\alpha}{r} - 1} dr \\ &= \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_\alpha} \sqrt{\frac{z_\alpha z e^2}{4\pi\epsilon_0}} \sqrt{R_\alpha} \int_0^1 \sqrt{\frac{1-z}{z}} dz \quad (\text{grâce au changement de variable : } z = \frac{r}{R_\alpha}) \\ &\approx \frac{\pi}{2} \sqrt{R_\alpha} \quad (\text{intégrale calculée par un changement de variable comme } z = \cos^2(x) \text{ par exemple}) \end{aligned}$$

Enfin, en utilisant le fait que $R_\alpha = \frac{z_\alpha z e^2}{4\pi\epsilon_0 E}$, on a :

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\pi}{2\hbar} \sqrt{2m_\alpha} \left(\frac{z_\alpha z e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{\sqrt{E}} \\ \implies \log(t_{1/2}) &= a \frac{z}{\sqrt{E}} + b \quad \textbf{Loi de Geiger-Nuttal} \end{aligned} \quad (\text{I.57})$$

Remarque :

- Nous pouvons voir que cette équation I.57 met en relation l'inverse de la racine de l'énergie au logarithme du temps de demi-vie. Cela signifie qu'une grande augmentation du temps $t_{1/2}$ est équivalent à une légère diminution de l'énergie. On peut donc considérer que des isotopes qui émettent des particules alpha, à un temps de demi-vie d'ordres de grandeur assez variés, ont approximativement la même énergie ;
- Cette loi est bien vérifiée expérimentalement ;
- Elle explique également pourquoi la désintégration en noyau plus lourd est impossible (dépendance en m_α et z_α) Pourquoi ???

Chapitre 4

Formalisme de la Mécanique Quantique

Dans la première section de ce cours traitant de la physique quantique, il a été mentionné de la mesure de la position d'une particule, de son impulsion, et que pour tout **état quantique**, les incertitudes liées à la position et à l'impulsion obéissent à une certaine relation : la relation d'incertitude de Heisenberg. Dans la deuxième section, nous établissons les principes fondamentaux de la physique quantique, et dérivons une équation qui tient compte de la dualité onde-corpuscule. En régime non-relativiste, il s'agit de l'équation de Schrödinger. Dans la troisième, nous résolvons cette équation, qui est une équation d'onde, et introduisons donc une fonction solution, que nous appelons **fonction d'onde**. Une fonction d'onde décrit donc une particule quantique.

Dans ces sections, nous n'avons pas défini rigoureusement ce que nous entendons par "état quantique", et n'avons pas caractérisé les fonctions d'onde en termes de continuité, dérivabilité, domaine de définition, etc. C'est tout le sujet de cette partie : **formaliser cette nouvelle physique**.

Nous allons tout d'abord commencer par décrire les fonctions d'onde à l'aide de notions d'Analyse. Ensuite, nous introduisons le **formalisme de Dirac** qui sert à décrire et manipuler les **états quantiques**.

4.1 Expérience de Stern-Gerlach

L'expérience de Stern-Gerlach (1922) consistait à faire passer des atomes d'argent dans un champ magnétique non uniforme (fig 4.1). Classiquement, les atomes d'argent, ayant un moment cinétique et un moment magnétique orbital également nul, ne devraient pas subir l'influence du champ magnétique. L'expérience montre que le faisceau se **sépare en deux**. Ce résultat, inexpliqué par la compréhension "classique" de la matière, a trouvé une explication en physique quantique, avec l'introduction du moment cinétique de spin.

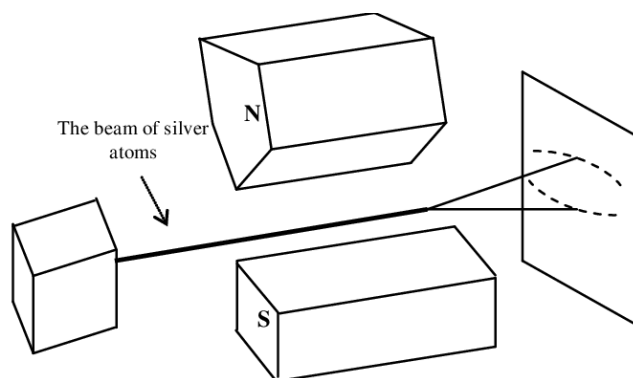


FIGURE 4.1 – Dispositif expérimental de l'expérience de Stern-Gerlach ([lien cliquable](#))

Mathématiquement, rappelons à toute fin utile que :

$$\text{Moment angulaire } \mathbf{L} = m\mathbf{r} \times \mathbf{v} \quad (\text{I.1})$$

$$\text{Moment magnétique } m = I\|\mathbf{S}\| = \frac{ev}{2\pi r}\pi r^2 = \frac{1}{2}evr = \frac{1}{2}\frac{e}{m}L \quad I = \frac{ev}{2\pi r} \quad (\text{I.2})$$

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2}\frac{e}{m}\mathbf{L} \quad (\text{I.3})$$

Où I est le courant et S est la surface considérée.

En pratique, les atomes/particules élémentaires suivent cette relation à un facteur prêt : $\mathbf{m} = \frac{g}{2} \frac{e}{m} \mathbf{L}$, où g est le **facteur de Landé**. Elle prend différentes valeurs en fonction de ce que nous considérons : nous avons $g = -2.002$ pour un électron, $g_n = -3.8$ et $g_p = 5.6$.

En pratique, nous mettrons en évidence la quantification du moment angulaire en mesurant le moment magnétique. L'énergie d'un moment magnétique dans un champ magnétique sera donnée par l'expression

$$E = \mathbf{m} \cdot \mathbf{B} \quad (\text{I.4})$$

Lorsque le champ est non-uniforme, nous observons un gradient d'énergie :

$$\mathbf{F} = \nabla \cdot (\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}) = \nabla \cdot (E) \quad (\text{I.5})$$

En faisant l'expérience, nous nous attendons donc à observer ce gradient d'énergie - et donc un "gradient de résultats". Ce n'est pas le cas : seul deux tâches sont observées. Chaque électron se comporte comme un aimant à seulement deux directions verticales possibles : Nord-Sud ou Sud-Nord. Cette propriété quantique s'appelle le spin, et s'écrit :

$$S = \pm \frac{\hbar}{2} \quad (\text{I.6})$$



FIGURE 4.2 – Une photo des rayons séparés, avec un message. La traduction donne : "Ci-contre, une preuve expérimentale du spin quantique. Nous vous félicitons pour la vérification expérimentale de votre théorie".

4.2 Espace mathématique des fonctions d'onde

La section actuelle ne figure pas dans les notes de Prof. Massar. Elles sont tirées de l'ouvrage de référence.

Jusqu'à présent, nous avons mentionné les fonctions d'onde à plusieurs reprises sans nous être définis un **espace de fonctions** auxquelles elles appartiennent. Or c'est un objet mathématique, il ne faudrait pas commettre trop de pêchés sans connaître sa nature (même si on est physicien). Nous savons qu'une fonction d'onde doit respecter

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

donc nous nous savons déjà qu'elle doit être de carré sommable.

$$\psi \in L^2$$

L'espace des fonctions de carré sommable est bien trop vaste. Pour décrire des quantités physiques, nous voulons de notre fonction qu'elle soit également continue et infiniment dérivable (afin de ne pas rencontrer de discontinuités à très petite échelle). Nous nommons \mathcal{F} l'espace ainsi obtenu. Cet espace, des fonctions de carré sommable, continues et infiniment dérivables, contient les fonctions partout définies (une particule dans le vide) comme les fonctions à support borné (une particule dans un laboratoire). Nous notons alors $\psi \in \mathcal{F}$.

$$\psi \in \mathcal{F} \subset L^2$$

4.2.1 Structure de \mathcal{F}

- L'espace des fonctions (c'est la terminologie que nous utiliserons pour \mathcal{F}) est un **espace vectoriel**.
- Un produit scalaire (\cdot, \cdot) est défini sur \mathcal{F} .

$$\forall \varphi, \psi \in \mathcal{F} : (\varphi, \psi) \doteq \int_{\mathbb{R}^3} \varphi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{I.7})$$

(φ, ψ) est le produit scalaire de $\psi(\mathbf{r})$ par $\varphi(\mathbf{r})$: elle converge toujours si φ et ψ appartiennent à \mathcal{F} .

Le produit scalaire est **sesquilinéaire**, et vérifie une égalité similaire à celle de Cauchy-Schwarz :

$$\forall \varphi_1, \varphi_2 : (\varphi_1, \varphi_2) \leq \sqrt{(\varphi_1, \varphi_1)} \sqrt{(\varphi_2, \varphi_2)} .$$

Ci-dessous, une série de propriétés découlant de [I.7](#) :

$$\begin{aligned} (\varphi, \psi) &= (\psi, \varphi)^* \\ (\varphi, \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2) &= \lambda_1 (\varphi, \psi_1) + \lambda_2 (\varphi, \psi_2) \\ (\lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2, \psi) &= \lambda_1^* (\varphi_1, \psi) + \lambda_2^* (\varphi_2, \psi) \end{aligned}$$

Le produit scalaire est *linéaire* par rapport à la seconde fonction du couple, et *anti-linéaire* par rapport à la première.

4.2.2 Opérateurs linéaires pour \mathcal{F}

Nous pouvons parler des opérateurs linéaires qui agissent sur des fonctions de \mathcal{F} . A est un tel opérateur si et seulement si

$$\forall \varphi \in \mathcal{F} : A\varphi = \psi \in \mathcal{F}$$

Soient A et B deux tels opérateurs. Alors, nous pouvons les prendre en produit et définir un troisième opérateur AB défini comme suit :

$$AB : \mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F} : \varphi \mapsto A[B(\varphi)] .$$

Similairement, nous pouvons définir

$$BA : \mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F} : \varphi \mapsto B[A(\varphi)] ,$$

et si nous faisons ça c'est parce qu'en général, $AB \neq BA$: on dit que les opérateurs ne **commutent pas**. On en profite pour définir un troisième opérateur, qui lui, prend deux opérateurs et vérifie s'ils commutent :

$$[\cdot, \cdot] : A, B \mapsto AB - BA$$

et on appelle cet opérateur **commutateur de A et de B** .

4.2.3 Bases orthonormées discrètes dans \mathcal{F}

Base ? Orthonormée ?

Continuons dans notre lancée matheuse ! Après avoir parlé de structure, d'opérateurs, parlons de base. Soit une base de \mathcal{F} , $\{u_i(\mathbf{r})\}$. Par définition,

$$\forall \varphi \in \mathcal{F} : \quad \exists \{c_i\}_{i=1,\dots} \text{ t.q. } \varphi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i u_i(\mathbf{r}), \quad (\text{I.8})$$

où les coefficients c_i sont dits qu'ils *représentent* φ dans la base $\{u_i(\mathbf{r})\}$.

La base est orthonormée pourvu que

$$(u_i, u_j) = \int_{\mathbb{R}^3} u_i^*(\mathbf{r}) u_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta_{ij}. \quad (\text{I.9})$$

Avec la représentation de toute fonction dans la base, nous pouvons réécrire le produit scalaire entre des fonctions φ et ψ représentées respectivement par des coefficients b_i et c_i comme :

$$(\varphi, \psi) = \sum_i b_i^* c_i$$

Ceci a pour implication directe

$$(\psi, \psi) = \sum_i |c_i|^2 \quad (\text{I.10})$$

Relation de fermeture

La *relation de fermeture* exprime que $\{u_i(\mathbf{r})\}$ est une base. Elle sera d'application pour vérifier à partir d'un ensemble de fonctions qu'elles forment bien une base de \mathcal{F} .

$\{u_i(\mathbf{r})\}$ est une base $\iff \forall \psi \in \mathcal{F}$, on a

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i (u_i, \psi) u_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.11})$$

$$= \sum_i \left[\int_{\mathbb{R}^3} u_i^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \right] u_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.12})$$

$$= \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{r}' \left[\underbrace{\sum_i u_i^*(\mathbf{r}') u_i(\mathbf{r})}_{G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \right] \psi(\mathbf{r}') \quad (\text{I.13})$$

$$= \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \quad (\text{I.14})$$

$$\iff G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{I.15})$$

$$\iff \sum_i u_i^*(\mathbf{r}') u_i(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{I.16})$$

La dernière égalité est la **relation de fermeture**. Nous pouvons alors montrer que toute fonction $\psi(\mathbf{r})$ quelconque peut s'écrire sous la forme

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \psi(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{I.17})$$

4.2.4 Généralisation de la notion de base

En mécanique quantique, il existe des bases qui n'appartiennent **pas** à \mathcal{F} , sur lesquelles il est tout de même important de compter pour développer des fonctions d'onde. Voici une série d'exemples particulièrement importants.

L'exemple des ondes planes

Un produit scalaire

L'espace des ondes planes,

$$\left\{ v_p(x) = e^{ipx/\hbar}, p \in \mathbb{R} \right\},$$

n'est pas de carré sommable. Par contre, si nous commettons un pêché et écrivons un produit scalaire (à une constante près) entre une fonction ψ de \mathcal{F} et un v_p comme s'il était dans \mathcal{F} (soyons fous!) :

$$(\psi, v_p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} dx \psi(x) e^{-ipx/\hbar}$$

Nous voyons que si nous définissons une fonction de p pour l'égalité ci-dessus, notre pêché se serait résumé en une Transformée de Fourier de ψ , soit quelque chose qui existe¹ ! Ceci motive à considérer notre ensemble d'ondes planes comme une base et de considérer la Transformée de Fourier comme un produit scalaire avec un v_p .

$$\bar{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} dx \psi(x) e^{-ipx/\hbar}$$

Des composantes

D'autre part, nous pouvons interpréter la transformée inverse

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} dp \bar{\psi}(p) e^{ipx/\hbar}$$

comme l'expression de ψ dans la base des v_p , avec comme composantes $\bar{\psi}(p)$, l'équivalent des c_i de l'équation (I.8).

Par l'identité de Parseval, nous avons aussi l'équivalent de la relation (I.10) :

$$(\psi, \psi) = \int_{\mathbb{R}} |\bar{\psi}(p)|^2 dp$$

Une relation d'orthonormalisation

Avec la relation (cf. livre de référence)

$$\frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} dk e^{iku} = \delta(u),$$

nous pouvons obtenir une relation qui ressemble à une belle relation d'orthonormalisation :

$$(v_p, v_{p'}) = \dots = \delta(p - p')$$

En comparant à (I.9), nous avons ici des indices continus, et avant on avait des indices discrets. Attention, ici, lorsque $p = p'$, nous n'avons pas 1 : ça diverge. On dit que v_p et $v_{p'}$ sont **orthonormés au sens de Dirac**.

Cet exemple des ondes planes motive l'extension du concept de base à des objets qui ne sont pas dans \mathcal{F} .

L'exemple des fonctions delta

Soit $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$. On introduit un ensemble de fonctions définies par $\zeta_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$. L'ensemble $\{\zeta_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})\}$ est la base des fonctions delta centrées en un point \mathbf{r}_0 ; $\zeta_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ n'étant pas de carré sommable, nous avons que $\zeta_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \notin \mathcal{F}$.

Nous pouvons alors réécrire la relation (I.17) sous la forme

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3r_0 \psi(\mathbf{r}_0) \zeta_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.18})$$

$$\psi(\mathbf{r}_0) = \int d^3r \zeta_{\mathbf{r}_0}^* \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{I.19})$$

1. C'est beau d'être physicien. On fait n'importe quoi tant que ça marche, et ça sera au matheux de vérifier.

Notion générale de base "orthonormée" continue

Une base orthonormée continue sera un ensemble de fonctions qui ont les propriétés suivantes.

1. Il s'agit d'un ensemble de fonctions $\{w_\alpha(\mathbf{r})\}$ repérées par un indice continu.
2. Les fonctions satisfont une **relation d'orthonormalisation** :

$$(w_\alpha, w_{\alpha'}) \doteq \int w_\alpha(\mathbf{r})^* w_{\alpha'}(\mathbf{r}) = \delta(w_\alpha - w_{\alpha'})$$

3. Les fonctions satisfont une **relation de fermeture** :

$$\int w_\alpha(\mathbf{r})^* w_\alpha(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

4.3 Formalisme de Dirac

Nous venons de voir qu'un état est caractérisé complètement par une fonction d'onde ψ . Sa valeur en \mathbf{r} peut être caractérisée par plusieurs ensembles de composantes différents, dépendant du choix de base (par exemple, la base des fonctions delta). Ainsi, pour généraliser la notion d'état quantique, il est préférable d'introduire des **vecteurs d'état**, qui correspondent chacun à un état quantique, afin de s'affranchir du choix d'une base (plusieurs ensembles de composantes pouvaient décrire le même état).

C'est dans cette démarche que Paul Dirac établit un formalisme pour la mécanique quantique en 1939, en conférant à un état quantique un aspect **vectoriel**.

4.3.1 Espace des états

Le vecteur que nous allons utiliser pour décrire un état quantique doit appartenir à un espace vectoriel. Nous notons l'**espace des états** \mathbb{H} . Celui-ci ne peut pas être quelconque, car il doit représenter quelque chose de physique. La section précédente sur les fonctions d'onde ont imposé que les fonctions d'onde devaient être (au moins) de carré sommable, $\varphi \in L^2$. Ceci nous posera une contrainte sur l'espace des états. Pour l'expliquer, introduisons la définition suivante d'un **espace de Hilbert**.

Définition 4.3.1 (Espace de Hilbert). *Un **espace de Hilbert** \mathbb{H} est un espace vectoriel complexe (de dimension finie ou infinie) muni d'un produit scalaire hermitien complet (toute suite de Cauchy converge).*

La classe L^2 est un espace de Hilbert (**démonstration ? exercice ?**). Alors, l'espace des états \mathbb{H} doit également être un espace de Hilbert. Il sera défini sur le corps des complexes.

Elements de \mathbb{H} : les bras

Les éléments de \mathbb{H} sont des vecteurs. Ils sont appelés "**kets**" et sont notés par le symbole $|\cdot\rangle$. Entre kets, il existe un produit scalaire (\cdot, \cdot) . Nous notons

$$\text{Produit scalaire dans } \mathbb{H} : (|\varphi\rangle, |\psi\rangle) \in \mathbb{C}$$

Nous sommes dans les complexes, ce produit scalaire est donc **sesquilinéaire** (nous reviendrons sur la définition du produit scalaire quelque peu après).

Les éléments de \mathbb{H}^* : les bras

Les éléments du dual de \mathbb{H} sont appelés "bras" et notés $\langle \cdot |$. Ces éléments sont des formes linéaires sur \mathbb{H} . Ainsi, pour le nombre $\langle \chi | (|\varphi\rangle) \in \mathbb{C}$, nous simplifierons l'écriture en écrivant $\langle \chi | \varphi \rangle$ (ceci est un nombre!).

4.3.2 Correspondance entre ket et bra, et produit scalaire hermitien

Admettons sans démonstration les résultats suivants :

- A tout ket correspond un bra. Soit $|\varphi\rangle$ un ket. Le bra associé $\langle \varphi |$ est la fonctionnelle linéaire de \mathbb{H}^* telle que pour tout ket $|\psi\rangle \in \mathbb{H}$,

$$\langle \varphi | \psi \rangle = (|\varphi\rangle, |\psi\rangle).$$

- La correspondance ket \rightarrow bra est antilinéaire.

$$|\psi\rangle = \alpha |\Phi\rangle + \beta |\Phi'\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle \psi | = \bar{\alpha} \langle \Phi | + \bar{\beta} \langle \Phi' |$$

- A tout bra ne correspond pas forcément un ket j'ajouterais une explication – je n'ai pas encore lu celle du Cohen.

La correspondance ket \rightarrow bra est très intéressante. Si nous considérons le produit scalaire $(|\varphi\rangle, |\psi\rangle)$ et que nous considérons le bra $\langle\varphi|$ associé au ket $|\varphi\rangle$, nous avons alors une écriture du produit scalaire en termes de bras et de kets uniquement. Nous appelons cette notation *braket*.

Notation simplifiée du produit scalaire dans \mathbb{H} : la notation braket

$$(|\varphi\rangle, |\psi\rangle) = \langle\varphi|\psi\rangle \in \mathbb{C}$$

Propriétés du produit scalaire avec la notation de Dirac

Le produit scalaire hermitien est une application linéaire à droite, anti-linéaire à gauche, symétrique conjuguée, et définie positive. Ces propriétés s'écrivent comme suit :

- i) Linéaire à droite : $\langle\varphi|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle = \lambda_1\langle\varphi|\psi_1\rangle + \lambda_2\langle\varphi|\psi_2\rangle$
- ii) Anti-linéaire à gauche : $\langle\lambda_1\varphi_1 + \lambda_2\varphi_2|\psi\rangle = \lambda_1^*\langle\varphi_1|\psi\rangle + \lambda_2^*\langle\varphi_2|\psi\rangle$
- iii) Symétrique conjuguée : $\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle^*$
- iv) Définie positive : $\langle\psi|\psi\rangle > 0$, nul $\iff |\psi\rangle = \mathbf{0}$

Remarque 4.3.2. Si λ est un nombre complexe et $|\psi\rangle$ un ket, alors $\lambda|\psi\rangle$ est un ket. Nous l'écrirons parfois $|\lambda\psi\rangle$. Il faudra alors faire attention que la relation entre bra et ket étant anti-linéaire, $\langle\lambda\psi| = \overline{\lambda}\langle\psi|$.

Remarque 4.3.3. Nous sommes dans un espace projectif de Hilbert. Dès lors,

$$|\psi\rangle \sim |\varphi\rangle \quad \text{quand} \quad |\psi\rangle = \lambda|\varphi\rangle$$

4.3.3 Application du formalisme de Dirac à quelques états quantiques

Après avoir défini les vecteurs représentants des états quantiques en leur donnant un espace vectoriel et un produit scalaire, introduisons premièrement quelques propriétés qui ont un sens physique direct. Ensuite, donnons quelques exemples d'états quantiques écrits dans le formalisme de Dirac.

Propriétés dues à l'interprétation probabiliste

Notons que l'interprétation probabiliste de la mécanique quantique implique deux choses : que la fonction d'onde soit normée, et la conservation de la probabilité. Ces deux propriétés ont une traduction dans le formalisme de Dirac.

1. Les états quantique sont normalisés.

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1 \tag{I.20}$$

Ceci est l'équivalent de $\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1$.

2. Les états quantiques sont définis à une phrase près.

$$|\psi\rangle \quad \text{et} \quad e^{i\varphi}|\psi\rangle, \quad \varphi \in \mathbb{R} \tag{I.21}$$

représentent le même état quantique. Ceci est une conséquence de la conservation de la probabilité.

Problème

Insérer démonstration : faite au TP2

Exemples d'états quantiques

Spin $\frac{1}{2}$: base orthonormée = $\left\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\right\}$.

Nous pouvons définir un état arbitraire :

$$|\psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |\uparrow\rangle + e^{i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} |\downarrow\rangle \quad (\text{I.22})$$

Où $\theta \in [0, \pi]$ et $\varphi \in [0, 2\pi]$ et θ, φ appartiennent à la sphère de Bloch.

Si $|\varphi\rangle = \cos \frac{\theta'}{2} |\uparrow\rangle + e^{i\varphi'} \sin \frac{\theta'}{2} |\downarrow\rangle$, alors le produit scalaire donnera

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta'}{2} + e^{i\varphi-\varphi'} \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta'}{2} \quad (\text{I.23})$$

Oscillateur harmonique : base orthonormée = $\left\{|n\rangle : n = 0, 1, 2, \dots\right\}$ et les états d'énergies sont donnés par $E_n = \hbar\omega \left\{n + \frac{1}{2}\right\}$.

Nous pouvons définir un état arbitraire par $|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$ avec $\sum_n |c_n|^2 = 1$.

4.4 Opérateurs linéaires

$$A : \mathbb{H} \rightarrow \mathbb{H} : |\psi\rangle \mapsto A|\psi\rangle$$

est un opérateur linéaire si et seulement si $A(a|\psi\rangle + b|\varphi\rangle) = a(A|\psi\rangle) + b(A|\varphi\rangle)$. Définissons certaines formes d'opérateurs linéaires particulières.

4.4.1 Opérateurs d'opérateurs

Soient A et B deux opérateurs linéaires de \mathbb{H} .

— Le **produit d'opérateurs** entre A et B est défini comme suit :

$$AB : \left(\begin{array}{ccc} \mathbb{H} & \longrightarrow & \mathbb{H} \\ |\psi\rangle & \longmapsto & A(B|\psi\rangle) \end{array} \right)$$

B agit d'abord sur ket $|\psi\rangle$ pour donner $B|\psi\rangle$, et A agira ensuite sur $B|\psi\rangle$.

— En général, $AB \neq BA$, le **commutateur** $[A, B]$ de A, B est par définition $[A, B] = AB - BA$.

— **Anticommutateur** : $\left\{A, B\right\} = AB + BA$.

4.4.2 Ecriture "ket-bra" d'un opérateur

Nous savons que $\langle\psi|\varphi\rangle$ est le nombre complexe résultant du produit scalaire entre le ket $|\varphi\rangle$ et le ket $|\psi\rangle$ qui a $\langle\psi|$ comme bra associé. A présent, écrivons ceci dans l'autre sens : $|\psi\rangle\langle\varphi|$. Si on se fie aux règles "symboliques" du formalisme de Dirac, ce nouvel objet correspond à un nouvel opérateur linéaire, vu qu'on peut l'appliquer à un ket et obtenir un vecteur de \mathbb{H} .

$$|\psi\rangle \underbrace{\langle\varphi| \quad |\chi\rangle}_{\text{Produit scalaire}} = |\psi\rangle\langle\varphi|\chi\rangle$$

Application directe de l'écriture ket-bra d'un opérateur : les projecteurs

Définissons l'opérateur suivant en écriture ket-bra :

$$P_\psi \doteq |\psi\rangle\langle\psi| : \left(\begin{array}{ccc} \mathbb{H} & \longrightarrow & \mathbb{H} \\ |\varphi\rangle & \longmapsto & \langle\psi|\varphi\rangle|\psi\rangle \end{array} \right)$$

Cet opérateur est un projecteur sur le vecteur (l'état) $|\psi\rangle$. En effet, il envoie tout vecteur $|\varphi\rangle$ sur un vecteur parallèle à $|\psi\rangle$ avec un coefficient de proportionnalité qui vaut le produit scalaire entre les deux divisé par la norme de $|\psi\rangle$ (qui vaut 1 dans ce formalisme).

Le lecteur observera que $P_\psi^2 = P_\psi$ (et c'est assez trivial!) : projeter deux fois revient à la même chose que projeter une fois.

4.4.3 Action d'un opérateur linéaire sur le dual/un bra

Soit A un opérateur linéaire sur \mathbb{H}^* (et non sur \mathbb{H} cette fois!). La définition de A sur \mathbb{H}^* est la suivante :

$$A : \left(\begin{array}{ccc} \mathbb{H}^* & \longrightarrow & \mathbb{H}^* \\ \langle\varphi| & \longmapsto & \langle\varphi|A \end{array} \right) .$$

Ce nouvel opérateur $\langle\varphi|A$ agit sur un ket $|\psi\rangle$ de la manière suivante :

$$\langle\varphi|A : \left(\begin{array}{ccc} \mathbb{H} & \longrightarrow & \mathbb{H} \\ |\psi\rangle & \longmapsto & (\langle\varphi|A)|\psi\rangle = \langle\varphi|A|\psi\rangle \end{array} \right) .$$

Remarque 4.4.1. Observons que l'ordre dans lequel apparaît les symboles a une importance capitale. Seuls les nombres complexes peuvent être déplacés sans influencer le résultat (attention, les nombres complexes qui sortent d'un bra subissent une conjugaison, comme l'indique la remarque 4.3.2).

4.5 Opérateur adjoint A^\dagger

Soit A un opérateur linéaire dans \mathbb{H} . Nous savons qu'à tout ket correspond un bra. Nous savons aussi qu'en appliquant A à un ket $|\psi\rangle$, on obtient un nouveau ket $A|\psi\rangle$:

$$|\psi'\rangle = A|\psi\rangle .$$

Nous définissons l'opérateur adjoint de A l'opérateur A^\dagger qui, agissant sur le bra $\langle\psi|$ correspondant à $|\psi\rangle$, donne un bra $A^\dagger\langle\psi|$ qui est précisément le bra correspondant au ket $|\psi'\rangle$ (la définition est assez fastidieuse dite comme ça mais c'est pour ça que les mathématiques sont plus efficaces que la langue française par moments).

$$\langle\psi'| = \langle\psi|A^\dagger$$

Une écriture plus compacte peut être la suivante.

Définition 4.5.1. Soit $A : \mathbb{H} \rightarrow \mathbb{H}$ un opérateur linéaire. Nous définissons l'opérateur adjoint $A^\dagger : \mathbb{H} \rightarrow \mathbb{H}$ par $\langle\psi|A^\dagger|\varphi\rangle = \langle\varphi|A|\psi\rangle^*$ pour tout $|\psi\rangle, |\varphi\rangle$.

Si $\{|u_i\rangle\}$ forme une base orthonormée, alors :

$$\rightarrow \langle u_i|A|u_j\rangle = a_{ij}$$

$$\rightarrow \langle u_i|A^\dagger|u_j\rangle = a_{ij}^*$$

$$\rightarrow A^\dagger = \overline{A^T} \text{ est la transposée conjuguée }^2.$$

4.5.1 Propriétés intéressantes

Nous donnons ici une série de propriétés de l'opérateur adjoint A^\dagger .

2. Ask teacher what's up.

1. $(A^\dagger)^\dagger = A$
2. $(\lambda A)^\dagger = \lambda^* A^\dagger$ pour tout $\lambda \in \mathbb{C}$.
3. $(A + B)^\dagger = A^\dagger + B^\dagger$
4. $(AB)^\dagger = A^\dagger B^\dagger$.
5. Si $A = |\alpha\rangle\langle\beta|$, alors $A^\dagger = |\beta\rangle\langle\alpha|$.

L'on pourrait également introduire des "règles" pour obtenir le conjugué hermitique d'une expression :

1. Les constantes doivent être remplacées par leur complexe conjugué
2. Les bras deviennent des kets (le ket associé)
3. Les kets deviennent des bras (le bra associé)
4. L'ordre des facteurs doit être inversé

4.5.2 Exemples d'opérateurs

1. Soit $A = |\alpha\rangle\langle\beta|$. Alors,

$$\langle\varphi|A|\psi\rangle = \langle\varphi|\{|\alpha\rangle\langle\beta|\}|\psi\rangle \quad (\text{I.24})$$

$$= \langle\varphi|\alpha\rangle\langle\beta|\psi\rangle \quad (\text{I.25})$$

$$\text{Et } A|\psi\rangle = |\alpha\rangle\langle\beta|\psi\rangle \quad (\text{I.26})$$

2. Soit $\{(u_i)\}$ une base orthonormée. Nous avons que $\langle u_i|u_j\rangle = \delta_{ij}$. De plus, nous appelons *éléments de la matrice* A l'opérateur

$$\langle u_i|A|u_j\rangle = a_{ij} \quad (\text{I.27})$$

Nous pouvons représenter A dans la base via

$$A = \sum_{i,j} a_{ij} |u_i\rangle\langle u_j| \quad (\text{I.28})$$

4.6 Opérateur Hermitien et observable

Définition 4.6.1. Un opérateur A est Hermitien (ou encore Hermitique) lorsque $A = A^\dagger$.

Proposition 4.6.2. En particulier, nous avons alors que $\langle u_i|A|u_j\rangle = a_{ij} = \langle u_i|A^\dagger|u_j\rangle = \overline{a_{ji}}$.

Définition 4.6.3. Un opérateur Hermitien est dit observable lorsqu'il possède une base de vecteurs propres.

4.6.1 Equation aux vecteurs propres

Soit

$$A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle. \quad (\text{I.29})$$

Proposition 4.6.4. Lorsque $A = A^\dagger$ est Hermitien, les valeurs propres sont réelles.

Démonstration. $\lambda = \langle\psi|A|\psi\rangle = \langle\psi|A^\dagger|\psi\rangle = \overline{\langle\psi|A|\psi\rangle} = \overline{\lambda}$. ■

Proposition 4.6.5. Lorsqu'un opérateur est Hermitien, alors les vecteurs propres associés à des valeurs propres distinctes sont orthogonaux.

$$A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \quad A|\Phi\rangle = \lambda'|\Phi\rangle \quad (\text{I.30})$$

Démonstration.

$$\begin{aligned} \lambda\langle\Phi|\psi\rangle &= \langle\Phi|(A|\psi\rangle) = \langle\Phi|A^\dagger|\psi\rangle = \langle\psi|A|\Phi\rangle^* \\ &= \langle\psi|(\lambda'|\Phi\rangle)^* = \lambda'^* \langle\psi|\Phi\rangle^* = \lambda' \langle\Phi|\psi\rangle \end{aligned}$$

Nous avons en général que $\lambda - \lambda' \neq 0$. Dès lors, il s'ensuit que $\langle\Phi|\psi\rangle = 0$: la conclusion s'ensuit. ■

Proposition 4.6.6. Pour un opérateur Hermitien A , nous avons que :

- En dimension finie, A possède une base orthonormée de vecteurs propres.
- En dimension infinie, cela n'est pas nécessairement le cas.

Démonstration. Cette propriété n'est pas démontrée. Pour une preuve détaillée, se référer aux notes 2019-2020 de MATH-F102 (second quadrimestre) par Samuel FIORINI. ■

4.6.2 Exemples d'opérateurs

- **Projecteurs** : Soit un opérateur π tel que : $\begin{cases} \pi = \pi^\dagger \\ \pi^2 = \pi \end{cases}$. Les valeurs propres sont alors soit 0, soit 1.

Démonstration.

$$\begin{aligned} \pi |\psi\rangle &= \lambda |\psi\rangle \\ \lambda \langle\psi|\psi\rangle &= \langle\psi|\pi|\psi\rangle = \langle\psi|\pi^2|\psi\rangle \\ &= (\langle\psi|\pi)(\pi|\psi\rangle) \\ &= \lambda \bar{\lambda} \langle\psi|\psi\rangle \end{aligned} \quad \lambda \in \mathbb{R}$$

Dès lors, nous avons que $\lambda^2 = \lambda$: soit donc $\lambda = 0$ ou $\lambda = 1$. ■

Nous avons alors que $|\psi\rangle$ et $\langle\psi|$ sont des projecteurs $\forall |\psi\rangle$.

Remarque 4.6.7. Une application linéaire ψ tel que $\psi^2 = \psi$ est dite idempotente.

Définition 4.6.8. Si $\{|u_i\rangle : i \in \mathbb{N}\}$ est une base orthonormée et si I est un sous-ensemble de \mathbb{N} , alors $\pi = \sum_{i \in I} |u_i\rangle\langle u_i|$ est un projecteur.

- **Oscillateur harmonique** : Soit $\{|n\rangle : n \in \mathbb{N}\}$. Nous définissons alors plusieurs opérations :
- Opérateur destruction : $a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$ et $a|0\rangle = 0$. En particulier, les éléments de la matrice de a sont donnés par $\langle m|a|n\rangle = \sqrt{n}\delta_m^{n-1}$.
 - Opérateur création : Soit a^\dagger l'hermitien conjugué de a . Nous avons alors que $a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$.
- **Opérateur identité** : Soit $\mathbb{I}|\psi\rangle = |\psi\rangle$ pour tout $|\psi\rangle$ sur une base orthonormée $\{|u_i\rangle : i \in \mathbb{N}\}$. Alors, nous avons que $\mathbb{I} = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i|$. Il s'agit de la définition de l'opérateur identité.
- **Spin $\frac{1}{2}$** : Soit une base orthonormée $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$.

Chapitre 5

Postulats de la Mécanique Quantique

Dans ce chapitre, nous allons énoncer les postulats de la mécanique quantique selon le formalisme développé en 4. Ils permettront de répondre aux questions suivantes :

1. Comment décrire mathématiquement l'état d'un système quantique à un instant donné ?
2. Comment, cet état étant donné, prévoir les résultats de mesure des diverses grandeurs physiques ?
3. Comment trouver l'état du système à un instant t quelconque lorsqu'on connaît ce état à l'instant t_0 ?

5.1 Énoncé des postulats

PREMIER POSTULAT - Vecteur d'état $|\psi\rangle$

A tout système quantique correspond au moins un *espace de Hilbert* complexe et séparable \mathbb{H} dans lequel la théorie quantique du système peut-être formulée. Tout état accessible du système quantique correspond alors à un *vecteur normé* $|\psi\rangle$ dans \mathbb{H} dont la phase globale est arbitraire.

Ce postulat a plusieurs implications :

- Tout système quantique est placé dans un espace vectoriel : cela implique un *principe de superposition*. De fait, si $|\psi_1(t)\rangle$ et $|\psi_2(t)\rangle$ sont des vecteurs d'états, alors $\alpha|\psi_1(t)\rangle + \beta|\psi_2(t)\rangle$ est également un vecteur d'état.
- Le produit scalaire $\langle\psi|\varphi\rangle$ est sesquilinéaire. Nous pouvons alors effectuer des calculs d'angles et de distances dans \mathbb{H} .
- Un état du système est bien défini *séparément* des grandeurs observables, celles-ci modifiant son état.

SECOND POSTULAT - Observables $|\hat{P}\rangle$

A toute grandeur classique correspond un *opérateur hermitien* \hat{P} agissant dans \mathbb{H} . Le processus de mesure quantique consiste à relever les propriétés fondamentales de ces opérateurs. En d'autres termes, les résultats de la mesure d'une observable sont les diverses valeurs propres (réelles) de cette observable.

Lorsque l'opérateur A possède une base de vecteurs propres, nous pouvons écrire A sous la forme

$$A = \sum_n a_n P_n \quad (\text{I.1})$$

où a_n est une valeur propre de A et P_n est un projecteur sur le sous-espace propre de A de la valeur propre a_n .

La probabilité d'observer le résultat a_n dans l'état $|\psi\rangle$ est donnée par $P(a_n) = \langle\psi|P_n|\psi\rangle$ où P_n est un projecteur.

Nous pouvons vérifier que cela respecte bien les axiomes de la théorie des probabilités :

1. **Normalisation** : $\sum_n P(a_n) = \sum_n \langle\psi|P_n|\psi\rangle = \langle\psi|\sum_n P_n|\psi\rangle = \langle\psi|\mathbb{I}|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1$.
2. **Positivité** : $P(a_n) = \langle\psi|P_n|\psi\rangle = \langle\psi|P_n^2|\psi\rangle = \|\hat{P}_n|\psi\rangle\|^2 \geq 0$.

3. **Probabilité indépendante de la phase.** En effet, lorsque $|\psi\rangle \rightarrow e^{i\varphi} |\psi\rangle$, $P(a_n)$ ne change pas.

TROISIEME POSTULAT - Interprétation probabiliste

Le résultat d'une mesure sur un opérateur \hat{A} à un instant donné est aléatoire. Si ce résultat est une valeur propre a , la probabilité d'obtenir précisément cette valeur propre plutôt qu'une autre dans le spectre de \hat{A} est donnée par le module carré de la projection de l'état sur l'état propre $|a\rangle$ associé à la valeur propre mesurée.

- Nous ne sommes en mesure que d'effectuer des prédictions probabilistes. Il faut dès lors effectuer un grand nombre d'expériences. Nous n'avons accès qu'aux *valeurs moyennes* de \hat{A} , et les écart-types associés.
- Le Théorème d'Heisenberg $\Delta A \Delta B \geq \frac{\|[\hat{A}, \hat{B}]\|}{2}$ implique que deux observables qui ne commutent pas ne peuvent pas être observées en même temps.
- *Règle de Born* (spectre discret) : La probabilité de transition entre les états $|\psi\rangle$ et $|\varphi\rangle$ est donnée par $P_\varphi = \|\langle\varphi|\psi\rangle\|^2$ lorsque le spectre est discret non-dégénéré.
- *Règle de Born* (spectre continu) : La probabilité $dP(\alpha)$ d'obtenir un résultat entre α et $\alpha + d\alpha$ est donnée par $dP = \|\langle u_\alpha|\psi\rangle\|^2 d\alpha$.

5.1.1 Valeur moyenne d'une observable \hat{A}

Définition 5.1.1. La moyenne $\langle\hat{A}\rangle$ d'une observable \hat{A} par rapport à un état $|\psi\rangle$ est donnée par

$$\langle A \rangle = \sum_n a_n P(a_n) = \sum_n a_n \langle \psi | P_n | \psi \rangle = \langle \psi | \sum_n a_n P_n | \psi \rangle \quad \langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle \quad (\text{I.2})$$

5.1.2 Ecart quadratique moyen

Lemme 5.1.2. $A^2 = \sum_n a_n^2 P_n$

Démonstration.

$$A^2 = \left(\sum_n a_n P_n \right) \left(\sum_{n'} a_{n'} P_{n'} \right) = \sum_{nn'} a_n a_{n'} P_n P_{n'} = \sum_n a_n^2 P_n.$$

Effectivement, remarquons que $P_n P_{n'}$ revient à $\delta_{nn'} P_n$. ■

Proposition 5.1.3. L'incertitude d'une observable \hat{A} est donnée par

$$\Delta \hat{A} = \sqrt{\langle \psi | A^2 | \psi \rangle - \langle \psi | A | \psi \rangle^2} \quad (\text{I.3})$$

Démonstration.

$$\begin{aligned} \Delta A^2 &= \sum_n a_n^2 P(a_n) - \langle A \rangle^2 \\ &= \sum_n a_n^2 \langle \psi | P_n | \psi \rangle - \langle A \rangle^2 \\ &= \sum_n a_n^2 \langle \psi | P_n | \psi \rangle - \langle A \rangle^2 \\ &= \langle \psi | \sum_n a_n^2 P_n | \psi \rangle - \langle A \rangle^2 \\ &= \langle \psi | A^2 | \psi \rangle - \langle \psi | A | \psi \rangle^2. \end{aligned}$$

Remarque 5.1.4. Nous ne pouvons pas mesurer simultanément des observables qui ne commutent pas. A l'inverse, nous **pouvons** mesurer simultanément des observables qui commutent : $[A, B] = 0$. Ceci constitue une réécriture et généralisation du principe d'incertitude d'Heisenberg (I.1). ■

QUATRIEME POSTULAT - Postulat de la mesure

Si la mesure de l'observable \hat{A} sur le système dans l'état $|\psi\rangle$ fournit une valeur propre λ (associée au vecteur propre $|\lambda\rangle$), l'état du système immédiatement après la mesure est *projeté* sur le sous-espace propre associé à λ .

- La mesure de $|\psi\rangle \rightarrow \hat{P}|\psi\rangle \propto |\lambda\rangle$ s'effectue au moyen d'un projecteur orthogonal $\hat{P}^2 = \hat{P}$, $\hat{P}^\dagger = \hat{P}$.
- C'est un processus *irréversible* qui ne conserve pas la probabilité. Après une mesure, on parle de "perte de la cohérence quantique".
- Aux échelles microscopiques, toute mesure perturbe fortement le système (exemple : Effet Compton).

5.1.3 Evolution des systèmes dans le temps

CINQUIEME POSTULAT - Évolution des États

A tout système peut-être associé un opérateur hermitien \hat{H} appelé Hamiltonien et représentant l'énergie totale du système. Cet opérateur régit l'évolution temporelle du vecteur d'état $|\psi(t, \mathbf{x})\rangle$ au moyen de l'équation de Schrödinger

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

- L'évolution est *unitaire*, c'est à dire que $|\psi(t, \mathbf{x})\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0, \mathbf{x})\rangle$ par conservation de la probabilité.
- Un état stationnaire est un état propre de l'hamiltonien.
- Dans un potentiel stationnaire, l'évolution des états s'écrit

$$U(t, t_0) = e^{-i\omega t} = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (\text{I.4})$$

comme nous l'explique l'équation (??).

Soit une base $\{|u_i\rangle\}$ orthonormée. Alors,

$$|\psi(t)\rangle = \sum_i c_i(t) |u_i\rangle \quad (\text{I.5})$$

$$H(t) = \sum_{ii'} |u_i\rangle \langle u_{i'}| H_{ii'}(t) \quad (\text{I.6})$$

Proposition 5.1.5. Soit $|\psi(t)\rangle$ une solution de l'équation de Schrödinger (??). Alors, le produit scalaire $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle$ est constante.

Démonstration.

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \left(\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \right) |\psi(t)\rangle + \langle \psi(t) | \left(\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \right) \quad (\text{I.7})$$

Remarquons que H est un opérateur hamiltonien. Dès lors,

$$\langle \psi(t) | H = -i \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \quad H^\dagger = H. \quad (\text{I.8})$$

Dès lors,

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = i \langle \psi(t) | H(t) | \psi(t) \rangle - i \langle \psi(t) | H(t) | \psi(t) \rangle = 0. \quad (\text{I.9})$$

■

Remarque 5.1.6. Nous prenons $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = 1$.

5.1.4 Réduction du paquet d'onde

Supposons que nous souhaitons mesurer, en un instant t donné, une grandeur physique \mathcal{A} . Si nous connaissons $|\psi\rangle$, nous pouvons¹ obtenir les probabilités des différents résultats possibles. Cependant, en effectuant l'expérience, nous n'obtiendront qu'un seul des résultats possible : ce faisant après avoir obtenu le résultat a_n ², on postule que l'état du système change : $|\psi\rangle \rightarrow |u_n\rangle$.

1. à travers des techniques qui seront expliquées ultérieurement.

2. on parle de la valeur propre a_n .

SIXIEME POSTULAT - Réduction du paquet d'onde

Si la mesure de la grandeur physique A , à l'instant t , sur un système représenté par le vecteur $|\psi\rangle$ donne comme résultat la valeur propre a_n , alors l'état du système immédiatement après la mesure est projeté sur le sous-espace propre associé à a_n .

$$|\psi'\rangle = \frac{\hat{P}_n |\psi\rangle}{\sqrt{P(a_n)}}$$

Où $P(a_n)$ est la probabilité de trouver comme résultat la valeur propre a_n , et \hat{P}_n est l'opérateur projecteur défini par $\hat{P}_n = \sum_{k=1}^{g_n} |u_{n,k}\rangle\langle u_{n,k}|$, où g_n est le degré de dégénérescence de la valeur propre a_n et les $|u_{n,k}\rangle$ sont les vecteurs de son sous-espace propre.

5.1.5 Hamiltonien indépendant du temps

Lorsque l'Hamiltonien ne dépend pas du temps, nous parlons de système *conservatif*. Rappelons l'équation aux valeurs propres (??) :

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

Où les $|\varphi_{n,\tau}\rangle$ forment une base de vecteurs propres (H est une observable). En particulier, notons que H étant hermitique, cette dernière égalité peut se réécrire :

$$\langle \varphi_{n,\tau} | H = E_n \langle \varphi_{n,\tau} | \quad (\text{I.10})$$

Nous allons montrer que E_n et $|\varphi_{n,\tau}\rangle$ suffisent à déterminer les solutions de l'équation de Schrödinger.

Notons que $|\varphi_{n,\tau}\rangle$ formant une base, nous pouvons pour chaque valeur de t développer un état du système $|\psi\rangle$ dans la base :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n,\tau} c_{n,\tau}(t) |\varphi_{n,\tau}\rangle \quad (\text{I.11})$$

Où $c_{n,\tau}(t) = \langle \varphi_{n,\tau} | \psi(t) \rangle$. Projetons alors l'équation de Schrödinger sur chacun des états $|\varphi_{n,\tau}\rangle$. Nous obtenons que :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \varphi_{n,\tau} | \psi(t) \rangle &= \langle \varphi_{n,\tau} | H | \psi(t) \rangle \\ i\hbar \partial_t c_{n,\tau}(t) &= E_n \langle \varphi_{n,\tau} | \psi(t) \rangle = E_n c_{n,\tau} \end{aligned}$$

Nous obtenons alors l'équation différentielle d'ordre 1 en $c_{n,\tau}(t)$

$$i\hbar \partial_t c_{n,\tau}(t) = E_n c_{n,\tau}. \quad (\text{I.12})$$

Sa solution générale est donné par

$$c_{n,\tau}(t) = c_{n,\tau}(t_0) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} (t-t_0)} \quad (\text{I.13})$$

Dès lors, le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ vaudra

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t_0) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} (t-t_0)} |\varphi_{n,\tau}\rangle \quad (\text{I.14})$$

Pour résoudre l'équation de Schrödinger avec un Hamiltonien indépendant du temps, il suffit de diagonaliser l'Hamiltonien et de connaître la décomposition de $|\psi\rangle$ à l'instant initial dans la base des vecteurs propres de \mathbb{H} .

Remarque 5.1.7. Nous venons de dériver un résultat obtenu précédemment, précisément dans la discussion autour de l'équation (??).

5.1.6 Opérateurs unitaires

La notion d'unité est introduite en A.1 ; plus spécifiquement en les définitions A.1.4 et en A.1.5. En utilisant les notations introduites dans en 4, nous pouvons réécrire cela sous la forme

$$U^{-1} = U^\dagger \quad (\text{I.15})$$

$$UU^\dagger = U^\dagger U = \mathbb{I} \quad (\text{I.16})$$

Proposition 5.1.8. Soit U une application unitaire. Soient $|\psi\rangle, |\varphi\rangle$ deux kets. Notons

$$\begin{aligned} |\tilde{\psi}\rangle &= U |\psi\rangle \\ |\tilde{\varphi}\rangle &= U |\varphi\rangle. \end{aligned}$$

Alors, le produit scalaire est conservé :

$$\langle \tilde{\psi} | \tilde{\varphi} \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle. \quad (\text{I.17})$$

Proposition 5.1.9. Soit $\{|i\rangle\}$ une base orthonormée et U une matrice unitaire. Alors, $\{U|i\rangle\} = |i\rangle$ est également une base orthonormée et

$$|\tilde{i}\rangle = U|i\rangle = \sum_j |j\rangle \langle j| U|i\rangle = \sum_j |j\rangle U_{ji} \quad (\text{I.18})$$

est la matrice de changement de base.

Proposition 5.1.10. Si U et V sont des matrices unitaires, alors UV est unitaire.

Proposition 5.1.11. Si U est unitaire et $|\psi\rangle$ est un vecteur propre de U

$$U|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \quad \rightarrow \|\lambda\|^2 = 1. \quad (\text{I.19})$$

De plus, $\lambda = e^{i\varphi}$. Nous pouvons diagonaliser une matrice unitaire

$$U = \sum_j e^{i\varphi_j} |i\rangle \langle j| \quad (\text{I.20})$$

Où $\{|j\rangle\}$ est une base orthonormée de vecteurs propres.

Théorème 5.1.12. Si U est une matrice $n \times n$ telle que $\langle \psi | U^\dagger U | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle$ pour tout $|\psi\rangle$, alors U est unitaire³ et donc $U^\dagger U = \mathbb{I}$.

Démonstration. En utilisant le premier postulat de la Mécanique Quantique, nous pouvons écrire tout état sous la forme $|\psi\rangle = |\alpha\rangle + e^{i\varphi} |\beta\rangle$. Dès lors,

$$\begin{aligned} \langle \psi | U^\dagger U | \psi \rangle &= \langle \psi | \psi \rangle \\ (|\alpha\rangle + e^{-i\varphi} |\beta\rangle)(U^\dagger U)(|\alpha\rangle + e^{i\varphi} |\beta\rangle) &= (|\alpha\rangle + e^{-i\varphi} |\beta\rangle)(|\alpha\rangle + e^{i\varphi} |\beta\rangle) \\ \langle \alpha | U^\dagger U | \alpha \rangle + e^{-i\varphi} \langle \beta | U^\dagger U | \alpha \rangle + e^{i\varphi} \langle \alpha | U^\dagger U | \beta \rangle + \langle \beta | U^\dagger U | \beta \rangle &= \langle \alpha | \alpha \rangle + e^{-i\varphi} \langle \beta | \alpha \rangle + e^{i\varphi} \langle \alpha | \beta \rangle + \langle \beta | \beta \rangle \end{aligned}$$

Or, nous avons que

$$\langle \alpha | U^\dagger U | \alpha \rangle = \langle \alpha | \alpha \rangle \quad \langle \beta | U^\dagger U | \beta \rangle = \langle \beta | \beta \rangle.$$

Dès lors,

$$\begin{aligned} \langle \beta | U^\dagger U | \alpha \rangle &= \langle \beta | \alpha \rangle & \forall |\alpha\rangle |\beta\rangle, \\ \langle \alpha | U^\dagger U | \beta \rangle &= \langle \alpha | \beta \rangle & \forall |\alpha\rangle |\beta\rangle. \end{aligned}$$

Ce qui implique alors que $U^\dagger U = \mathbb{I}$. ■

Proposition 5.1.13. Si $|\psi\rangle$ est une solution de l'équation de Schrödinger, alors il existe un opérateur linéaire $U(t, t_0)$ tel que

$$|\psi(t, t_0)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle. \quad (\text{I.21})$$

En utilisant ce résultat, nous obtenons que

$$\begin{aligned} i\partial_t U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle &= H(t)U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle & \forall |\psi(t_0)\rangle \\ i\partial_t U(t, t_0) &= H(t)U(t, t_0) \end{aligned}$$

Avec la condition initiale $U(t_0, t_0) = \mathbb{I}$.

Proposition 5.1.14. Comme $\langle \psi(t_0) | \psi(t) \rangle$ est indépendant de t , il s'ensuit que

$$\langle \psi(t_0) | U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle \quad \forall |\psi(t_0)\rangle. \quad (\text{I.22})$$

Nous avons alors que $U(t, t_0)$ est une matrice unitaire.

3. La matrice U appartient à U_n , l'ensemble des matrices de taille $n \times n$ définie en [A.1.4](#)

5.2 Fonction d'Opérateurs/de matrices

Soit $f : \begin{pmatrix} \mathbb{C} & \rightarrow & \mathbb{C} \\ x & \rightarrow & \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \end{pmatrix}$ une fonction qui peut-être représentée par une série. Soit $A \in \mathbb{C}^{N \times N}$ une matrice. Alors on étend f à une fonction sur les matrices par

$$f : \begin{pmatrix} \mathbb{C}^{N \times N} & \rightarrow & \mathbb{C}^{N \times N} \\ A & \rightarrow & \lim_{K \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^K c_n A^n \end{pmatrix} \quad (\text{I.23})$$

lorsque cette limite existe.

Proposition 5.2.1. *Si V est une matrice inversible $VV^{-1} = V^{-1}V = \mathbb{I}$, alors $f(V^{-1}AV) = V^{-1}f(A)V$*

Démonstration.

$$f(V^{-1}AV) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (V^{-1}AV)^n = \sum_{n=0}^{\infty} c_n V^{-1}A^nV = V^{-1}f(A)V$$

■

Proposition 5.2.2. *Si D est une matrice diagonale $D = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_N \end{pmatrix}$, est $f(D)$ est diagonale et*

$$f(D) = \begin{pmatrix} f(\lambda_1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & f(\lambda_2) & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & f(\lambda_N) \end{pmatrix}.$$

Lemme 5.2.3. *Si A est une matrice diagonalisable, alors il existe V inversible tel que $V^{-1}AV = D$ est diagonal. Alors, $f(A) = V^{-1}f(D)V$.*

Lemme 5.2.4. *Si A est hermitien $A = A^\dagger$, alors il existe V unitaire $U^{-1} = U^\dagger$ tel que $A = U^\dagger D U$ où D est diagonal réel. Alors, $f(A) = U^\dagger f(D)U$.*

Remarque 5.2.5. *En notation de Dirac, $A = \sum_j a_j |j\rangle\langle j|$ et $f(A) = \sum_j f(a_j) |j\rangle\langle j|$.*

Deuxième partie

Applications de la Mécanique
quantique

Chapitre 6

Applications des postulats de la Mécanique Quantique

6.1 Interféromètre de Mech-Zehnder

Cet exemple est tiré de l'optique. Nous allons regarder ce qu'il se passe en optique classique, et nous allons ensuite utiliser le formalisme quantique. Ce faisant, nous pourrons mettre en évidence les différences entre les deux.

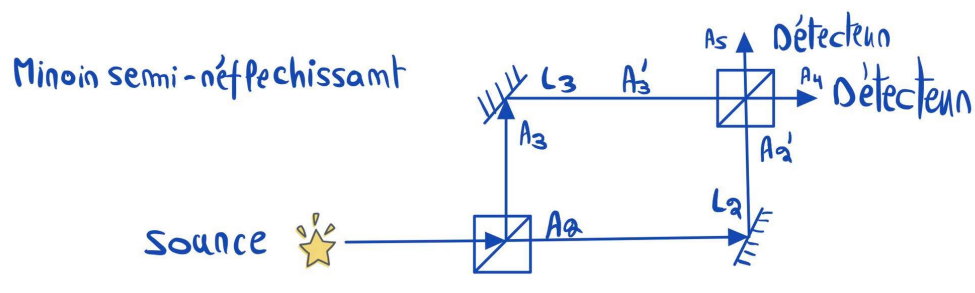


FIGURE 6.1 – Représentation du principe de l'interféromètre de Mach-Zehnder. Notons que les longueurs L_i représentent la longueur totale du trajet dans le chemin i suivit.

6.1.1 Brève description des détecteurs

Au niveau des détecteurs, plusieurs chemins sont possibles, comme l'illustre l'image ci-contre.

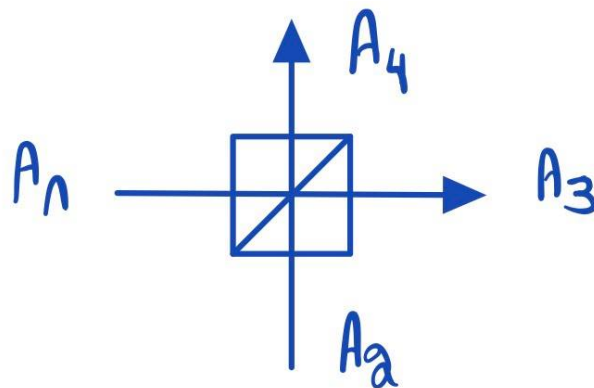


FIGURE 6.2 – Les ondes incidentes arrivants de A_1 et A_2 poursuivent leur chemin, respectivement en A_3 et A_4 .

Nous avons un miroir semi-transparent. Nous envoyons dessus par le port 1 un faisceau de lumière d'amplitude A_1 , et d'intensité $I_1 = \|A_1\|^2$; par le port 2, nous envoyons un faisceau d'amplitude A_2 et d'intensité $I_2 = \|A_2\|^2$. En supposant qu'il n'y a pas de pertes, nous avons que la somme des intensités entrantes est égale à la somme des intensités sortantes : $I_1 + I_2 = I_3 + I_4$. Puisque les équations de l'électromagnétisme sont linéaires, nous avons $A_3 = \alpha A_1 + \beta A_2$, pour tout $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$. Nous pouvons facilement mesurer les valeurs absolues de ces coefficients. En posant $A_2 = 0$, nous pouvons mesurer I_3 ; nous trouverons $\|\alpha\|^2$.

Partons de la description d'une onde plane. Nous aurons

$$A_1(t) = A_1 e^{-i\omega t}, \quad (\text{II.1a})$$

$$A_2(t) = A_2 e^{-i\omega t}, \quad (\text{II.1b})$$

pour les ondes incidentes, ainsi que

$$A_3(t) = c A_1 e^{-i\omega t} + i s A_2 e^{-i\omega t} \quad (\text{II.2a})$$

$$A_4(t) = c A_2 e^{-i\omega t} + i s A_1 e^{-i\omega t} \quad (\text{II.2b})$$

pour les ondes sortantes. La discussion précédente nous permet de choisir un des coefficients - soit $\|c\|^2$ - en choisissant le miroir semi-transparent. Le coefficient $\|s\|^2$ est alors fixé par

$$\|c\|^2 + \|s\|^2 = 1. \quad (\text{II.3})$$

Il nous reste une liberté de phase : nous pouvons redéfinir la phase de $A_1 = e^{i\Phi} A'_1$, et de même pour A_2, A_3 et A_4 . Il s'agit d'une question de convention.

Remarque 6.1.1. Par convention, les ondes transmises ne subissent aucun déphasage, là où les ondes réfléchies bénéficient d'un déphasage de $\frac{\pi}{2}$. D'autres conventions sont possibles.

Remarque 6.1.2. Nous pouvons prendre $c = \cos \theta$ et $s = \sin \theta$ pour un argument θ , ce qui explique la notation utilisée.

6.1.2 Lumière classique

Pour simplifier, prenons $c = \frac{1}{\sqrt{2}} = s$. Notons que nous pouvons introduire un facteur e^{ikL} tenant compte de la distance parcourue, i.e. un point en $x = 0$ peut-être décrit par $A(t) = A e^{-i\omega t}$ et un point en $x = L$ peut-être décrit par $A'(t) = A e^{-i\omega t} e^{ikL}$. Notre détecteur repère le courant électrique $I(t)$ selon $I(t) = e \|A(t)\|^2$ - soit

$$A(t) = A e^{-i\omega t} \quad I_0 = \|A(t_0 = 0)\|^2 = \|A\|^2.$$

Nous avons alors que

$$A_2(t) = \frac{A(t)}{\sqrt{2}} \quad A_3(t) = i \frac{A(t)}{\sqrt{2}}$$

En particulier, nous pouvons écrire les chemins A'_2 et A'_3 selon :

$$A'_2(t) = A_2(t) e^{ikL_2} \quad A'_3(t) = A_3(t) e^{ikL_3} \quad (\text{II.4a})$$

De même, les chemins A_4 et A_5 s'écrivent :

$$A_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (A'_3 + i A'_2) = i \frac{A(t)}{2} (e^{ikL_3} + e^{ikL_2}) \quad A_5 = \frac{A(t)}{2} (e^{ikL_2} - e^{ikL_3}) \quad (\text{II.4b})$$

En introduisant le terme $\Delta\Phi = kL_3 - kL_2$, nous pouvons conclure que :

$$I_4 = \frac{\|A\|^2}{4} \|e^{ikL_2} + e^{ikL_3}\|^2 = \|A\|^2 \cos^2 \frac{k(L_3 - L_2)}{2} = \|A\|^2 \cos^2 \frac{\Delta\Phi}{2} \quad (\text{II.5a})$$

$$I_5 = \|A\|^2 \sin^2 \frac{\Delta\Phi}{2} \quad (\text{II.5b})$$

Remarquons que $I_4 + I_5 \doteq I_0$ - soit $I_0 = \|A\|^2$, comme prévu. Hourra.

6.1.3 Lumière quantique

Le photon peut suivre plusieurs chemin simultanément : par superposition, nous écrivons l'état comme

$$|\psi\rangle = \alpha |1\rangle + \beta |2\rangle + \gamma |3\rangle \quad (\text{II.6})$$

Où $|i\rangle$ décrit le photon dans le chemin i .

Dans un beam splitter tel que décrit par (6.2), nous décrivons alors les transitions

$$|1\rangle \rightarrow c |3\rangle + is |4\rangle, \quad (\text{II.7})$$

$$|2\rangle \rightarrow is |3\rangle + c |4\rangle. \quad (\text{II.8})$$

Cette transition est décrite par la matrice $\begin{pmatrix} c & is \\ is & c \end{pmatrix}$, unitaire.

Soit une mesure dans la base $|1\rangle, |2\rangle$; donnée par l'état $|\psi\rangle = \alpha |1\rangle + \beta |2\rangle$. Dès lors, les probabilités de détection seront données par $P_1 = \|\alpha\|^2$ et $P_2 = \|\beta\|^2$.

Il s'ensuit que la description de l'interféromètre 6.2 sera la suivante :

— Chemins 2 et 3.

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |3\rangle \quad (\text{II.9})$$

— Chemins 2' et 3'.

$$|\psi\rangle = \frac{e^{ikL_2}}{\sqrt{2}} |2'\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}} e^{ikL_3} |3'\rangle \quad (\text{II.10})$$

$$(\text{II.11})$$

— Chemins 4 et 5.

$$|\psi\rangle = \frac{1}{2} (e^{ikL_2} - e^{ikL_3}) |5\rangle + \frac{i}{2} (e^{ikL_2} + e^{ikL_3}) |4\rangle \quad (\text{II.12})$$

Dès lors, nous avons que les probabilités de détections en 4 et en 5 seront :

$$P_4 = \cos^2 \frac{\Delta\Phi}{2} \quad (\text{II.13})$$

$$P_5 = \sin^2 \frac{\Delta\Phi}{2} \quad (\text{II.14})$$

Le photon est simultanément dans les chemins 2 et 3.

Remarquons que si nous supprimons le beam splitter à la fin, les probabilités de présence se réduisent à

$$P_4 = \frac{1}{2} = P_5 \quad (\text{II.15})$$

Les *delayed choice experiment* (Wheeler, 1978) - qui consistent à enlever/remettre le beam splitter, ou à changer la phase $\Delta\Phi$ après que le photon soit entré dans l'interféromètre - nous apprennent que **toute interprétation ou l'on suppose que le photon "sait à l'avance ce qu'il doit faire", ne tient pas.**

6.2 Oscillations de neutrinos

Une particule est dite élémentaire lorsque sa composition nous est inconnue. L'étude du comportement de ce type de particules fait l'objet de la physique des particules. Le plus récent modèle mathématique décrivant cette réalité est un résultat connu sous le nom de *modèle standard des particules élémentaires*. Un exemple de telle particule est l'électron, rencontré dans les atomes. Il se trouve que le neutrino en est un autre exemple. Notons que la découverte de cette particule est extrêmement récente à l'échelle de l'histoire de la science et de l'humanité : elle a été prédite par Pauli en 1930, et ne fût observée pour la première fois qu'en 1956.

Une des propriétés fondamentales du neutrino est qu'elle n'interagit que très faiblement avec la matière. Aussi, ceci explique pourquoi sa découverte n'est que très récente : il aurait auparavant été tout bonnement impossible de l'observer, en raison de limitation technologiques. Les neutrinos sont produites lors de certaines réactions stellaire ; notons de plus qu'il existe 3 "saveurs" de neutrinos :

- Neutrino électronique, noté ν_e et l'anti-particule associée ;
- Neutrino muonique, noté ν_μ et l'anti-particule associée ;
- Neutrino tau, noté ν_τ et l'anti-particule associée.

La plupart des neutrinos observés sur Terre sont produite par le Soleil, selon la réaction

$$p^+ + p^+ \longrightarrow D^+ + e^+ + \nu_e \quad (\text{II.16})$$

où p^+ représente un proton, D^+ correspond à **un noyau de deutérium (c'est à dire à un proton et un neutron)** et où ν_e et $\bar{\nu}_e$ indiquent respectivement un neutrino électronique et l'anti-neutrino correspondant. Dans cette réaction, on définit le *nombre leptonique* par la relation

$$Le = \#e^- + \#\nu_e - (\#e^+ + \#\bar{\nu}_e) \quad (\text{II.17})$$

Proposition 6.2.1. *Lors d'une interaction, le nombre leptonique Le constitue une quantité conservée.*

Une fois produite, les neutrinos se propagent presque sans absorption jusqu'à la terre - nous pouvons à présent les mesurer, mais cela reste un exercice non trivial (*et n'est donc pas laissé en exercice pour le lecteur*). **Ray David et Masatoshi Koshiba eurent le Prix Nobel de Physique 2002 pour avoir réussi à démontrer que nous détectons approximativement un tiers du flux de neutrino attendu.** Dans la résolution qui va suivre, nous supposons que les neutrinos ont une masse (aussi faible soit-elle), et que les états propre de masse ne sont pas les états produits/absorbés lors de son interaction avec la matière.

Résolution pour une seule espèce de neutrinos

Supposons que nous ne travaillons qu'avec un neutrino ν dont nous ne préciserons pas la saveur. Soit E son énergie, et $\Psi(x, t)$ sa fonction d'onde : nous pouvons choisir une onde plane pour la décrire, selon

$$\Psi(x, t) = e^{-(Et - px)} \quad (\text{II.18})$$

où nous sommes passés dans le système naturelle d'unité avec $\hbar = 1 = c$. Dans la limite ultra-relativiste, $E, p \gg m$ où l'énergie est donnée par la relation de dispersion

$$E^2 = m^2 + p^2 \Rightarrow p \approx E - \frac{m^2}{2E} \quad (\text{II.19})$$

Nous pouvons alors réécrire la fonction d'onde sous la forme

$$\psi(x, t) = e^{-i\left(E[t-x] + \frac{m^2}{2E}x\right)} = e^{-iE(t-x)} e^{-i\frac{m^2}{2E}x}$$

Finalement, cette égalité peut-être écrite sous forme vectorielle :

$$|\psi(x, t)\rangle = e^{-iE(t-x)} e^{-i\frac{m^2}{2E}x} |\nu\rangle \quad (\text{II.20})$$

où $|\nu\rangle$ dénote l'espèce de neutrino en question.

Résolution pour 2 espèces de neutrinos

Nous supposons à présent l'existence de deux espèces de neutrino : le neutrino électronique et le neutrino muonique, dénotés $|\nu_e\rangle$ et $|\nu_\mu\rangle$ dans nos conventions. Le soleil produit $|\nu_e\rangle$, et nous ne sommes capable de détecter (sur Terre) que cette dernière.

Si nous mesurons un neutrino à un moment quelconque de la propagation, elle aurait une certaine probabilité d'être électronique, et une certaine probabilité d'être muonique. Nous pouvons traduire cela en le fait qu'elle ait une certaine probabilité d'être de masse m_1 , et une certaine probabilité d'être de masse m_2 . Nous noterons ces deux états $|\nu_1\rangle$ et $|\nu_2\rangle$.

Nous travaillons dans les bases $\{|\nu_e\rangle, |\nu_\mu\rangle\}$ et $\{|\nu_1\rangle, |\nu_2\rangle\}$. Nous sommes donc dans un système à deux niveau, c'est à dire tel que $\dim \mathcal{H} = 2$. Dans ce cas,

$$\begin{cases} |\nu_e\rangle = \cos \theta |\nu_1\rangle + \sin \theta |\nu_2\rangle \\ |\nu_\mu\rangle = -\sin \theta |\nu_1\rangle + \cos \theta |\nu_2\rangle \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} |\nu_1\rangle = \cos \theta |\nu_e\rangle - \sin \theta |\nu_\mu\rangle \\ |\nu_2\rangle = \sin \theta |\nu_e\rangle + \cos \theta |\nu_\mu\rangle \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

1. Au temps $t_0 = 0$, le soleil produit un neutrino électronique $|\nu_e\rangle$. On peut exprimer ceci dans la base $\{|\nu_e\rangle, |\nu_\mu\rangle\}$, soit

$$|\psi(t_0, x = 0)\rangle = |\nu_e\rangle = \cos \theta |\nu_1\rangle + \sin \theta |\nu_2\rangle.$$

2. Le neutrino se propage vers la Terre. Nous exprimons alors ce déplacement dans la base $\{|\nu_1\rangle, |\nu_2\rangle\}$, afin de prévoir les cas de changement spontané de saveur du neutrino. La fonction d'onde peut alors se réécrire sous la forme suivante, en vertu de (II.20).

$$|\psi(t, x)\rangle = e^{-iE(t-x)} \left[e^{-i\frac{m_1^2}{2E}x} \cos \theta |\nu_1\rangle + e^{-i\frac{m_2^2}{2E}x} \sin \theta |\nu_2\rangle \right]$$

3. Finalement, en $x = L$, le neutrino arrive sur Terre. Retournons dans la base des saveurs, afin de pouvoir les discerner.

$$\begin{aligned} |\psi(t, x = L)\rangle &= e^{-iE(t-L)} \left[e^{-i\frac{m_1^2}{2E}L} \cos \theta \{ \cos \theta |\nu_e\rangle - \sin \theta |\nu_\mu\rangle \} + e^{-i\frac{m_2^2}{2E}L} \sin \theta \{ \sin \theta |\nu_e\rangle + \cos \theta |\nu_\mu\rangle \} \right] \\ &= e^{-iE(t-L)} \left[\left(\cos^2 \theta e^{-i\frac{m_1^2}{2E}L} + \sin^2 \theta e^{-i\frac{m_2^2}{2E}L} \right) |\nu_e\rangle + \left(e^{-i\frac{m_2^2}{2E}L} - e^{-i\frac{m_1^2}{2E}L} \right) \cos \theta \sin \theta |\nu_\mu\rangle \right] \end{aligned}$$

Expérimentalement, nous ne pouvons détecter que les neutrino électronique. Pourtant, la probabilité que le neutron électronique du départ devienne un neutrino muonique est non-nulle, et est donnée par

$$P(NO \nu) = \|\langle \nu_\mu | \psi(t, L) \rangle\|^2 = \left\| \left(e^{-i\frac{m_2^2}{2E}L} - e^{-i\frac{m_1^2}{2E}L} \right) \cos \theta \sin \theta \right\|^2 = \sin^2 2\theta \sin^2 \left(\frac{\Delta m^2 L}{4E} \right) \quad (\text{II.22})$$

où nous avons posé $\Delta m^2 = m_1^2 - m_2^2$. Il existe donc une probabilité non-nulle que nous ne puissions pas faire de mesure.

Empiriquement, il se trouve que $\sin^2 2\theta \approx 0.85$ et $\Delta m^2 \approx 810^{-5} eV^2$. **Notons qu'en réalité le problème est un peu plus complexe, car il existe 3 saveurs de neutrinos et non deux : cette résolution naïve pour 2 saveurs permet cependant de bien mettre en évidence la réalité physique, et les effets quantiques présents dans ce système.**

6.3 Résonance quantique

Nous entamons ici l'étude de 3 exemples différents de systèmes quantiques à 2 états - des systèmes différents, mais liés par le fait qu'ils possèdent une symétrie. Cette symétrie impose des conditions menant à des résultats parfois surprenants.

Exemple 1 : La molécule d'ammoniac NH_3

L'étude de la géométrie de cette molécule montre que les trois atomes d'hydrogène forment la base d'une pyramide dont l'atome d'azote occupe le sommet : l'ammoniac forme une molécule pyramidale trigonale. La figure 6.3 donne une représentation de la géométrie de la molécule d'ammoniac. Dans notre exemple, nous supposons que les atomes d'hydrogène forment un triangle équilatéral et dont l'axe passe toujours par l'atome d'azote. Nous avons alors que l'énergie potentielle du système n'est fonction que de la distance entre l'atome d'azote et le triangle équilatéral formé par les atomes d'hydrogène. En particulier, le système admet alors une symétrie par rapport au plan $x = 0$: cela impose à la fonction de l'énergie potentielle $V(x)$ d'être paire selon la variable x .

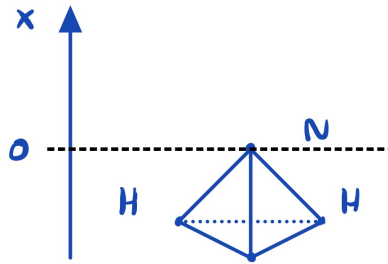


FIGURE 6.3 – Schéma d'une molécule d'ammoniac. La distance x désigne la distance entre le plan formé par les atomes d'hydrogène et l'atome d'azote.

Soit $|x| = b$ la distance minimisant l'énergie potentielle. Puisque l'énergie potentielle est *paire*, nous avons que $V(-b) = V(b)$. Choisissons l'échelle de l'énergie de sorte que $V(b) = 0$. Nous avons alors une barrière de potentiel en $x = 0$, d'énergie $V_1 > V_0 = 0$.

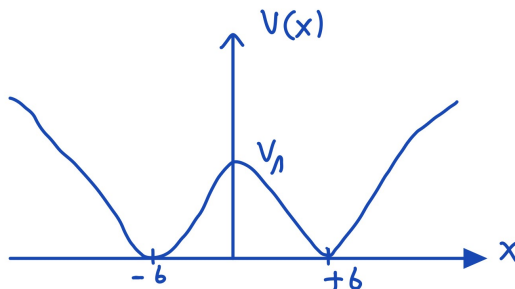


FIGURE 6.4 – Représentation de l'énergie potentielle en fonction de la distance x . On observe que lorsque $\|x\| > b$, l'énergie augmente significativement : cela correspond à la croissance de la force de liaison chimique assurant la cohésion moléculaire. La barrière de potentiel en $x = 0$ traduit la force de répulsion entre les atomes d'hydrogène et l'atome d'azote lorsque ce dernier est dans le plan qu'ils forment.

Que prédit la mécanique quantique sur les niveaux d'énergie de ce système ? Classiquement, il n'est pas possible pour une particule d'énergie inférieure à V_1 de franchir la barrière de potentiel placée en $x = 0$. Nous aurions alors que l'atome d'azote resterait toujours du même côté du plan formé par les atomes d'hydrogène. Cependant, comme nous l'avons étudié en 3.4, le phénomène d'effet tunnel autorise les états d'énergie inférieure : l'inversion de la molécule est alors une réalité quantique inexpliquée par la mécanique classique.

Notons par $|+\rangle$ l'état dans lequel l'atome d'azote est au-dessus des atomes d'hydrogènes, et par $|-\rangle$ lorsqu'il est en-dessous. Dans la base formée par ces deux états, l'Hamiltonien de ce système s'exprime par

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.23})$$

où E_0 représente l'énergie fondamentale du système, et A est une perturbation que l'on fait subir au système.

De part le postulat de la mesure, les valeurs de la mesure d'une observable sont les valeurs propres associées à celle-ci : un calcul rapide du spectre de (II.23) permet de montrer que nous avons un

- état propre $|\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|-\rangle + |+\rangle)$ d'énergie $E_0 - A$;
- état propre $|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|-\rangle - |+\rangle)$ d'énergie $E_0 + A$.

Nous voyons alors qu'il existe une énergie, $E_0 - A$, plus petite que E_0 : cela montre que la molécule d'ammoniac est très stable.

Exemple 2 : La molécule de benzène

Les chimistes représentent des molécules organiques compliquées avec des schémas somme toute assez simple. Nous discutons ici d'une de ces molécules : la plus intéressante d'entre elles, la molécule de benzène. Selon les représentations utilisées par les chimistes, elle se représente par la figure suivante.

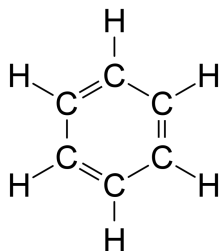


FIGURE 6.5 – Représentation d'une molécule de benzène C_6H_6 . Une barre représente une "paire" d'électrons dans une liaison covalente - de même, les doubles barres correspondent à une double paire d'électrons impliquées dans la liaison.

Cette molécule est intéressante sur plusieurs niveaux : nous avons par exemple que l'énergie théorique nécessaire pour former la molécule (calculée en effectuant la somme de l'énergie des composants) est plus petite que l'énergie expérimentalement mesurée. Nous allons nous intéresser ici à un autre aspect de cette molécule. En regardant la figure 6.5, on observe qu'il y a un totale de 3 double liaisons. Deux double liaisons à gauche, et une à droite. Rien ne nous empêche, à priori, de faire l'inverse : une double liaison à gauche, et deux double liaisons à droite. Cela donnerait quelque chose comme représenté par la figure 6.6.

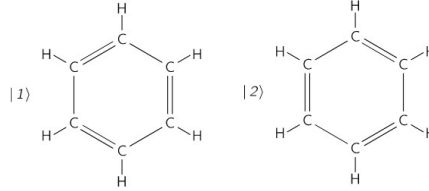


FIGURE 6.6 – Parallèle entre les deux types de molécule de benzène possible.

Les deux molécules étant la même, elles devraient avoir la même énergie. Nous devons alors les analyser comme un système à deux niveaux : chaque état représente une configuration possible de l'ensemble des électrons, et il existe une probabilité non nulle que l'ensemble passe d'une configuration à l'autre. Notons par $|1\rangle$ la première disposition possible, et par $|2\rangle$ la seconde. Dans la base orthonormale formée par ces états, l'Hamiltonien décrivant le système est à nouveau donné par (II.23). L'état de plus basse énergie est alors à nouveau donnée par $|\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle)$, d'énergie $E_0 - A$. Cette énergie étant plus faible que E_0 , nous avons à nouveau une indication de la stabilité de la molécule de benzène.

Exemple 3 : Ion moléculaire H_2^+

Pour finir, considérons deux protons séparés par une distance r , ainsi qu'une particule d'électron qui peut soit être dans le voisinage du proton de gauche, soit dans le voisinage du proton de droite.

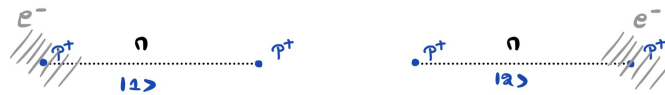


FIGURE 6.7 – Mise en parallèle des deux positions possible de l'électron : soit à gauche, dans l'état $|1\rangle$, soit à droite, dans l'état $|2\rangle$.

Classiquement, une fois que l'électron est stable dans une des deux situations, elle ne peut se retrouver dans l'autre : nous pouvons voir cela en analysant les forces électromagnétiques s'appliquant à l'électron. Quantiquement, l'électron peut librement se déplacer d'un voisinage à l'autre : il s'agit une fois de plus d'une application de l'effet tunnel.

Nous pouvons à nouveau appliquer l'Hamiltonien (II.23) à cette situation, à une petite modification clé : $E_0(r)$ et $A(r)$ dépendent ici de la distance r entre les deux protons. Nous avons donc

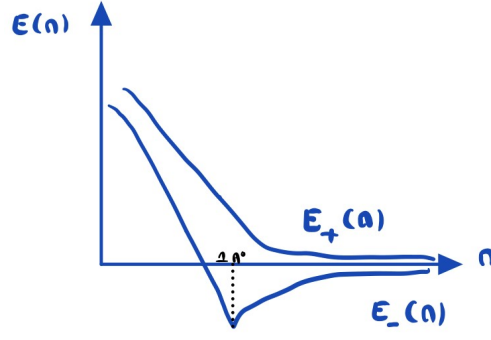
$$H(r) = \begin{pmatrix} E_0(r) & -A(r) \\ -A(r) & E_0(r) \end{pmatrix} \quad (\text{II.24})$$

où $E_0(r)$, lorsque les atomes sont proches, décrit la répulsion entre les protons.

Dans ce modèle, nous avons alors que l'état fondamental est $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle)$, d'énergie $E_-(r) = E_0(r) - A(r)$, et que l'état excité est donné par $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle)$, d'énergie $E_+(r) = E_0(r) + A(r)$. Ce modèle, naïf, forme la base de la compréhension des modèles chimiques. La figure 6.8 donne une idée de l'allure de $E_-(r)$ et de $E_+(r)$.

6.4 Spin $\frac{1}{2}$

Ce chapitre consiste une brève introduction à la quantification du moment angulaire. Débutons par une introduction au concept de groupes de rotations.

FIGURE 6.8 – Représentation et mise en parallèle de l'évolution de $E_-(r)$ et $E_+(r)$.

6.4.1 Groupe de rotations

Considérons l'ensemble des matrices $R \in \mathbb{R}^{3 \times 3}$ telle que $R^T R = \mathbb{I}$. Si \mathbf{n} est un vecteur unitaire de \mathbb{R}^3 et θ un angle, alors $R(\theta, \mathbf{n})$ est la rotation (dans le sens trigonométrique) autour de l'axe \mathbf{n} d'angle θ .

$$\begin{aligned} R(\theta, x) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} = \exp(i\theta L_x) & \text{où } L_x &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{pmatrix} \\ R(\theta, y) &= \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} = \exp(i\theta L_y) & \text{où } L_y &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ R(\theta, z) &= \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \exp(i\theta L_z) & \text{où } L_z &= \begin{pmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Nous avons alors que $R(\theta, \mathbf{n}) = \exp(i\theta \mathbf{n} \cdot \mathbf{L})$, où $\mathbf{n} \cdot \mathbf{L} = n_i L_i$. Les vecteurs L_x, L_y, L_z sont les *générateurs du Groupe des Rotations*.

Proposition 6.4.1. *Les générateurs du groupe des rotations commutent selon*

$$[L_i, L_j] = L_k \quad (\text{II.25})$$

pour tout $i, j \neq k$.

En physique, de nombreux objets (et non pas seulement les vecteurs) sont invariants ou se transforment sous l'effet d'une rotation. Une autre représentation du *Groupe des Rotations* est l'ensemble des 3 opérateurs J_x, J_y, J_z tels que $[J_x, J_y] = J_z$ (et toutes ses permutations cycliques) et tel que, sous toute rotation d'angle θ autour de \mathbf{n} , un état $|\psi\rangle$ se transforme en

$$|\psi\rangle \rightarrow \exp(i\theta \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}) |\psi\rangle \quad (\text{II.26})$$

Exemple 6.4.2. *Les opérateurs*

- $J_x = yp_z - zp_y$
- $J_y = zp_x - xp_z$
- $J_z = xp_y - yp_x$

sont des exemples de représentation du *Groupe des Rotations*.

Un système est invariant par rotation si

$$\exp(-itH) \exp(i\theta \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}) |\psi\rangle = \exp(i\theta \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}) \exp(-itH) |\psi\rangle \quad \forall |\psi\rangle, \forall \mathbf{n}, \theta, t \quad (\text{II.27})$$

Cela revient à dire que *faire une rotation* et ensuite *évoluer dans le temps* est identique à *évoluer dans le temps* et puis *faire une rotation*.

Proposition 6.4.3. *Pour tout petit angle sur des temps négligeables,*

$$[H, J_x] = [H, J_y] = [H, J_z] = 0. \quad (\text{II.28})$$

Les conséquences en sont nombreuses. Voici quelques exemples.

Proposition 6.4.4. Si $|\psi(t)\rangle$ est une solution de l'équation de Schrödinger (??), alors

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | J_i | \psi(t) \rangle = 0 \quad (\text{II.29})$$

Nous avons en particulier que $\langle \psi(t) | J_i | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | J_i | \psi(0) \rangle$.

Proposition 6.4.5. Si $|\psi_0\rangle$ est un vecteur propre de J_i tel que $J_i |\psi_0\rangle = j |\psi_0\rangle$, alors le vecteur $|\psi(t)\rangle = e^{-iHt} |\psi_0\rangle$ est également un vecteur propre de J_i :

$$J_i |\psi(t)\rangle = j |\psi(t)\rangle. \quad (\text{II.30})$$

Le théorème d'Emmy Nöther permet de montrer que la symétrie de rotation implique la conservation d'une quantité : le moment angulaire.

6.4.2 Quantification du moment angulaire

Théorème 6.4.6. Soit $[J_x, J_y] = iJ_z$. Nous avons alors que les valeurs propres de J_z est un demi-entier : $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$

$$J_z |\psi\rangle = m |\psi\rangle$$

Théorème 6.4.7. Il existe une représentation non triviale du Groupe des Rotations par des matrices $d \times d$. Dans ce cas, $J_z = -\frac{d}{2}, -\frac{d}{2} + 1, \dots, +\frac{d}{2}$.

Exemple 6.4.8. Le cas le plus simple est celle des matrices de Pauli (matrices 2×2) :

$$\begin{array}{c} \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \left| \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \left| \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right. \\ J_x = \frac{1}{2}\sigma_x \quad \left| \quad J_y = \frac{1}{2}\sigma_y \quad \left| \quad J_z = \frac{1}{2}\sigma_z \right. \end{array}$$

Nous pouvons vérifier que les différentes relations démontrées ci-dessus sont respectées (exercice).

En particulier, nous pouvons vérifier que

$$\{\sigma_a, \sigma_b\} = 2i\varepsilon_{abc}\sigma_c \quad \left| \quad \{\sigma_a, \sigma_b\} = 2\sigma_{ab}\hat{I} \quad \left| \quad \text{Tr}(\sigma_a) = 0 \quad \left| \quad \sigma_a\sigma_b = \delta_{ab}\hat{I} + i\varepsilon_{abc}\sigma_c \right. \right.$$

Les matrices de Pauli sont de valeur propres ± 1 . Les vecteurs propres associés sont

$$\begin{array}{l} \psi_x^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \left| \quad \psi_x^- = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \psi_y^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \left| \quad \psi_y^- = \begin{pmatrix} i \\ i \end{pmatrix} \\ \psi_z^+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |\uparrow\rangle \quad \left| \quad \psi_z^- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |\downarrow\rangle \end{array}$$

Introduisons le vecteur unitaire associé aux coordonnées sphériques $\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$. Observons que

$$\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{II.31})$$

De même, observons que $\begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sigma \frac{\theta}{2} e^{i\varphi} \end{pmatrix}$ est le vecteur propre de valeur propre $+1$. Nous pouvons réécrire, dans la base des vecteurs up and down,

$$\begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sigma \frac{\theta}{2} e^{i\varphi} \end{pmatrix} = \cos \frac{\theta}{2} |\uparrow\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\varphi} |\downarrow\rangle \quad (\text{II.32})$$

Les particules élémentaires ont un spin $1/2$. Elles sont munies d'un espace de Hilbert de dimension 2, se transformant sous rotations par $e^{i\frac{\theta}{2}\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}}$.

Chapitre 7

Représentations de la position et de l'impulsion en Mécanique Quantique

Dans ce chapitre, nous allons de nouveau considérer une particule; en particulier, nous voulons pouvoir définir les notions de position et d'impulsion.

Nous allons travailler dans les espaces de Hilbert $L_2(\mathbb{R})$ ou $L_2(\mathbb{R}^3)$. Nous aurons alors des fonctions de carré sommable. Dans ces espaces, *les opérateurs position X et impulsion P n'ont pas de vecteurs propres*. Nous pouvons néanmoins faire comme si ils en avaient : nous expliqueront ultérieurement comment nous pouvons justifier cette approche.

Dans cette section, nous utiliserons intensément les résultats obtenus en 4.2.

Introduisons les notations :

$$\begin{array}{|l} |x_0\rangle \\ |p_0\rangle \end{array} \left| \begin{array}{l} \text{Etat propre de l'opérateur } X \text{ de valeur propre } x_0. \text{ Cela correspond à la "fonction d'onde" } \delta(x - x_0). \\ \text{Etat propre de l'opérateur } P \text{ de valeur propre } p_0. \text{ Cela correspond à la "fonction d'onde" } \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i\frac{p_0 x}{\hbar}} \end{array} \right.$$

Nous pouvons effectuer plusieurs opérations sur ces objets.

7.1 Espace vectoriel des opérateurs X et P

7.1.1 Normalisation

Nous voulons calculer $\langle x_0 | x'_0 \rangle$ et $\langle p_0 | p'_0 \rangle$.

$$\begin{aligned} \langle x_0 | x'_0 \rangle &= \int dx \delta(x - x_0) \delta(x - x'_0) = \delta(x_0 - x'_0) \\ \langle p_0 | p'_0 \rangle &= \int dx \frac{e^{-i\frac{p_0 x}{\hbar}}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{e^{i\frac{p'_0 x}{\hbar}}}{\sqrt{2\pi\hbar}} = \int du \frac{e^{-i(p_0 - p'_0)u}}{2\pi} = \delta(p_0 - p'_0) \end{aligned} \quad u = \frac{x}{\hbar}$$

Ce faisant, nous montrons que les deux bases définies par ces opérations sont orthonormées.

7.1.2 Relation de complétude

A partir de là, nous obtenons les relations fondamentales suivantes :

$$\left. \begin{array}{l} \langle x_0 | x'_0 \rangle = \delta(x_0 - x'_0) \\ \int d^3 |x_0\rangle \langle x_0| = \mathbb{I} \end{array} \right| \left. \begin{array}{l} \langle p_0 | p'_0 \rangle = \delta(p_0 - p'_0) \\ \int dp_0 |p_0\rangle \langle p_0| = \mathbb{I} \end{array} \right|$$

Nous avons alors deux relations de *complétude*, ou de *fermeture*.

7.1.3 Composante d'un ket

Considérons un état quantique $|\psi\rangle$, correspondant à la fonction d'onde $\psi(x)$. En exploitant les relations de fermeture définies ci-dessus, nous pouvons alors écrire l'état quantique sous les deux formes suivantes :

$$|\psi\rangle = \int d^3x_0 |x_0\rangle \langle x_0| \psi\rangle \quad (\text{II.1})$$

$$|\psi\rangle = \int d^3p_0 |p_0\rangle \langle p_0| \psi\rangle \quad (\text{II.2})$$

On pose $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$. Observons que

$$|\psi\rangle = \int dx |x\rangle \langle x| \psi\rangle = \int dx |X\rangle \langle x| \psi\rangle \quad (\text{II.3})$$

$$= \int \psi(x) |x\rangle. \quad (\text{II.4})$$

En particulier, en prenant $|\psi\rangle = |p\rangle$, nous avons que

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i\frac{px}{\hbar}} \quad (\text{II.5})$$

Dès lors,

$$\begin{aligned} \langle p|\psi\rangle &= \langle p|\mathbb{I}|\psi\rangle \\ &= \langle p|\int dx |x\rangle \langle x| \psi\rangle \\ &= \int dx \langle p|x\rangle \langle x|\psi\rangle \\ \langle p|\psi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx e^{i\frac{px}{\hbar}} \psi(x) = \tilde{\psi}(p) \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

Où $\tilde{\psi}(p)$ est par définition la transformée de Fourier de $\psi(x)$.

Pour résumer, nous avons que

$$\langle \mathbf{r}|\psi\rangle = \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{II.7})$$

$$\langle \mathbf{p}|\psi\rangle = \tilde{\psi}(\mathbf{p}) \quad (\text{II.8})$$

7.1.4 Produit scalaire de deux vecteurs

En vertu des relations de complétude 7.1.2, il est possible de retrouver le produit scalaire (I.7).

$$\begin{aligned} \langle \varphi|\psi\rangle &= \langle \varphi|\int dx |x\rangle \langle x| \psi\rangle \\ &= \int dx \langle \varphi|x\rangle \langle x|\psi\rangle \\ \langle \varphi|\psi\rangle &= \int dx \varphi^*(x) \psi(x) \end{aligned} \quad \begin{aligned} \langle \varphi|\psi\rangle &= \langle \varphi|\int dp |p\rangle \langle p| \psi\rangle \\ &= \int dp \langle \varphi|p\rangle \langle p|\psi\rangle \\ \langle \varphi|\psi\rangle &= \int dp \tilde{\varphi}^*(p) \tilde{\psi}(p) \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

7.2 Opérateurs X et P

Soit $|\psi\rangle$ un ket quelconque et $\langle \mathbf{r}|\psi\rangle \doteq \psi(x, y, z)$ la fonction d'onde correspondante. On définit l'opérateur X de sorte que

$$|\psi'\rangle = X |\psi\rangle \quad (\text{II.10})$$

soit définit à travers la base $\{\mathbf{r}\}$ par la fonction $\langle \mathbf{r}|\psi'\rangle = \psi'(\mathbf{r})$, où

$$\psi'(\mathbf{r}) = x\psi(x, y, z). \quad (\text{II.11})$$

Dans cette base, l'opérateur X représente donc la multiplication par x. De manière analogue, nous introduisons les opérateurs Y et Z :

$$\langle \mathbf{r}|X|\psi\rangle = x \langle \mathbf{r}|\psi\rangle \quad \langle \mathbf{r}|Y|\psi\rangle = y \langle \mathbf{r}|\psi\rangle \quad \langle \mathbf{r}|Z|\psi\rangle = z \langle \mathbf{r}|\psi\rangle \quad (\text{II.12})$$

Similairement, on définit l'opérateur \mathbf{P} , dont l'action dans la base $|\mathbf{p}\rangle$ est donnée par

$$\langle \mathbf{p} | P_x | \psi \rangle = p_x \langle \mathbf{p} | \psi \rangle = p_x \tilde{\psi}(p_x) \quad \langle \mathbf{p} | P_y | \psi \rangle = p_y \langle \mathbf{p} | \psi \rangle = p_y \tilde{\psi}(p_y) \quad \langle \mathbf{p} | P_z | \psi \rangle = p_z \langle \mathbf{p} | \psi \rangle = p_z \tilde{\psi}(p_z) \quad (\text{II.13})$$

Proposition 7.2.1. $\langle x | P | \psi \rangle = -i\hbar \partial_x \langle x | \psi \rangle$.

Démonstration.

$$\begin{aligned} \langle x | P | \psi \rangle &= \int dp \langle x | p \rangle \langle p | P | \psi \rangle \\ &= \int dp \frac{e^{i\frac{px}{\hbar}}}{\sqrt{2\pi\hbar}} p \tilde{\psi}(p) \\ &= -i\hbar \partial_x \left(\int dp \frac{e^{i\frac{px}{\hbar}}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \tilde{\psi}(p) \right) \\ \langle x | P | \psi \rangle &= -i\hbar \partial_x \psi(x) \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

■

Proposition 7.2.2. $[X, P] = i\hbar \mathbb{I}$

Démonstration. La preuve est assez simple :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | [X, P] | \psi \rangle &= \langle \mathbf{r} | XP - PX | \psi \rangle \\ &= \langle \mathbf{r} | XP | \psi \rangle - \langle \mathbf{r} | PX | \psi \rangle \\ &= x \langle \mathbf{r} | P | \psi \rangle - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \langle \mathbf{r} | X | \psi \rangle \\ &= \frac{\hbar x}{i} \frac{\partial}{\partial x} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \\ &= i\hbar \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \end{aligned}$$

Cela étant vrai pour tout \mathbf{r} et tout ψ , il s'ensuit que $[X, P] = i\hbar$. ■

Nous pouvons en déduire que

$$[X_i, X_j] = 0 \quad [P_i, P_j] = 0 \quad [X_i, P_j] = i\hbar \delta_{ij} \quad (\text{II.15})$$

Pour tout $i, j = 1, 2, 3$.

7.3 Opérateur translation

Définition 7.3.1. Soit P, Q , deux observables reliées par la relation $[P, Q] = i\hbar \mathbb{I}$. On définit l'opérateur translation $S(\lambda)$ par

$$S(\lambda) = e^{-i\frac{\lambda P}{\hbar}} \quad (\text{II.16})$$

Pour tout $\lambda \in \mathbb{R}$.

Observons que cet opérateur est unitaire : effectivement, $S^\dagger(\lambda) = S(-\lambda)$. De plus, $S(\lambda)S(\lambda') = S(\lambda + \lambda')$.

Nous voulons déterminer la valeur de $[X, S(\lambda)]$. Commençons par remarquer les propriétés suivantes de l'opérateur commutateur.

7.3.1 Propriétés générales du commutateur

Proposition 7.3.2. Pour tout opérateurs \hat{A}, \hat{B} et \hat{C} ,

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C] \quad (\text{II.17})$$

Proposition 7.3.3 (Identité de Jacobi). *Le commutateur est un opérateur bilinéaire, antisymétrique et vérifiant l'identité de Jacobi, c'est à dire que*

$$[[\hat{A}, \hat{B}], \hat{C}] + [[\hat{B}, \hat{C}], \hat{A}] + [[\hat{C}, \hat{A}], \hat{B}] = 0 \quad (\text{II.18})$$

Théorème 7.3.4. Pour tout opérateurs \hat{A}, \hat{B} commutant avec $[\hat{A}, \hat{B}]$,

$$\exp(\hat{A}) \times \exp(\hat{B}) = \exp(\hat{A} + \hat{B}) \exp\left(\frac{[\hat{A}, \hat{B}]}{2}\right) \quad (\text{II.19})$$

Il s'agit d'un cas particulier de l'identité de Baker-Hausdorff. Elle est parfois appelée formule de Glauber dans la littérature.

Proposition 7.3.5. Soit \hat{A}, \hat{B} deux opérateurs commutant avec $[\hat{A}, \hat{B}]$. Alors, pour tout naturel n ,

$$[\hat{A}, \hat{B}^n] = n\hat{B}^{n-1}[\hat{A}, \hat{B}] \quad (\text{II.20})$$

Démonstration. Remarquons en particulier que puisque les opérateurs commutent avec $[\hat{A}, \hat{B}]$, nous aurons que

$$\hat{A}[\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{A} \quad \hat{B}[\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{B} \quad (\text{II.21})$$

Travaillons par récursion. La base s'obtient assez facilement. Passons de suite à l'étape d'induction :

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{B}^n] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{B}^n + \hat{B}[\hat{A}, \hat{B}^n] = \hat{B}^n[\hat{A}, \hat{B}] + n\hat{B}\hat{B}^{n-1}[\hat{A}, \hat{B}] = (n+1)\hat{B}^n[\hat{A}, \hat{B}]$$

Généralisons cette dernière proposition à une fonction analytique ; c'est à dire une fonction pouvant être localement développée en série.

Théorème 7.3.6. Soient \hat{A}, \hat{B} deux opérateurs commutant avec $[\hat{A}, \hat{B}]$ et soit une fonction analytique $F(\hat{B}) \doteq \sum_{n=0}^{\infty} a_n \hat{B}^n$. Alors, pour tout naturel n ,

$$[\hat{A}, F(\hat{B})] = [\hat{A}, \hat{B}]F'(\hat{B}) \quad (\text{II.22})$$

Démonstration. Remarquons que les hypothèses de 7.3.5 sont respectées. Dès lors, l'assertion se démontre sans peine :

$$[\hat{A}, F(\hat{B})] = \sum_{n=0}^{\infty} [\hat{A}, \hat{B}^n] a_n = \sum_{n=0}^{\infty} a_n n \hat{B}^{n-1} [\hat{A}, \hat{B}] \doteq F'(\hat{B}) [\hat{A}, \hat{B}]$$

Cette dernière proposition permet de répondre à la question posée :

$$[X, S(\lambda)] = \lambda S(\lambda). \quad (\text{II.23})$$

Nous pouvons reformuler cette égalité sous la forme

$$QS(\lambda) = S(\lambda)[Q + \lambda]. \quad (\text{II.24})$$

7.4 Valeurs propres et vecteurs propres de Q

7.4.1 Spectre de Q

Proposition 7.4.1. Soit $|x_0\rangle$ le vecteur propre de X , de valeur propre x_0 . Alors,

$$S(\lambda) |x_0\rangle = |x_0 + \lambda\rangle \quad (\text{II.25})$$

Démonstration.

$$\begin{aligned} XS(\lambda) |x_0\rangle &= (S(\lambda)X + \lambda S(\lambda)) |x_0\rangle \\ &= S(\lambda)x_0 |x_0\rangle + \lambda S(\lambda) |x_0\rangle = (x_0 + \lambda)S(\lambda) |x_0\rangle \end{aligned}$$

Cette propriété exprime que $S(\lambda) |x_0\rangle$ est un autre vecteur propre non nul de X , de valeur propre $(x_0 + \lambda)$. A partir d'un vecteur propre de X , nous pouvons alors en construire un autre : le spectre de X est continu, composé de toutes les valeurs de l'axe réelle.

Proposition 7.4.2. Si $|\psi\rangle$ est un vecteur de la fonction d'onde ψ , alors $S(\lambda)|\psi\rangle$ est un ket de la fonction d'onde $\psi(x - \lambda)$.

Remarque 7.4.3. Nous avons vu que $S(\lambda)|x_0\rangle = |x_0 + \lambda\rangle$. Remarquons que l'expression adjointe s'écrit

$$\langle x_0|S^\dagger(\lambda) = \langle x_0 + \lambda| \quad (\text{II.26})$$

Soit alors,

$$\langle x_0|S(\lambda) = \langle x_0 - \lambda| \quad (\text{II.27})$$

Proposition 7.4.4. On remarque alors que si $|\psi\rangle$ est un ket de la fonction d'onde $\psi(x)$, alors $S(\lambda)|\psi\rangle$ est le ket associé à la fonction d'onde $\psi(x - \lambda)$.

Démonstration.

$$\begin{aligned} \langle x|\psi\rangle &= \psi(x) \\ \langle x|S(\lambda)|\psi\rangle &= \langle x - \lambda|\psi\rangle = \psi(x - \lambda) \end{aligned}$$

■

Ces propriétés de $S(\lambda)$ lui valent le nom de *opérateur de translation*.

7.4.2 Invariance par translation

Supposons que le système est invariant par translation, c'est à dire que, pour tout $t, \lambda, |\psi\rangle$:

$$e^{-i\frac{Ht}{\hbar}}S(\lambda)|\psi\rangle = S(\lambda)e^{-i\frac{Ht}{\hbar}}|\psi\rangle \quad (\text{II.28})$$

Nous pouvons alors montrer que $HP|\psi\rangle = PH|\psi\rangle$, c'est à dire que $[H, P] = 0$.

L'invariance de translation implique la conservation du générateur des translations ; c'est à dire la conservation de l'impulsion. Ce résultat exploite le Théorème d'Emmy Nöther (*pour une démonstration, le lecteur est invité à suivre le cours de Mécanique Analytique - MATH-F204*).

7.5 Relations d'incertitudes

Soient A,B des observables et $|\psi\rangle$ un état.

Remarque 7.5.1. Nous notons $\langle A^n \rangle = \langle \psi|A^n|\psi\rangle$, $\Delta A^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$. De plus, on introduit $A' = A - \langle A \rangle$ afin de pouvoir noter $\Delta A^2 = \langle A'^2 \rangle$. On note que $[A, B] = [A', B']$.

Théorème 7.5.2. Soit A,B deux observables. Alors,

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \|\langle [A, B] \rangle\| \quad (\text{II.29})$$

Démonstration. **A compléter.**

■

Pour les opérateurs X et P, nous avons alors que $[X, P]$ vaut $i\hbar$; il s'ensuit que

$$\Delta X \Delta P \geq \frac{\hbar}{2},$$

ce qui est exactement la relation (I.1).

Chapitre 8

Oscillateur Harmonique Quantique

8.1 De l'importance de l'Oscillateur Harmonique

L'importance de l'Oscillateur Harmonique en Physique ne peut pas être sous-estimé. Des exemples d'applications sont légion ; prenons la Mécanique Classique pour l'exemple.

Le plus simple reste de considérer une particule de masse m se déplaçant dans un potentiel central de la forme

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad \forall k \in \mathbb{R}^+ \quad (\text{II.1})$$

Dès lors, la particule effectue un mouvement oscillatoire autour du plan $x = 0$, avec une force de rappel

$$F_x = -\frac{dV}{dx} = -kx \quad (\text{II.2})$$

Cette situation est régie par l'équation d'un Oscillateur Harmonique, soit

$$m\ddot{x} = -kx \quad (\text{II.3})$$

On pose alors souvent $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$; il s'agit de la pulsation du mouvement. La solution générale de cette équation est donnée par la relation

$$x(t) = A \cos(\omega t - \varphi) \quad \forall A \in \mathbb{R}^+, \forall \varphi \in [0, 2\pi] \quad (\text{II.4})$$

En particulier, nous avons que l'énergie totale de la particule s'exprime par la relation

$$E = T + V = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} \doteq H \quad (\text{II.5})$$

Remarque 8.1.1. *L'oscillateur harmonique joue un rôle fondamental en Physique ; il permet de décrire (du moins, de manière rapprochée) les mouvements d'oscillations autour d'une position d'équilibre.*

Remarque 8.1.2. *En Mécanique Quantique, l'Oscillateur Harmonique est le problème exactement soluble ayant le plus d'applications.*

8.2 L'Oscillateur Harmonique en Mécanique Quantique

Dans les discussions quantiques, nous remplaçons les grandeurs classiques x et p par les observables X et P , vérifiant la relation $[X, P] = i\hbar$ (voir le chapitre 7 pour plus de détails et une preuve détaillée). L'Hamiltonien quantique est donc donné par

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{kX^2}{2}$$

Effectuons - pour faciliter les notations - les transformations canoniques suivantes :

$$\hat{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} X \quad (\text{II.6a})$$

$$\hat{P} = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} P \quad (\text{II.6b})$$

Dès lors, nous obtenons les relations suivantes.

Proposition 8.2.1. *En vertu des conventions (II.6), la relation de commutation est donnée par*

$$[\hat{X}, \hat{P}] = \frac{1}{\hbar} [X, P] = i \quad (\text{II.7})$$

Proposition 8.2.2. *L'Hamiltonien est donné par $H = \hbar\omega\hat{H}$, où*

$$\hat{H} = \frac{1}{2} (\hat{X}^2 + \hat{P}^2). \quad (\text{II.8})$$

Observons que :

- Puisque le potentiel est une fonction paire, les fonctions propres de H possèdent une parité définie. On peut alors rechercher les fonctions propres de H parmi les fonctions ayant une parité définie.
- Le spectre d'énergie est discret.

Nous allons à présent tenter de retrouver ces résultats.

8.2.1 Valeurs propres de l'Hamiltonien

Nous allons tenter de résoudre l'équation aux valeurs propres

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (\text{II.9})$$

c'est à dire tenter de déterminer le spectre et les valeurs propres de l'Hamiltonien.

Si \hat{X} et \hat{P} étaient des nombres et non des observables, nous pourrions réécrire leur somme quadratique dans (II.8) sous la forme $(\hat{X} - i\hat{P})(\hat{X} + i\hat{P})$: comme ce sont des opérateurs, ils ne commutent en générale pas¹. Nous allons montrer que l'introduction d'opérateurs proportionnels à \hat{X} et à \hat{P} permet de simplifier la recherche des vecteurs et valeurs propres de \hat{H} . On pose alors

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} + i\hat{P}) \quad \hat{X} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (\text{II.10})$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} - i\hat{P}) \quad \hat{P} = \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{a}^\dagger - \hat{a}) \quad (\text{II.11})$$

Il s'agit des opérateurs d'échelle, respectivement opérateurs d'annihilation et de création. Observons que $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \mathcal{I}$, $[\hat{a}, \hat{a}] = 0 = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger]$. En introduisant le nombre $N = \hat{a}^\dagger \hat{a} = \frac{1}{2}(\hat{X}^2 + \hat{P}^2 - 1)$, nous avons donc

$$\hat{H} = N + \frac{1}{2}. \quad (\text{II.12})$$

Les vecteurs propres de \hat{H} sont les vecteurs propres de N , et inversement. Avant de passer à la détermination du spectre, effectuons quelques observations :

Proposition 8.2.3. *N est hermitien : $N^\dagger = a^\dagger (a^\dagger)^\dagger$.*

Proposition 8.2.4. *Les valeurs propres de N sont positives.*

Démonstration. Soit $|\varphi\rangle$ une valeur propre de N . Dès lors,

$$\langle\varphi|\hat{a}^\dagger \hat{a}|\varphi\rangle = \| \hat{a}|\varphi\rangle \|^2 \geq 0$$

■

8.2.2 Analyse des valeurs et vecteurs propres de N

Proposition 8.2.5. *$[N, a] = -a$ et $[N, a^\dagger] = a^\dagger$*

Démonstration.

$$\begin{aligned} [N, a] &= [a^\dagger a, a] = [a^\dagger, a]a + a^\dagger[a, a] = -a \\ [N, a^\dagger] &= [a^\dagger, a^\dagger]a + a^\dagger[a, a^\dagger] = a^\dagger \end{aligned}$$

Ce qui prouve l'assertion. ■

1. C'est bien le cas ici ; voir la valeur du commutateur de X et de P .

Proposition 8.2.6. Soit $|\varphi\rangle$ un vecteur propre de N de valeur propre $\nu : N|\varphi\rangle = \nu|\varphi\rangle$. Alors,

- $a|\varphi\rangle$ est vecteur propre de N de valeur propre $\nu - 1$.
- Si $\nu = 0$, alors $a|\varphi\rangle = 0$.

Démonstration.

$$\begin{aligned} Na|\varphi\rangle &= (aN - a)|\varphi\rangle = (a\nu - a)|\varphi\rangle = (\nu - 1)a|\varphi\rangle \\ \|a|\varphi\rangle\| &= \langle\varphi|a^\dagger a|\varphi\rangle = \nu\langle\varphi|\varphi\rangle = 0 \iff \nu = 0 \end{aligned}$$

■

Remarque 8.2.7. Cela justifie le nom que porte l'opérateur \hat{a} : l'opérateur destruction.

Proposition 8.2.8. Soit $|\varphi\rangle$ un vecteur propre de N de valeur propre $\nu : N|\varphi\rangle = \nu|\varphi\rangle$. Alors,

- $a^\dagger|\varphi\rangle$ est non nul.
- $a^\dagger|\varphi\rangle$ est un vecteur propre de valeur propre $\nu + 1$.

Démonstration.

$$\begin{aligned} N(a^\dagger|\varphi\rangle) &= (a^\dagger N + a^\dagger)|\varphi\rangle = (\nu + 1)a^\dagger|\varphi\rangle \\ \|a|\varphi\rangle\|^2 &= \langle\varphi|a^\dagger a|\varphi\rangle = \langle\varphi|a^\dagger a + 1|\varphi\rangle \\ &= \langle\varphi|N + 1|\varphi\rangle = (\nu + 1)\langle\varphi|\varphi\rangle \geq 0 \end{aligned}$$

■

Remarque 8.2.9. Cela justifie le nom que porte l'opérateur \hat{a}^\dagger : l'opérateur création.

Proposition 8.2.10. Soit $N = aa^\dagger$. Alors, le spectre de $N \subseteq \mathbb{N}$.

Démonstration. Supposons par l'absurde que $N|\varphi\rangle = \nu|\varphi\rangle$ et que $n < \nu < n + 1$. En vertu de la propriété 8.2.6, $a^{n+1}|\varphi\rangle$ est non nul et est vecteur propre de N de valeur propre $\nu - n - 1 < 0$: cela constitue une contradiction avec la propriété 8.2.4. La conclusion s'ensuit. ■

Corollaire 8.2.11. Si il existe un vecteur propre $|\varphi\rangle$ de valeur propre $\nu \in \mathbb{N}$, alors le spectre de N est \mathbb{N} .

Proposition 8.2.12. L'état fondamental d'un oscillateur harmonique est non dégénéré.

Démonstration. En vertu de 8.2.6, la valeur propre associée à l'état fondamental est 0, de sorte que tout vecteur propre fondamental doit respecter

$$a|\varphi\rangle = 0 \quad (\text{II.13})$$

En rappelant les définitions (II.10) et (II.11),

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} + i\hat{P})|\varphi\rangle &= 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (x\varphi(x) + \hbar\partial_x\varphi(x)) &= 0 \end{aligned}$$

L'unique solution de ce système est donné par

$$\varphi(x) = ce^{-\frac{x^2}{\hbar}} \quad (\text{II.14})$$

où c est une constante d'intégration. ■

Proposition 8.2.13. Tous les niveaux d'un oscillateur harmonique sont non dégénérés.

Démonstration. Supposons par l'absurde qu'il existe un niveau $n \in \mathbb{N}$ tel que $|\varphi\rangle, |\varphi'\rangle$ sont des vecteurs propres de N , c'est à dire tel que

$$N|\varphi\rangle = n|\varphi\rangle \quad (\text{II.15})$$

$$N|\varphi'\rangle = n|\varphi'\rangle \quad (\text{II.16})$$

$$\langle\varphi|\varphi'\rangle = 0 \quad (\text{II.17})$$

Il s'ensuit que $a|\varphi\rangle$ et $a|\varphi'\rangle$ sont des vecteurs propres de N de valeur propre $n - 1$, orthogonaux.

$$(\langle\varphi'|a^\dagger)(a|\varphi\rangle) = \langle\varphi'|N|\varphi\rangle = n\langle\varphi'|\varphi\rangle = 0$$

Par récurrence, on voit que $a^n|\varphi\rangle$ et $a^n|\varphi'\rangle$ sont des vecteurs propres de N de valeur propre 0, orthogonaux. Cela constitue une contradiction avec 8.2.12. ■

Nous pouvons construire une base orthonormée de vecteurs propres selon

$$|n\rangle = \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle \quad (\text{II.18})$$

Cela est la construction d'une base orthonormée dans l'espace de Hilbert : cette base porte le nom de Base de Fock. Nous avons dès lors la relation de fermeture

$$\sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle \langle n| = \mathbb{I} \quad (\text{II.19})$$

De plus, le spectre de l'oscillateur harmonique est donné par

$$\hbar\omega \left(N + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.20})$$

pour tout $n \in \mathbb{N}$. L'énergie de point zéro, comme nous le montrons en ??, est alors donné par

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega \quad (\text{II.21})$$

8.2.3 Evolution temporelle

Effectuons à présent une directe application du 5.1.3 de la mécanique quantique. Considérons un oscillateur harmonique dont l'état est donné à l'instant $t = 0$ par

$$|\psi(0)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle \quad (\text{II.22})$$

En vertu du postulat d'évolution des états, nous avons alors que l'état du système à un temps t sera donné par

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} |n\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega t} |n\rangle \quad (\text{II.23})$$

La valeur moyenne au cours du temps d'une grandeur physique A est alors donnée par

$$\langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \sum_m \sum_n c_m^*(0) c_n(0) A_{mn} e^{i(m-n)\omega t} \quad (\text{II.24})$$

Je ne comprend pas la suite des notes de cette section.

8.2.4 Fonctions d'ondes de l'oscillateur harmonique

Une démonstration par récurrence exploitant l'opérateur de création \hat{a}^\dagger montre que les états propre de l'opérateur nombre $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ s'écrivent

$$|n\rangle = \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle \quad (\text{II.25})$$

Dans la représentation position, il suffit de substituer l'expression de \hat{a} et de $\psi_0(x) = \langle x|0\rangle$ pour obtenir l'expression de la fonction d'onde $\psi_n(x) = \langle x|n\rangle$, soit

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} (x - \partial_x)^n \psi_0(x) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}} \frac{e^{-\frac{x^2}{2}}}{\sqrt{2^n n!}} H_n(x) \quad (\text{II.26})$$

où $H_n(x)$ est le polynôme d'Hermite, définie par $H_n(x) = \left(x - \frac{d}{dx}\right)^n \cdot \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}}$?

8.2.5 Résolution de l'équation aux valeurs propres par la méthode polynômiale

Forme asymptotique de $\psi(x)$

Nous voulons résoudre l'équation de l'oscillateur harmonique analytiquement : nous n'allons pas utiliser les opérateurs de création et de destruction.

Dans la représentation position, l'équation aux valeurs propres de H s'écrit

$$\frac{1}{2} \left(-\frac{d^2}{dx^2} + x^2 \right) \psi = E\psi \quad (\text{II.27})$$

Observons que le potentiel est paire : dès lors, les solutions sont soit paires soit impaires.

Nous pouvons réécrire l'équation (II.27) sous la forme

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} - (x^2 - 2E) \right\} \psi = 0 \quad (\text{II.28})$$

Recherchons des solutions intuitives de cette équation pour des x très grands. Observons que les fonctions

$$G_{\pm}(x) = e^{\pm \frac{x^2}{2}} \quad (\text{II.29})$$

sont solutions des équations différentielles

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} - (x^2 \pm 1) \right\} G_{\pm}(x) = 0 \quad (\text{II.30})$$

Remarque 8.2.14. Observons que lorsque x tend vers l'infini,

$$x^2 \pm 1 \sim x^2 \sim x^2 - 2E$$

Dès lors, les solutions des équations (II.28) et (II.30) ont la même forme pour des grands x . On s'attend donc que, sous cette hypothèse, que les solutions de (II.28) soient de la forme

$$\varphi_{-}(x) = e^{-\frac{x^2}{2}} \quad \underbrace{\varphi_{+}(x) = e^{\frac{x^2}{2}}}_{\text{A exclure !}} \quad (\text{II.31})$$

En comparant (II.31) et (II.28), nous obtenons le résultat

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi_{-}(x) - 2x \frac{d}{dx} \varphi_{-}(x) + (2E - 1) \varphi_{-}(x) = 0 \quad (\text{II.32})$$

Nous allons à présent montrer une technique de résolution de cette équation différentielle consistant à développer en série $\psi(x) \doteq \varphi_{-}(x)$.

Calcul de $\psi(x)$ sous forme d'un développement en série entière

Nous avons vu que les solutions de (II.28) sont soit paires, soit impaires. $\psi(x)$ étant paire, nous recherchons une solution de la forme

$$\psi(x) = \sum_{m=0}^{\infty} a_{2m} x^{2m+p} \quad (\text{II.33})$$

Observons alors que

$$\psi' = \sum_{m=0}^{\infty} (2m+p) a_{2m} x^{2m+p-1} \quad \psi'' = \sum_{m=0}^{\infty} (2m+p)(2m+p-1) a_{2m} x^{2m+p-2} \quad (\text{II.34})$$

Pour que (II.32) soit satisfaite en vertu de nos résultats, il faut que le développement en série du premier membre soit nul terme à terme, c'est à dire qui vérifie

$$p(p-1)a_0 x^{p-2} = 0 \quad (\text{II.35})$$

comme $a_0 \neq 0$, on a soit $p = 0$, soit $p = 1$. Les autres termes donnent alors la récurrence

$$(2m+p+2)(2m+p+1)a_{2m+2} = (4m+2p+1-2E)a_{2m} \quad (\text{II.36})$$

$$a_{2m+2} = \frac{(4m+2p+1-2E)}{(2m+p+2)(2m+p+1)} a_{2m} \quad (\text{II.37})$$

Pour de grands m , nous aurons la relation $a_{2m+2} \approx \frac{1}{m} a_{2m}$. Cela correspond au développement en série de e^{x^2} :

$$e^{x^2} = \sum_m \frac{x^{2m}}{m!} = \sum_m c_{2m} x^{2m} \quad \frac{c_{2m+2}}{c_{2m}} = \frac{1}{m} \quad (\text{II.38})$$

Il s'agit d'un comportement asymptotique $e^{-\frac{x^2}{2}} e^{x^2} = e^{\frac{x^2}{2}}$: cela n'est pas acceptable physiquement. La série n'a pas de forme asymptotique si et seulement si la récurrence (II.37) se termine après un nombre fini de termes. On considère alors une énergie E_m tel que $4m + 2p + 1 - 2E_m = 0$ où $p = 0, 1$. Dès lors, nous déduisons la quantification de l'énergie de l'oscillateur harmonique quantique :

$$E_n = n + \frac{1}{2} \qquad n = 2m + p \qquad (\text{II.39})$$

Remarque 8.2.15. *Le coefficient a_0 n'est pas déterminé par la récurrence : nous le choisissons de sorte à normaliser la solution.*

Annexe A

Appendice A

A.1 Résultats élémentaires d'Algèbre Linéaire

Rappelons une série de résultats classiques d'Algèbre Linéaire pertinents à la Mécanique Quantique.

Définition A.1.1 (Produit Hermitien). Soit V un espace vectoriel sur \mathbb{C} . On y définit le produit hermitien, c'est à dire une application

$$\begin{aligned} V \times V &\rightarrow \mathbb{C} \\ (\mathbf{x}, \mathbf{y}) &\rightarrow \mathbf{x} \cdot \mathbf{y} \end{aligned}$$

tel que $\forall x, y, x', y' \in V$, et tout $\lambda \in \mathbb{C}$,

1. $y \cdot x = \bar{x} \cdot \bar{y}$
2. $(x + x') \cdot y = x \cdot y + x' \cdot y$, et $x \cdot (y + y') = x \cdot y + x \cdot y'$
3. $(\lambda x) \cdot y = \lambda (x \cdot y)$ et $x \cdot (\lambda y) = \bar{\lambda} (x \cdot y)$
4. $x \cdot x \in \mathbb{R}_{\geq 0} \forall x$, et $x \cdot x = 0$ si et seulement si $x = 0$.

Un espace hermitien est un espace vectoriel V sur \mathbb{C} muni d'un produit hermitien.

Proposition A.1.2. Soit V un espace Hermitien de dimension n . Si $E \doteq (e_1, \dots, e_n)$ est un ensemble de vecteurs deux à deux orthogonaux, alors E est une base de V .

Proposition A.1.3. Soit V un espace Hermitien. Alors il existe une base orthonormale V .

Nous pouvons utiliser l'algorithme de Gram-Schmidt pour orthogonaliser une base de V d'un espace vectoriel sur \mathbb{C} ou \mathbb{R} .

Définition A.1.4. Une matrice $a \in GL(V_{\mathbb{C}})$ est unitaire si $a^{-1} = \bar{a}^T$. L'ensemble des matrices unitaires de taille $n \times n$ est dénotée par U_n .

Définition A.1.5. Une matrice $a \in Mat(\mathbb{C})$ est Hermitienne si $\bar{a}^T = a$.

Remarque A.1.6. Dans le formalisme de Dirac, un opérateur \hat{A} est dit hermitien si et seulement si $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$.

Proposition A.1.7. A est une isométrie si et seulement si a est unitaire (si $V_{\mathbb{C}}$).

Voici une série de propriétés classiques des isométries :

1. Les isométries conservent les distances (normes) et les angles.
2. Supposons que E est orthonormale. Alors A est une isométrie si et seulement si les vecteurs qui forment les colonnes de a sont :
 - (a) deux à deux orthogonaux
 - (b) de norme 1.
3. Si λ est une valeur propre de A , alors $\|\lambda\| = 1$.
4. Si A est une isométrie, alors $\|det(a)\| = 1$.
5. Si E et F sont des bases orthonormales de V , alors il existe une unique isométrie A tel que $A(e_i) = f_i$.
6. Tous les éléments de O_3 sont d'un des trois types suivants :

- (a) Rotations autour d'une droite passant par l'origine.
- (b) Symétries par rapport à un plan passant par l'origine.
- (c) Une composition d'isométries de type (I) et (II).

Lemme A.1.8. *Toutes les valeurs propres d'une matrice Hermitienne sont réelles.*

Théorème A.1.9. *Soit $a \in \text{Mat}_{n \times n}(\mathbb{C})$ Hermitienne. Il existe une base orthonormale de V contenant que des vecteurs propres de a . En d'autres mots, il existe une matrice O , unitaire, tel que*

$$O^{-1}aO = \bar{O}^T a O \quad (\text{II.1})$$

Définition A.1.10. *Soit \mathbb{H} un espace de Hilbert. \mathbb{H} est séparable si il possède une base dénombrable.*

Remarque A.1.11. *Soit u_i une base $\forall i \in \mathbb{N}$. Par Gram-Schmidt, nous pouvons prendre la base orthonormée $(u_i, u_j) = \delta_{ij}$.*

Définition A.1.12 (Base de Hilbert). *On dit que F est une base de Hilbert de H si et seulement si*

- F est une famille orthonormale de H ;
- la famille est complète, c'est à dire que

$$\forall x \in \mathcal{H}, \exists (\lambda_i)_{i \in I} \text{ tel que } \sum_{i \in I} \lambda_i e_i = x. \quad (\text{II.2})$$

A.2 Approximation BKW

En cours de réaction.

A.3 Opérateurarité

En cours de rédaction.

A.4 Changement de base dans le formalisme de Dirac

Nous allons ici tenter de changer de représentation d'un ket (ou d'un bra, ou encore d'un opérateur) en une autre. Concrètement, nous voulons trouver la relation de changement de base.

Supposons donc que nous souhaitons passer d'une base orthonormée $\{|u_i\rangle\}$ à une autre base orthonormée $\{|e_l\rangle\}$. On définit le changement de base comme la donnée de chaque composante du ket étudié dans l'ancienne et la nouvelle base. On définit alors

$$\hat{U}_{il} = \langle u_i | e_l \rangle \quad \hat{U}^\dagger = \langle e_l | u_i \rangle \quad (\text{II.3})$$

où U est la matrice de changement de base. Dans la suite, nous utiliserons les deux relations de fermeture

$$\sum_l |e_l\rangle \langle e_l| = \hat{I} \quad (\text{II.4a})$$

$$\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = \hat{I} \quad (\text{II.4b})$$

A.4.1 Changement de base d'un ket et d'un bra

Le calcul est extrêmement simple. Nous insérons la relation de fermeture (II.4) idoine le braket $\langle e_l | \psi \rangle$:

$$\langle e_l | \psi \rangle = \langle e_l | \hat{I} | \psi \rangle = \sum_i \langle e_l | u_i \rangle \langle u_i | \psi \rangle = \sum_i \hat{S}^\dagger_{li} \langle u_i | \psi \rangle \quad (\text{II.5})$$

Similairement, nous pouvons démontrer la relation de transformation inverse et la loi de transformation d'un bra.

Proposition A.4.1. *Soit $|\psi\rangle$ un ket défini au sein d'un espace de Hilbert. En particulier, les relations de changement de base entre $\{|u_i\rangle\}$ et $\{|e_l\rangle\}$ pour $|\psi\rangle$ et $\langle\psi|$ seront*

$$\langle e_l | \psi \rangle = \sum_i \hat{U}_{li}^\dagger \langle u_i | \psi \rangle \quad \langle u_i | \psi \rangle = \sum_l \hat{U}_{il} \langle e_l | \psi \rangle \quad (\text{II.6})$$

A.4.2 Changement de base d'un opérateur

A.5 Projecteurs

En cours de rédaction.

Annexe B

Notions mathématiques

B.1 Série de Fourier

Une série de Fourier est une série de la forme

$$c_n = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dx f(x) e^{-2\pi i (\frac{n}{T}) x} \quad (\text{II.1a})$$

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{2\pi i (\frac{n}{T}) x} \quad (\text{II.1b})$$

B.2 Transformées de Fourier

$$\hat{f}(k) = F(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x) \frac{e^{-ikx}}{\sqrt{2\pi}} \quad (\text{II.2a})$$

$$f(x) = F^{-1}(\hat{f}) = \int d\mathbf{k} \hat{f}(\mathbf{k}) \frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}} \quad (\text{II.2b})$$

Remarque B.2.1. Si f est à support borné et $\{-\frac{T}{2}, \frac{T}{2}\}$ contraint le support, alors $C_n = \frac{\sqrt{2\pi}}{T} \hat{f}(\frac{2\pi n}{T})$.

$$\rightarrow f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\sqrt{2\pi}}{T} \hat{f}(\frac{2\pi n}{T}) e^{i\frac{2\pi n}{T}x} \quad (\text{II.3})$$

$$= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \hat{f}(k_n) \frac{e^{ik_n x}}{\sqrt{2\pi}} \Delta k \quad k_n = \frac{2\pi n}{T} \text{ et } \Delta k = \frac{2\pi}{T} \quad (\text{II.4})$$

$$\approx \int_{-\infty}^{+\infty} dk \hat{f}(k) \frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}} \quad (\text{II.5})$$

Remarque B.2.2. Ces fonctions suivent certaines propriétés intéressantes. Soit $h(x)$ et $\hat{h}(x)$ deux fonctions reliées par une transformations de Fourier. Dès lors,

- Si $h(x)$ est linéaire, alors $\hat{h}(x)$ l'est également : $h(x) = af(x) + bg(x)$, alors $\hat{h}(k) = a\hat{f}(k) + b\hat{g}(k)$.
- Si $h(x) = f(x - x_0)$, alors $\hat{h}(k) = e^{-ikx_0} \hat{f}(k)$. Il s'agit d'une translation. Inversement, la propriété de modulation s'écrit $h(x) = f(x)e^{ik_0x}$, alors $\hat{h}(k) = \hat{f}(k - k_0)$.
- Si $h(x) = f(ax)$, le changement d'échelle implique que $\hat{h}(k) = \frac{1}{a} \hat{f}(\frac{k}{a})$.
- La relation de conjugaison sous une transformation de Fourier est que $h(x) = \bar{f}(x)$ implique $\hat{h}(k) = f(\bar{k})$. Notons que si $f(x)$ est réel, alors $\hat{f}(k) = -\hat{f}(k)$.
- $\hat{f}(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x)$.
- La dérivée de $\hat{f}(k)$ est $ik\hat{f}(k)$. Cela se généralise à $\hat{f}(n) = (ik)^n \hat{f}(k)$. En particulier, si $f(x)x^n$ est intégrable, alors $\hat{f}(k)$ est n -fois dérivable. Inversement, si $f(x)$ est n -fois intégrable, alors $\hat{f}(k)k^n$ est intégrable.

— La propriété de convolution établit que si $h(x) = (f \circ h)(x) = \int dy f(y)g(x-y)$, alors $\hat{h}(k) = \hat{f}(k) \times \hat{g}(k)$.

Théorème B.2.3 (Plancherel). Soit $f(x)$ une fonction, et $\hat{f}(k)$ sa transformée de Fourier. Nous avons alors l'équivalence des intégrales :

$$\int dx f(x)\bar{g}(x) = \int dk \hat{f}(k)\bar{\hat{g}}(k) \quad (\text{II.6})$$

Théorème B.2.4 (Égalité de Parseval). Soit $f(x)$ une fonction, et $\hat{f}(k)$ sa transformée de Fourier. Alors,

$$\int dx \|f(x)\|^2 = \int dk \|\hat{f}(k)\|^2 \quad (\text{II.7})$$

B.3 Distribution

B.3.1 Espace de fonctions test

Soient D , l'ensemble des fonctions C^∞ à support compact (distribution D'), et S - l'ensemble des fonctions C^∞ à décroissance rapide (distribution tempérée S'). Imposons une notion de continuité/topologie sur les fonctions test :

$$\varphi_k = \varphi \text{ si et seulement si } (\partial_x^{(\alpha)} \varphi_k) = (\partial_x^{(\alpha)} \varphi) \quad (\text{II.8})$$

uniformément pour tout α .

Soit T des formes linéaires continues sur l'espace des fonctions tests.

Proposition B.3.1. Soit $T : D \rightarrow \mathbb{R} : \varphi \rightarrow T \cdot \varphi$. Si $\varphi_k = \varphi$, alors $T \cdot \varphi_k \rightarrow T \cdot \varphi$ généralise la notion de fonction.

B.3.2 Opérations sur les distributions

Proposition B.3.2 (Dérivée d'une distribution). $T' \cdot \varphi = T \cdot (-\varphi')$

Proposition B.3.3 (Multiplication d'une distribution par une fonction test). $\Phi T \cdot \varphi = T \cdot \varphi \Phi$ **Nous ne pouvons pas multiplier des distributions entre-elles.**

Théorème B.3.4 (Théorème de structure). Localement, une distribution est égale à la dérivée α^{eme} d'une fonction continue. Elle est dite tempérée lorsqu'elle est égale à la dérivée α^{eme} d'une fonction continue à croissance lente¹.

B.3.3 Distributions tempérées

A partir de maintenant, nous noterons F une transformée de Fourier, et S une invariance sous F .

Définition B.3.5. Soit $T \in S$. Alors, FT existe et est défini par $FT \cdot \Phi = T \cdot F\Phi$.

Si f est une fonction, alors :

$$FT_f \cdot \Phi = T_f \cdot F\Phi \quad \text{Où } \int dx \left(\int dx \frac{e^{-ikx}}{\sqrt{2\pi}} f(x) \right) \Phi(k) \text{ et } \int dx f(x) \left(\int dk \frac{e^{-ikx}}{\sqrt{2\pi}} \Phi(k) \right) \quad (\text{II.9})$$

B.3.4 Delta de Dirac

$$\delta(x) = \begin{cases} +\infty & \text{en } x = 0 \\ 0 & \text{en } x \neq 0 \end{cases} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x) = 1 \quad (\text{II.10})$$

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} f_\alpha(x) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} dx f_\alpha(x) = 1 \quad (\text{II.11})$$

1. ne croissant pas plus vite qu'un polynome.

Où $f_\alpha(x)$ est strictement positif.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x) \delta(x) = f(0) \quad (\text{II.12})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(\Gamma - x) \delta(x - \zeta) = \delta(\Gamma - \zeta) \quad (\text{II.13})$$

$$\delta'(x) : \int_{-\infty}^{+\infty} \delta'(x) f(x) = [\delta(x) f(x)]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x) f'(x) \quad (\text{II.14})$$

$$= -f'(0) \quad (\text{II.15})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx' \delta(x') = \theta(x) \quad \int dx f(x) \delta(x - a) = f(a) \quad (\text{II.16})$$

$$\delta(\alpha x) = \frac{1}{\|\alpha\|} \delta(x) \quad \delta(g(x)) = \frac{1}{\|g'(x_0)\|} \delta(x - x_0) \delta(-x) = \delta(x) \quad (\text{II.17})$$

$$(\text{II.18})$$

B.3.5 Transformée de Fourier d'une fonction périodique

Si $x(t)$ est une fonction de période T tel que $x(t + T) = x(t)$. Alors $x(t)$ peut-être représenté comme une série de Fourier.

$$x(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} c_k e^{2\pi i k \frac{t}{T}} \quad (\text{II.19})$$

Prenons la transformée de Fourier de (II.19).

$$\hat{x}(\omega) = \int dt \frac{e^{-i\omega t}}{\sqrt{2\pi}} x(t) = \int_{k=-\infty}^{+\infty} c_k \int dt \frac{e^{-i\omega t}}{\sqrt{2\pi}} e^{2\pi i k \frac{t}{T}} \quad (\text{II.20})$$

$$= \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \frac{c_k}{2\pi} \delta\left(\omega - \frac{2\pi k}{T}\right) \quad (\text{II.21})$$

Nous appelons $\hat{x}(\omega)$ est la somme des deltas espacés de $\frac{2\pi}{T}$.