



Université Mohamed Premier
Faculté Pluridisciplinaire de Nador
Département de Physique



Cours

Mécanique Quantique

Filières SMP (S4) et SMC (S4)

Said OUANNASSER

Table des matières

Introduction.....	2
Chapitre 1: Les origines de la théorie quantique	3
Chapitre 2: Fonction d'onde et équation de Schrödinger	11
Chapitre 3: Les bases mathématiques de la mécanique quantique	19
Chapitre 4: Formulation générale de la mécanique quantique	33
Annexe: Le spin de l'électron et les matrices de Pauli	42

Introduction

La physique classique a régné en maître depuis que le physicien anglais Isaac Newton en a énoncé ses fondements. Trois siècles de développements mathématiques en ont fait une théorie et un cadre quasi universel. A l'origine développée pour modéliser la gravitation, aussi bien sur Terre que dans le système solaire, elle s'est enrichie au XIX^{ème} siècle de l'apport de l'*électromagnétisme*. Cette physique est capable d'expliquer le mouvement des planètes du système solaire, le mouvement d'objets chargés dans un champ électrique et/ou magnétique, le comportement des fluides les plus courants (eau, air...). Cependant, vers la fin du XIX^{ème} siècle quelques expériences restaient sans explications dans le cadre de la physique classique. Parmi ces phénomènes importants, on peut citer trois: i) le rayonnement du corps noir, ii) l'effet photoélectrique et iii) le spectre atomique.

La physique quantique est née en 1900 lorsque le physicien allemand Max Planck publie les résultats de ses recherches sur le rayonnement du corps noir. Dans cet article, il introduit une nouvelle constante fondamentale de la physique qu'il désigne par h , qu'on nomme aujourd'hui la *constante de Planck*. L'irruption d'une nouvelle constante fondamentale en physique est toujours le signe d'un grand changement, et dans ce cas, on peut parler de révolution. Toute la représentation que les physiciens et les chimistes avaient alors de la matière allait se trouver complètement changée.

La mécanique quantique est la section de la physique théorique qui traite les lois du mouvement des particules microscopiques: les atomes, les molécules et les particules encore plus petites. Elle permet d'expliquer les spectres et la structure électronique des atomes, les liaisons mises en jeu entre atomes au sein des molécules (les liaisons chimiques), les lasers, la microélectronique, etc. Signalons aussi que des chercheurs envisagent des «ordinateurs quantiques» dont le principe de fonctionnement est très différent des ordinateurs usuels, et dont la puissance de calcul serait très largement supérieure à ce qui est concevable aujourd'hui par les méthodes traditionnelles. En bref, la mécanique quantique a apporté des explications à des phénomènes jusqu'alors inexplicables et a permis de nombreux progrès scientifiques et technologiques.

Chapitre 1

Les origines de la théorie quantique

I. Le rayonnement thermique

Historiquement, le rayonnement thermique ou encore rayonnement du corps noir apportait la première preuve irréfutable d'échec de la physique classique. Les théories classiques du rayonnement n'ont pas permis de comprendre le spectre du corps noir et il a fallu attendre l'année 1900 et l'hypothèse de Planck pour rendre compte des données expérimentales. La suite de ce paragraphe analyse de façon exhaustive ce phénomène avec l'introduction de la contribution de Planck.

I-1. Spectre du corps noir

Un corps noir est un corps idéal capable d'absorber toutes les ondes électromagnétiques qu'il recevrait, sans en réfléchir ni en transmettre. Porté à une température T , le corps noir émet plus de radiations que n'importe quel autre corps porté à la même température.

Dans la nature, il n'existe pas de corps avec les caractéristiques requises, mais en laboratoire, il est possible de construire des modèles qui, dans des conditions déterminées, sont capables d'en simuler fidèlement le comportement. Toute enceinte (ou cavité creuse) isotherme, fermée à l'exception d'une très petite ouverture, joue le rôle d'un [corps noir](#). La densité spectrale d'énergie électromagnétique à l'intérieur de la cavité est égale à la densité spectrale d'énergie des atomes (situés aux parois de la cavité) lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint.

Un corps noir chauffé à une température T , émet un rayonnement isotherme dont l'allure de la densité spectrale d'énergie $\rho(\nu)$ est reportée sur la figure 1.1. Ce rayonnement forme un spectre continu, c'est à dire réparti de façon continue en fonction de la longueur d'onde des ondes électromagnétiques émises. Comme on peut le voir, la densité spectrale d'énergie dépend de la fréquence (ou la longueur d'onde) et présente un maximum qui évolue avec la température.

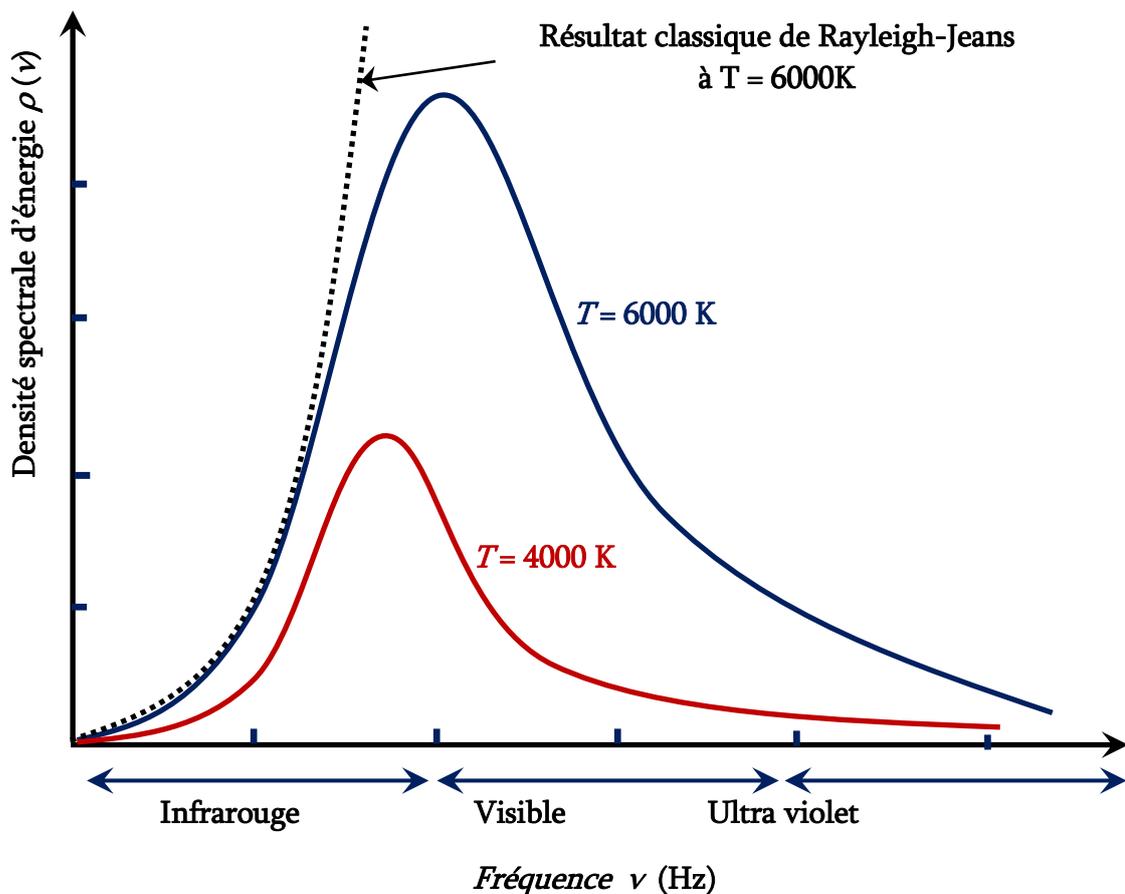


Fig.1.1: Allure de la densité spectrale d'énergie $\rho(\nu)$ du "rayonnement du corps noir" en fonction de la fréquence pour $T = 6000\text{ K}$ et $T = 4000\text{ K}$. La courbe en traits interrompus représente le résultat classique de Rayleigh-Jeans.

I-2. Interprétation classique

Que ce soit dans le cadre de la mécanique classique ou dans le cadre de la nouvelle interprétation introduisant un nouveau concept de la lumière, les constituants de la paroi (molécules, atomes) se comportent comme des oscillateurs harmoniques. Au cours de leurs vibrations, un rayonnement électromagnétique à différentes fréquences est émis. D'autre part, le résultat de l'électromagnétisme concernant la densité d'énergie rayonnée est exprimée sous la forme :

$$\rho(\nu, T) = \frac{dN}{d\nu} \bar{E} \quad (1.1)$$

$\frac{dN}{d\nu}$ représente le nombre d'oscillateurs harmoniques qui émettent un rayonnement de fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$ et \bar{E} l'énergie moyenne d'un oscillateur.

Dans le cas d'un traitement classique du corps noir, **Rayleigh** et **Jeans** ont appliqué la statistique de Maxwell-Boltzmann. Dans ce modèle, un oscillateur n possède l'énergie E_n avec la probabilité $P(E_n)$ qui s'écrit sous la forme:

$$P(E_n) = \frac{e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}} \quad (1.2)$$

avec k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) et T la température absolue.

L'énergie moyenne de l'ensemble des oscillateurs harmoniques est :

$$\bar{E} = \langle E \rangle = \sum_n E_n P(E_n) \quad (1.3)$$

Les énergies E_n peuvent prendre continûment toutes les valeurs entre 0 et l'infini. La sommation discrète peut être remplacée par une intégrale :

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^\infty E e^{-\frac{E}{k_B T}} dE}{\int_0^\infty e^{-\frac{E}{k_B T}} dE} = k_B T \quad (1.4)$$

Ainsi la densité d'énergie rayonnée par un corps noir selon Rayleigh et Jeans est :

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T \quad (1.5)$$

C'est une loi qui rend compte du comportement aux basses fréquences (grandes longueurs d'onde) mais qui diverge pour les hautes fréquences (voir figure 1.1). Ce désaccord entre théorie et expérience avait tellement affecté les physiciens en ce moment que la loi (1.5) porte encore le nom de « catastrophe ultra-violette ».

I-3. Interprétation quantique

En 1901, Max Planck proposa une explication du rayonnement isotherme. Il postula que les oscillateurs du champ électromagnétique étaient quantifiés:

i) L'échange d'énergie entre atomes et radiation, c'est-à-dire la quantité d'énergie émise ou absorbée par un oscillateur est proportionnelle à la fréquence de celui-ci

$$\Delta E = h\nu \quad (1.6)$$

ii) Un oscillateur ne peut posséder une énergie quelconque mais doit occuper un état discret d'énergie

$$E_n = nh\nu \quad (1.7)$$

au-dessus d'une certaine valeur fixe.

où n est un nombre entier et h la constante de Planck.

En appliquant ces postulats, la valeur moyenne de l'énergie de la population d'oscillateurs est modifiée :

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_n nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (1.8)$$

et la densité d'énergie est donc donnée par :

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (1.9)$$

Cette fonction rend bien compte du résultat expérimental et introduit pour la première fois un concept nouveau relatif à la quantification des échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement.

En comparant à l'expérience, Planck obtenait pour h la valeur $h = 6.55 \cdot 10^{-27}$ erg. sec. Une valeur précise et aujourd'hui admise est: $h = 6.626196 \cdot 10^{-27}$ erg. sec.

En conclusion, afin de rendre compte des expériences sur le rayonnement du corps noir on a été forcé de remplacer l'image classique d'un continuum d'états d'oscillateurs par un ensemble discret d'états quantiques.

II. L'effet photoélectrique

Lorsqu'on éclaire la surface d'un métal avec une lumière de longueur d'onde suffisamment courte (fréquence suffisamment grande), on constate que celui-ci émet des électrons. Ce phénomène, qui a été découvert par Hertz en 1887, s'appelle l'effet photoélectrique.

II-1. Dispositif expérimental

L'expérience consiste à placer une photocathode (métal alcalin) à l'intérieur d'une enceinte sous vide et dont les parois sont transparentes. Une différence de potentiel est établie entre la photocathode et une anode collectrice. Sous l'action d'un rayonnement de longueur d'onde appropriée, des électrons sont arrachés au métal et un photo-courant s'établit (voir figure 1.2).

L'effet photoélectrique se produit donc lorsque la fréquence ν de la lumière incidente est supérieure à une fréquence ν_0 caractéristique du métal et appelée seuil photoélectrique. Si ν est inférieure à ν_0 aucun électron n'est arraché du métal, quelle que soit l'intensité de la

radiation. Lors de l'émission des électrons par effet photoélectrique, chaque électron acquiert une énergie cinétique:

$$E_C = h(\nu - \nu_0) \quad (1.10)$$

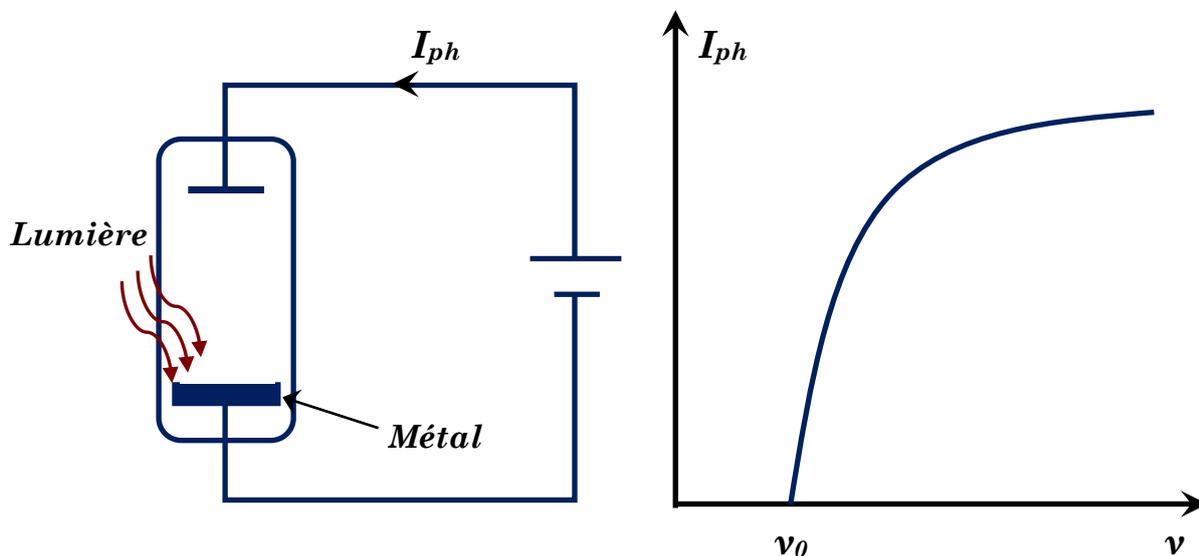


Fig.1.2: Effet photoélectrique : une onde électromagnétique excite des électrons du métal. On mesure le photo-courant en fonction de la fréquence ν de l'onde électromagnétique

L'effet photoélectrique est incompréhensible du point de vue de la physique classique. En effet, si on comprend aisément qu'une onde lumineuse puisse arracher des électrons du métal, par contre on ne s'explique guère que cette possibilité ne dépende en aucune façon de l'intensité de la radiation lumineuse, mais uniquement de sa fréquence.

II-2. Interprétation quantique d'Einstein

L'interprétation correcte de l'effet photoélectrique a été donnée par Einstein (1905) en postulant le caractère corpusculaire du rayonnement: un rayonnement monochromatique (de fréquence ν) est constitué par des photons (grains d'énergie) dont chacun transporte une énergie $E = h\nu$. Lorsqu'un photon tombe sur le métal, il communique toute son énergie à un des électrons de la bande de conduction du métal (voir figure I.2). Cette énergie se répartit selon le bilan suivant :

$$h\nu = W_0 + E_C \quad (1.11)$$

où E_C l'énergie cinétique de l'électron et W_0 le travail nécessaire pour extraire cet électron du métal. Cette barrière d'énergie W_0 qui caractérise un métal s'appelle « travail de sortie » ou « travail d'extraction ».

Pour qu'un électron se libère du métal, il faut que l'apport d'énergie par le rayonnement soit au moins égal à W_0 . L'énergie cinétique d'un électron arraché est donnée par l'équation d'Einstein :

$$E_C = h\nu - W_0 \quad (1.12)$$

Cette relation est identique à la formule expérimentale (1.10) si l'on pose:

$$W_0 = h\nu_0 \quad (1.13)$$

Lorsque $h\nu < W_0$, c'est-à-dire lorsque $\nu < \nu_0$, aucun photon n'a suffisamment d'énergie pour arracher un électron du métal et l'effet photoélectrique n'a pas lieu quel que soit le nombre de photons qui tombent, par seconde, sur le métal; autrement dit quelle que soit l'intensité de la incidente (voir Figure 1.3).

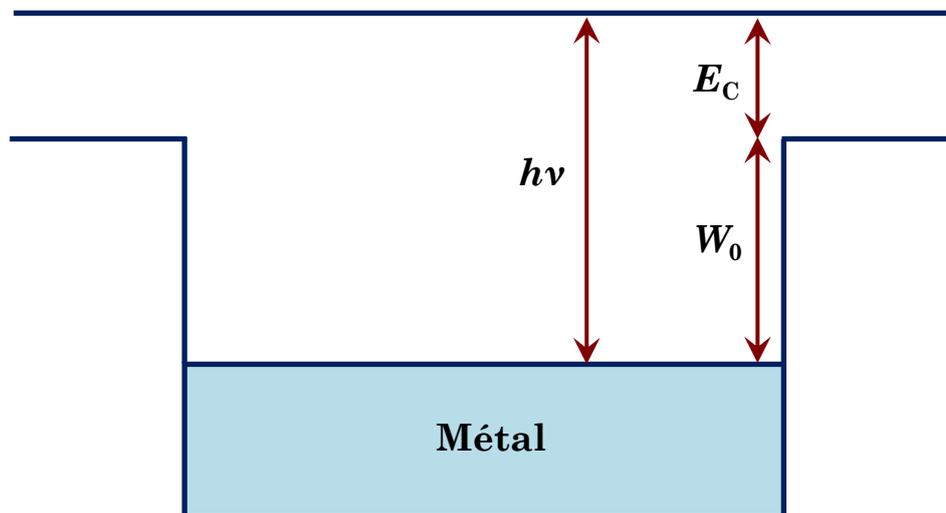


Fig.1.3: Modélisation énergétique simple d'un métal

Ainsi, la théorie des photons d'Einstein permet d'interpréter simplement et correctement toutes les caractéristiques de l'effet photoélectrique que la théorie ondulatoire (classique) de la lumière était impuissante à expliquer.

III. Le spectre des atomes et le modèle de Bohr

III.1 Les raies spectrales

Un autre problème se posait à la physique, celui des raies spectrales des atomes. Le phénomène est le suivant: les atomes n'émettent de la lumière (ou plus généralement des rayonnements électromagnétiques) qu'à certaines longueurs d'onde. Par exemple l'atome d'hydrogène ne peut émettre qu'à des fréquences $\nu = c/\lambda$ particulières.

En 1885 Balmer découvre que la longueur d'onde λ de la lumière émise par l'hydrogène dans le spectre visible satisfait nécessairement la relation :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{L} \left(1 - \frac{4}{n^2} \right) \quad \text{avec } n \in \mathbb{N} \text{ et } n \geq 3 \quad (1.14)$$

où L est la « longueur de Balmer ».

Ultérieurement d'autres valeurs de λ ont pu être mesurées (en dehors du spectre visible): elles obéissent à la règle de Rydberg (établie en 1888), généralisant celle de Balmer :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{avec } n, m \in \mathbb{N}^* \text{ et } m < n \quad (1.15)$$

où R_H est la constante de Rydberg de l'hydrogène.

L'étude du spectre des atomes était une discipline scientifique à part entière, mais relativement ignorée des physiciens, à tel point que jusqu'au début du XXème siècle, on ne disposait pas de modèle décrivant l'atome de façon suffisamment complète.

III.2 Modèle de Bohr

En 1912 N. Bohr a connaissance de ces problèmes, de la quantification de la lumière par Planck et Einstein et enfin, tout récemment il vient d'apprendre les règles de Balmer. Il conçoit alors un modèle atomique dont lequel les orbites de l'électron dans l'atome n'obéissent pas aux lois de la physique classique, mais à des règles de quantification.

Dans l'atome d'hydrogène un électron de masse m gravite à une vitesse \vec{v} autour d'un proton de masse M beaucoup plus lourd que l'électron: $M \gg m$.

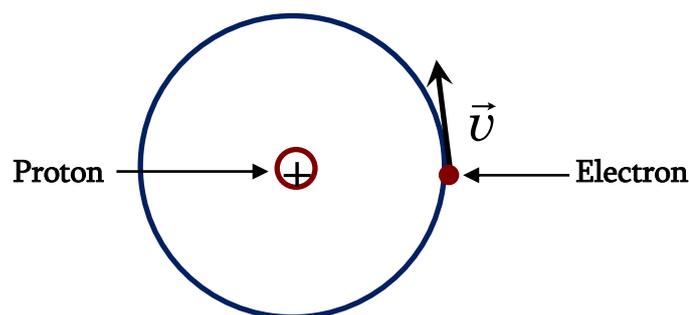


Fig.1.4: *Orbite circulaire de l'atome d'hydrogène*

En physique classique, cet électron est soumis au potentiel coulombien à force centrale :

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.16)$$

La condition de quantification de Bohr impose que le produit du périmètre de la trajectoire circulaire ($2\pi r$) par la quantité de mouvement $p = mv$ (moment cinétique orbital de l'électron) est un multiple de la constante de Planck, soit:

$$mvr = n\hbar \quad (1.17)$$

Avec n un nombre entier et $\hbar = h/2\pi$.

A la condition de quantification de Bohr d'origine quantique, il faut adjoindre la condition classique d'équilibre électron-proton sur une trajectoire circulaire, soit:

$$-m \frac{v^2}{r} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1.18)$$

De ces deux équations (1.17) et (1.18), on en déduit facilement des solutions pour r et v qui dépendent du nombre n

$$\begin{cases} r_n = n^2 \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{me^2} = n^2 a_0 \\ v_n = \frac{1}{n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \end{cases} \quad (1.19)$$

où a_0 est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène:

$$a_0 = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{me^2} \quad (1.20)$$

En introduisant ces solutions dans l'expression de l'énergie mécanique, on obtient:

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{1}{2} m v_n^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} \\ &= \frac{1}{2n^2} \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} - \frac{1}{n^2} \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \\ &= -\frac{1}{2n^2} \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \\ &= -\frac{Ry}{n^2} \end{aligned} \quad (1.21)$$

$Ry = 13.6$ eV, la constante de Rydberg, est égale à l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

En conclusion: Comme pour la lumière, les niveaux d'énergie de l'électron dans l'atome sont quantifiés. Les états stationnaires ne peuvent prendre que certains niveaux d'énergies, discrets: $E_1 < E_2 < \dots < E_n < \dots < 0$.

Lorsqu'un électron passe d'un niveau d'énergie E_n à un autre niveau d'énergie E_m , avec $m < n$, il émet un photon dont l'énergie est $h\nu = \hbar\omega = E_n - E_m$.

Chapitre 2

Fonction d'onde et équation de Schrödinger

I. Ondes et Particules

I-1. Principe de dualité

L'hypothèse de Planck et l'explication par Einstein de l'effet photoélectrique suggèrent que le champ électromagnétique, qui est une onde, a aussi un aspect corpusculaire. Ceci implique que l'onde est constituée de particules dont les caractéristiques mécaniques (l'impulsion \vec{p} et l'énergie E) sont reliées aux grandeurs ondulatoires (la longueur d'onde λ et la fréquence ν) par les formules :

$$\begin{cases} E = h\nu = \hbar\omega \\ \vec{p} = \hbar\vec{k} \end{cases} \quad (2.1)$$

où

- $\omega = 2\pi\nu$ désigne la pulsation ;
- \vec{k} le vecteur d'onde ($\|\vec{k}\| = 2\pi/\lambda$) ;
- $\hbar = h/2\pi = 1.0546 \cdot 10^{-34}$ joule seconde.

Pour la première fois dans l'histoire de la physique, étaient associés dans un même concept « le photon » des grandeurs simultanément de type “mécanique” (énergie et impulsion) et de type “ondulatoire” (fréquence et pulsation). Cette dualité primordiale entre onde et corpuscule constitue le point de départ de la théorie quantique.

Pour généraliser ce concept, de Broglie émet en 1924 l'hypothèse suivante: à toute particule de masses m et de vitesse \vec{v} (d'impulsion $\vec{p} = m\vec{v}$), est associée une onde de matière $\psi(\vec{r}, t)$ des variables d'espace \vec{r} et du temps t de la forme:

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}, t) &= Ae^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \\ &= Ae^{i(\vec{p}\vec{r} - Et)/\hbar}\end{aligned}\quad (2.2)$$

La longueur d'onde $\lambda = h/\|\vec{p}\|$ associée à la particule est appelée la longueur d'onde de de Broglie

I-2. Interprétation probabiliste

C'est l'analyse minutieuse des expériences de diffraction qui a conduit à la formulation de l'interprétation de la fonction d'onde. La prédiction de de Broglie a donc été vérifiée: les électrons sont diffractés par un cristal, exactement comme des ondes électromagnétiques. Ces remarques ont conduit à abandonner la notion de trajectoire et à adopter un point de vue probabiliste. Dans ce contexte, si une particule est décrite par une fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ à valeur complexe des variables de position \vec{r} et du temps t , la probabilité de la trouver au point \vec{r} à l'instant t est égale à:

$$\|\psi(\vec{r}, t)\|^2 = \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) \quad (2.3)$$

Plus précisément, la probabilité de la particule dans un élément de volume dV autour de \vec{r} est donnée par:

$$dP(\vec{r}, t) = \|\psi(\vec{r}, t)\|^2 dV \quad (2.4)$$

Ce postulat entraîne une condition forte sur les fonctions d'onde: la probabilité de trouver la particule n'importe où dans l'espace doit être égal e à 1:

$$\int dP(\vec{r}, t) = \int \|\psi(\vec{r}, t)\|^2 dV = 1 \quad (2.5)$$

Cette relation indique que les fonctions d'onde sont des fonctions de carré sommable. En mécanique quantique cette condition s'appelle la condition de normalisation des fonctions d'onde.

II. Equation de Schrödinger

II-1. Evolution dans le temps d'une particule

Suite au travail de de Broglie il était urgent d'identifier l'onde et de trouver une équation décrivant sa dynamique, afin de confirmer d'avantage cette hypothèse et de l'appliquer à

des questions plus sophistiquées. Ce fut l'œuvre de Schrödinger qui en 1926 publie sa célèbre équation, base de la mécanique quantique.

Pour aboutir à cette équation, nous considérons dans un premier temps le cas d'une particule libre dont l'expression classique de l'énergie est donnée par:

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (2.6)$$

D'après les hypothèses de la section précédente, cette particule d'énergie $E = \hbar\omega$ et d'impulsion $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ est décrite par une fonction d'onde dont la forme est celle d'une onde plane:

$$\psi(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (2.7)$$

Dérivons $\psi(\vec{r}, t)$ par rapport au temps:

$$\frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = (-i\omega) \psi(\vec{r}, t) = -i \frac{E}{\hbar} \psi(\vec{r}, t) \quad (2.8)$$

Soit:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = E \psi(\vec{r}, t) \quad (2.9)$$

Ensuite calculons le Laplacien ($\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$) de $\psi(\vec{r}, t)$:

$$\Delta \psi(\vec{r}, t) = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi(\vec{r}, t) \quad (2.10)$$

Soit:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) = E \psi(\vec{r}, t) \quad (2.11)$$

En égalisant les relations (2.9) et (2.11), nous obtenons la relation suivante:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) \quad (2.12)$$

Cette relation est l'équation d'évolution d'une particule en l'absence de potentiel.

L'objectif principal de Schrödinger a été de généraliser l'équation (2.12) au cas d'une particule plongée dans un potentiel $V(\vec{r})$. Une première idée simple consistait à introduire

le terme potentiel sous la forme $V(\vec{r}) \|\psi(\vec{r}, t)\|^2$. Le grave inconvénient de cette argumentation est qu'elle conduit à une équation non linéaire à cause de la présence du module carré. Ceci est non conforme au principe de superposition (voir section 3) qui est nécessaire pour obtenir les phénomènes d'interférences observés expérimentalement. L'intuition de Schrödinger fut finalement de multiplier le potentiel, non pas par le module carré de la fonction d'onde, mais simplement par la fonction d'onde elle-même. Ainsi, on obtient l'équation suivante:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) \quad (2.13)$$

qu'on peut aussi écrire sous la forme:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = H\psi(\vec{r}, t) \quad (2.14)$$

où H est appelé *Hamiltonien*, tel que:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \quad (2.15)$$

L'équation (2.14), connue sous le nom d'équation de Schrödinger dépendant du temps, est l'analogue quantique de la relation fondamentale de la dynamique introduite par Newton. L'équation de Schrödinger permet de décrire le mouvement des particules matérielles telles que l'électron dans un potentiel extérieur. Si la fonction d'onde de la particule est connue à un instant t_0 , l'évolution du système dans le temps est parfaitement déterminée et calculable à un instant t quelconque.

II-2. Etats stationnaires

Dans un grand nombre de problèmes physiques, la particule est soumise à un potentiel $V(\vec{r})$ qui ne dépend pas du temps. Dans ce cas, l'équation d'évolution

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) \quad (2.16)$$

peut être simplifiée en écrivant la fonction d'onde sous la forme d'un produit :

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})\chi(t) \quad (2.17)$$

d'où on a:

$$i\hbar \varphi(\vec{r}) \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = \chi(t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\vec{r}) \right] + V(\vec{r}) \chi(t) \varphi(\vec{r}) \quad (2.18)$$

Divisons les deux membres par $\varphi(\vec{r})\chi(t)$:

$$\frac{i\hbar}{\chi(t)} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = \frac{1}{\varphi(\vec{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\vec{r}) \right] + V(\vec{r}) \quad (2.19)$$

Le premier membre de cette équation ne dépend que de t , alors que le deuxième membre ne dépend que de \vec{r} . Remarquons que l'expression du premier membre est homogène à \hbar que multiplie l'inverse du temps donc d'une pulsation. Nous pouvons donc poser :

$$\frac{i\hbar}{\chi(t)} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = \hbar\omega \quad (2.20)$$

La solution de cette équation peut s'écrire:

$$\chi(t) = Ae^{-i\omega t} \quad (2.21)$$

Nous obtenons ainsi la dépendance en temps d'une classe très importante de fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger:

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})e^{-i\omega t} \quad (2.22)$$

Une fonction d'onde de cette forme est appelée solution stationnaire, ou état stationnaire de l'équation de Schrödinger. Il est important de noter que la densité de probabilité de cette fonction d'onde est indépendante du temps:

$$\|\psi(\vec{r}, t)\|^2 = \|\varphi(\vec{r})\|^2 \quad (2.23)$$

Remarque:

En mécanique classique, l'énergie totale d'un système est conservée lorsque le potentiel ne dépend pas du temps. En physique quantique, il existe dans ces conditions des états stationnaires d'énergie bien déterminée.

La partie spatiale $\varphi(\vec{r})$ doit satisfaire l'équation aux dérivées partielles :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\vec{r}) + V(\vec{r})\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}) \quad (2.24)$$

ou encore :

$$H\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}) \quad (2.25)$$

Cette équation est appelée équation aux valeurs propres de H . Les fonctions $\varphi(\vec{r})$ solutions et les énergies E correspondantes sont appelées respectivement états propres et valeurs propres de H (voir chapitre 3).

II-3. Principe de superposition

Si $\psi_1(\vec{r}, t)$ et $\psi_2(\vec{r}, t)$ sont deux fonctions d'onde possibles pour décrire une particule, alors toute combinaison linéaire $\lambda_1 \psi_1(\vec{r}, t) + \lambda_2 \psi_2(\vec{r}, t)$ est une fonction d'onde possible pour cette particule : c'est **le principe de superposition**.

D'une manière générale, si l'équation de Schrödinger présente n solutions élémentaires $\psi_i(\vec{r}, t)$, alors on peut construire une solution générale sous la forme:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^n \lambda_i \psi_i(\vec{r}, t) \quad (2.26)$$

Les λ_i sont des nombres complexes.

Par exemple, dans le cas d'un potentiel indépendant du temps nous avons vu dans la section précédente que chaque état stationnaire peut s'écrire sous la forme:

$$\psi_n(\vec{r}, t) = \varphi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t / \hbar} \quad (2.27)$$

D'après le principe de superposition, toute combinaison linéaire de solutions stationnaires est encore solution de l'équation de Schrödinger. La solution la plus générale de cette équation s'écrit donc:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t / \hbar} \quad (2.28)$$

Le principe de superposition est une propriété tout à fait nouvelle pour la physique puisque les relations de Newton étaient non linéaires. Sachant aussi que ce principe est totalement conforme aux résultats des observations expérimentales.

III. Application à l'atome d'hydrogène

Nous allons dans ce paragraphe résoudre l'équation de Schrödinger pour déterminer la fonction d'onde de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental. L'atome d'hydrogène est le plus simple de tous les atomes du tableau périodique, étant composé d'un proton et d'un électron. La compréhension des propriétés de cet atome au moyen de la théorie quantique fut une étape importante qui a notamment permis de développer la théorie des atomes à plusieurs électrons.

Selon la première approximation, considérée par Schrödinger, l'atome d'hydrogène est étudié dans le cadre d'un modèle quantique exactement soluble, dans lequel le proton et l'électron interagissent par l'intermédiaire de l'interaction électrostatique de Coulomb:

$$V(r) = \frac{q_p q_e}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.29)$$

où r représente la distance entre l'électron et le proton.

L'hamiltonien H de l'électron de l'atome d'hydrogène a pour expression:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.30)$$

L'équation de Schrödinger stationnaire s'écrit alors :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi \quad (2.31)$$

Comme le potentiel est à symétrie sphérique, on se limitera à chercher des solutions présentant une symétrie sphérique. C'est-à-dire des fonctions d'onde qui dépendent uniquement de la distance r : $\psi = \psi(r)$

Le Laplacien en coordonnées sphériques (r, θ, φ) s'écrit :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) \quad (2.32)$$

En tenant compte de l'expression du Laplacien, l'équation de Schrödinger stationnaire devint:

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (2.33)$$

On cherche des solutions de la forme

$$\psi(r) = Ce^{-\alpha r} \quad (2.34)$$

avec C et α des constantes à déterminer.

En substituant l'expression (2.34) dans l'équation différentielle, on obtient:

$$\left(\alpha^2 - \frac{2\alpha}{r} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \right) Ce^{-\alpha r} = 0 \quad (2.35)$$

Cette équation doit être vérifiée pour tout r . Donc le terme entre parenthèses doit être nul pour tout r ; le terme constant et le terme en $1/r$ doivent être nuls:

$$\alpha^2 + \frac{2m}{\hbar^2} E = 0 \quad \text{et} \quad -2\alpha + \frac{2me^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = 0 \quad (2.36)$$

On a donc:

$$\alpha = \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \quad \text{et} \quad E = -\frac{\alpha^2 \hbar^2}{2m} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} = -13,6058 \text{ eV} \quad (2.37)$$

Sachant que le du rayon de Bohr $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = \frac{1}{\alpha}$ (chapitre 1), la fonction d'onde s'écrit:

$$\psi(r) = Ce^{-r/a_0} \quad (2.38)$$

On obtient la constante C par la condition que la probabilité d'existence, autrement dit la densité de probabilité intégrée sur tout l'espace, est égale à 1:

$$\int \|\psi(r)\|^2 dV = \int_0^\infty |C|^2 e^{-2r/a_0} 4\pi r^2 dr = 1 \quad (2.39)$$

Deux intégrations par parties successives donnent: $\pi|C|^2 a_0^3 = 1$

En prenant la valeur positive pour la constante C , la fonction d'onde de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène s'écrit finalement:

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (2.40)$$

L'allure de la densité de probabilité de l'électron dans son état fondamental, $\|\psi(r)\|^2$, est représentée sur la figure 2.1.

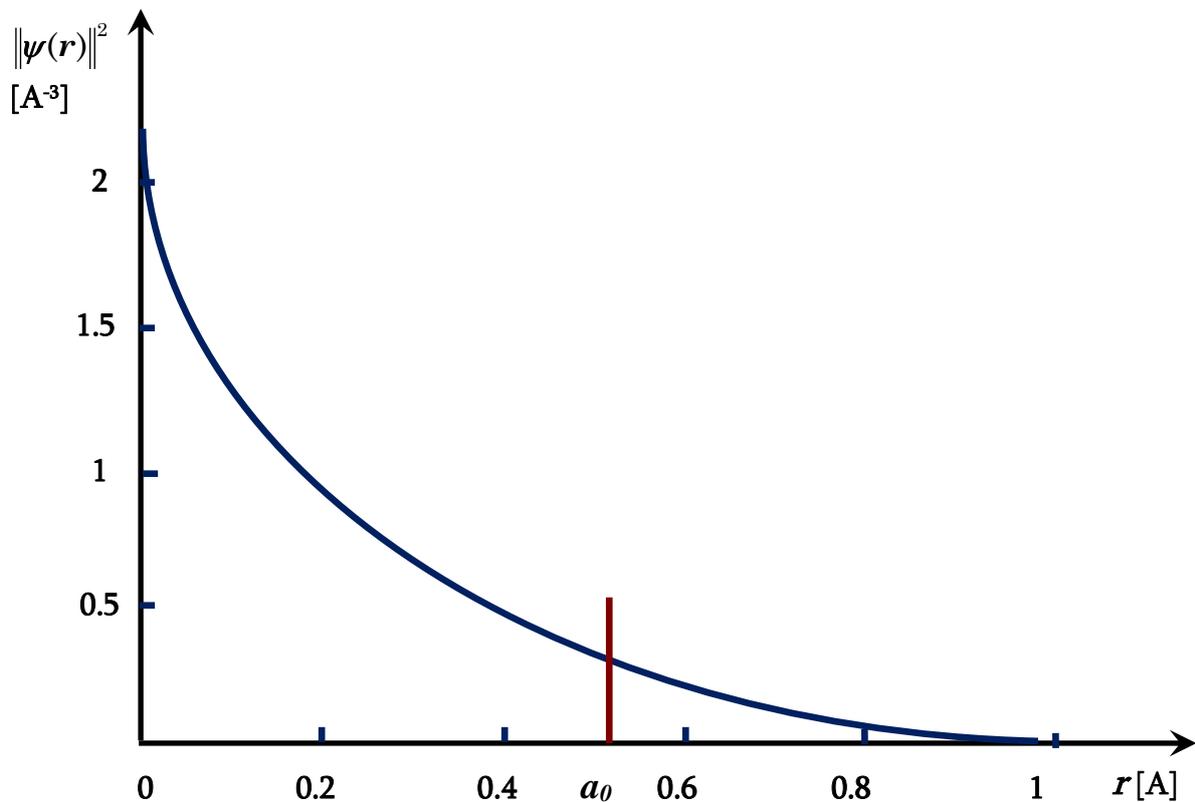


Figure 2.1: Densité de probabilité de l'électron dans l'atome d'hydrogène, état fondamental, en fonction de la distance r au noyau. Unités pour r . Angström = 10^{-10}m ; pour $\|\psi(r)\|^2$: $1/\text{Angström}^3 = 10^{30}\text{m}^{-3}$.

Chapitre 3

Les bases mathématiques de la mécanique quantique

I. Kets et bras et les notations de Dirac

I-1. Vecteurs kets

En mécanique quantique, on associe à chaque fonction d'onde ψ un vecteur dénoté $|\psi\rangle$ appelé ket. L'ensemble de ces kets forme un espace de Hilbert \mathcal{E} appelé espace des états. Cet espace vectoriel est muni d'un produit hermitique (ou scalaire) défini positif. Soit $\{|u_n\rangle\}$ une base orthonormée de l'espace des états \mathcal{E} :

$$\langle u_n | u_m \rangle = \delta_{nm} = \begin{cases} 1 & \text{Si } n = m \\ 0 & \text{Si } n \neq m \end{cases} \quad (3.1)$$

Tout vecteur de l'espace des états \mathcal{E} se décompose de manière unique sur cette base. Le ket $|\psi\rangle$ peut s'écrire donc sous la forme:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |u_n\rangle \quad (3.2)$$

Par convention, les coordonnées d'un ket sont rangées verticalement sous forme d'une matrice à 1 colonne et à plusieurs lignes:

$$|\psi\rangle = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

I-2. Vecteurs bras

A chaque vecteur ket $|\psi\rangle$, on associe un nouvel objet mathématique qu'on appelle vecteur bra, dénoté par $\langle\psi|$ et défini de la façon suivante: les coordonnées de $\langle\psi|$ dans une représentation donnée sont les complexes conjugués des coordonnées de $|\psi\rangle$ dans la même représentation:

$$\langle\psi| = \sum_n c_n^* \langle u_n | \quad (3.4)$$

Les coordonnées d'un bra sont rangées horizontalement sous forme d'une matrice à une ligne et à plusieurs colonnes:

$$\langle\psi| = \left[c_1^* \quad c_2^* \quad \dots \quad c_n^* \quad \dots \right] \quad (3.5)$$

L'ensemble des bras constitue l'espace « dual » de \mathcal{E} et généralement noté \mathcal{E}^* .

A tout ket correspond un bra et réciproquement. La correspondance entre kets et bras est antilinéaire.

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &\leftrightarrow \langle\psi| \\ \lambda|\psi\rangle &\leftrightarrow \lambda^* \langle\psi| \quad (\forall \lambda_1, \lambda_2, \lambda \in \mathbb{C}). \\ \lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle &\leftrightarrow \lambda_1^* \langle\psi_1| + \lambda_2^* \langle\psi_2| \end{aligned} \quad (3.6)$$

Remarque: $\langle\lambda\psi|$ représente le bra associé au ket $|\lambda\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$

$$\text{Donc :} \quad \langle\lambda\psi| = \lambda^* \langle\psi| \quad \text{et} \quad \langle\lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2| = \lambda_1^* \langle\psi_1| + \lambda_2^* \langle\psi_2| \quad (3.7)$$

I-3. Produit hermitique

Soit $\{|u_n\rangle\}$ une base orthonormée de l'espace de Hilbert \mathcal{E} . Soient $|\varphi\rangle$ et $|\psi\rangle$ deux kets qui se décomposent sur cette base, tels que:

$$|\varphi\rangle = \sum_n b_n |u_n\rangle \quad (3.8)$$

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |u_n\rangle \quad (3.9)$$

Le produit hermitique (ou scalaire) de $|\varphi\rangle$ et $|\psi\rangle$ est défini par:

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \sum_n b_n^* c_n \quad (3.10)$$

Cette définition peut aussi être retrouvée en considérant le produit au sens des matrices du bra $\langle\varphi|$ et du ket $|\psi\rangle$. En effet, en représentation matricielle, on a:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \begin{bmatrix} b_1^* & b_2^* & \dots & b_n^* & \dots \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{bmatrix} = \sum_n b_n^* c_n \quad (3.11)$$

Le produit hermitique présente les propriétés suivantes:

- i) $\langle \varphi | \psi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle^*$: Hermiticité
- ii) $\langle \varphi | \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 \rangle = \lambda_1 \langle \varphi | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \varphi | \psi_2 \rangle$: Linéarité par rapport au 2^{ème} vecteur.
- iii) $\langle \lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2 | \psi \rangle = \lambda_1^* \langle \varphi_1 | \psi \rangle + \lambda_2^* \langle \varphi_2 | \psi \rangle$: Antilinéarité par rapport au 1^{er} vecteur.
- iv) Si $\langle \varphi | \psi \rangle = 0$ alors $|\varphi\rangle$ et $|\psi\rangle$ sont orthogonaux.
- v) $\langle \psi | \psi \rangle = \|\psi\|^2$: c'est le carré de la norme de $|\psi\rangle$

I-4. Projecteur

Soit $|\psi\rangle$ un état normé de l'espace des états. Le projecteur sur $|\psi\rangle$ est défini par:

$$P_{|\psi\rangle} = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (3.12)$$

Soit $|\varphi\rangle$ un ket quelconque, calculons $P_{|\psi\rangle}|\varphi\rangle$.

$$P_{|\psi\rangle}|\varphi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\varphi\rangle = \lambda|\psi\rangle \text{ avec } \lambda = \langle\psi|\varphi\rangle \quad (3.13)$$

En agissant sur $|\varphi\rangle$, $P_{|\psi\rangle}$ donne un ket proportionnel à $|\psi\rangle$ c'est-à-dire la projection de $|\varphi\rangle$ sur $|\psi\rangle$.

On peut montrer facilement que $(P_{|\psi\rangle})^2 = P_{|\psi\rangle}$ (projeter deux fois de suite sur la même direction est équivalent à projeter une seule fois).

En effet : $(P_{|\psi\rangle})^2 = |\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\langle\psi|$, or $|\psi\rangle$ étant normé, c'est-à-dire $\langle\psi|\psi\rangle=1$. Donc :

$$(P_{|\psi\rangle})^2 = |\psi\rangle\langle\psi| = P_{|\psi\rangle} \quad (3.14)$$

I-5. Relation de fermeture

Soit $\{|u_n\rangle\}$ une base orthonormée de l'espace de Hilbert. Montrons que la somme de tous les projecteurs sur tous les vecteurs de base est égale à l'identité.

Considérons $|\psi\rangle$ un vecteur quelconque de l'espace des états, tel que:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |u_n\rangle \quad (3.15)$$

Soit $P_{|u_i\rangle} = |u_n\rangle\langle u_n|$ le projecteur sur le vecteur $|u_n\rangle$. Comme la base $\{|u_n\rangle\}$ est orthonormée, $\langle u_n | u_m \rangle = \delta_{nm}$, on a:

$$\begin{aligned} P_{|u_n\rangle}|\psi\rangle &= |u_n\rangle\langle u_n|\psi\rangle = c_n|u_n\rangle \text{ avec } c_n = \langle u_n|\psi\rangle \\ \Rightarrow \sum_n P_{|u_n\rangle}|\psi\rangle &= \sum_n c_n|u_n\rangle = |\psi\rangle \end{aligned} \quad (3.16)$$

On a donc :

$$\sum_n |u_n\rangle\langle u_n| = 1 \quad (3.17)$$

Cette relation est connue sous le nom de relation de fermeture (ou de complétude).

I-6. Représentation en coordonnées

Décrire une particule par une fonction d'onde en représentation r , c'est donner la valeur de cette fonction d'onde en chaque point r de l'espace, c'est donc en fait donner la projection du vecteur d'état $|\psi\rangle$ sur les kets $|r\rangle$:

$$\psi(r) = \langle r|\psi\rangle \quad (3.18)$$

La position de la particule peut prendre un continuum de valeurs; ceci peut se traduire par la relation de fermeture suivante:

$$\int d^3r |r\rangle\langle r| = 1 \quad (3.19)$$

où d^3r est l'élément de volume ($d^3r = dx dy dz$)

En tenant compte de la relation de fermeture, on peut écrire:

$$|\psi\rangle = \int |r\rangle\langle r|\psi\rangle d^3r = \int \psi(r)|r\rangle d^3r \quad (3.20)$$

Cette expression peut être interprétée de la manière suivante: le ket $|\psi\rangle$ est la superposition linéaire de l'infinité de kets $|r\rangle$ qui représentent l'état qu'a la particule quand on sait qu'elle est en r , avec les amplitudes correspondantes $\psi(r)$.

II. Les opérateurs quantiques

II-1. Opérateurs linéaires

a) Définition

A tout ket $|\psi\rangle$, l'action de A en fait correspondre un autre, noté $A|\psi\rangle$. La correspondance étant linéaire, c'est-à-dire que :

$$A(\lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle) = \lambda_1 A |\psi_1\rangle + \lambda_2 A |\psi_2\rangle \quad (3.21)$$

Exemples :

Opérateur position X : $X\psi(x) \rightarrow x\psi(x)$

$$\text{Opérateur impulsion } P_x: P_x\psi(x) \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \quad (3.22)$$

Dans ces deux exemples, l'action de l'opérateur est définie dans la représentation x .

b) Produit de deux opérateurs. Commutateurs

On appelle commutateur de deux opérateurs A et B , l'opérateur défini par :

$$[A, B] = AB - BA \quad (3.23)$$

L'action de AB sur un ket $|\psi\rangle$ se fait de la manière suivante: $AB|\psi\rangle = A(B|\psi\rangle)$, B agit d'abord, puis A ensuite sur le résultat de l'action de B . En général, $AB \neq BA$. Si $AB = BA$, on dit que A et B commutent.

Exemple : Commutateur position-impulsion $[X, P_x]$

$$\begin{aligned} XP_x\psi &= x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} x \frac{\partial \psi}{\partial x} \\ P_x X\psi &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (x\psi) = \frac{\hbar}{i} \psi + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} \\ (XP_x - P_x X)\psi &= -\frac{\hbar}{i} \psi = i\hbar\psi \end{aligned} \quad (3.24)$$

ψ étant quelconque, on a donc:

$$\begin{aligned} \boxed{[X, P_x] = i\hbar} \\ \text{De même on a :} \quad \boxed{[Y, P_y] = i\hbar} \\ \boxed{[Z, P_z] = i\hbar} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Les commutateurs satisfont les règles suivantes :

$$\begin{aligned}
 \text{i) } & [A, B] = -[B, A] \\
 \text{ii) } & [A + B, C] = [A, C] + [B, C] \\
 \text{iii) } & [AB, C] = A[B, C] + [A, C]B
 \end{aligned}
 \tag{3.26}$$

c) Représentation d'un opérateur par une matrice

Soit $\{|u_n\rangle\}$ une base orthonormée complète dont laquelle les éléments de matrice d'un opérateur A sont donnés par :

$$A_{mn} = \langle u_m | A | u_n \rangle \tag{3.27}$$

Si l'on connaît les c_i coordonnées de $|\psi\rangle$ dans la base $\{|u_n\rangle\}$, montrons qu'on en déduit les coordonnées c'_m de $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$

$$\begin{aligned}
 |\psi\rangle &= \sum_n c_n |u_n\rangle \\
 |\psi'\rangle &= A|\psi\rangle = \sum_n c_n A|u_n\rangle \\
 c'_m &= \langle u_m | \psi' \rangle = \langle u_m | \sum_n c_n A | u_n \rangle \\
 &= \sum_n \langle u_m | A | u_n \rangle c_n = \sum_n A_{mn} c_n \\
 c'_m &= \sum_n A_{mn} c_n
 \end{aligned}
 \tag{3.28}$$

Si on écrit les (\dots, c'_m, \dots) et les (\dots, c_n, \dots) comme vecteurs colonnes, cette équation s'exprime en représentation matricielle sous la forme :

$$\begin{bmatrix} c'_1 \\ c'_2 \\ \vdots \\ c'_m \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1n} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2n} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ A_{m1} & A_{m2} & \dots & A_{mn} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{bmatrix} \tag{3.29}$$

De même, si on écrit l'état $|\varphi\rangle = \sum_n b_n |u_n\rangle$ sur notre base, on peut calculer le produit scalaire $\langle \varphi | A | \psi \rangle$ en utilisant la représentation de l'opérateur A sur la base $\{|u_n\rangle\}$:

$$\langle \varphi | A | \psi \rangle = \sum_{m,n} \langle \varphi | u_m \rangle \langle u_m | A | u_n \rangle \langle u_n | \psi \rangle = \sum_{m,n} b_m^* A_{mn} c_n \tag{3.30}$$

La première égalité est obtenue en insérant la relation de fermeture $\sum_n |u_n\rangle\langle u_n| = 1$ de par et d'autre de l'opérateur A . Cette relation s'interprète matriciellement comme :

$$\langle \varphi | A | \psi \rangle = \begin{bmatrix} b_1^* & b_2^* & \dots & b_m^* & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1n} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2n} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ A_{m1} & A_{m2} & \dots & A_{mn} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (3.31)$$

d) Trace d'un opérateur

La trace d'un opérateur est définie par :

$$\text{Tr}A = \sum_n \langle u_n | A | u_n \rangle \quad (3.32)$$

où les états $|u_n\rangle$ forment une base orthonormée de l'espace de Hilbert.

Pour les matrices, on a donc :

$$\text{Tr}A = \sum_n A_{nn} \quad (3.33)$$

C'est la somme des éléments diagonaux de la matrice A .

La trace satisfait les propriétés suivantes :

- i) $\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA)$
 - ii) $\text{Tr}[A, B] = 0$
 - iii) $\text{Tr}(A + B) = \text{Tr}A + \text{Tr}B$
 - iv) $\text{Tr}(ABC) = \text{Tr}(CAB) = \text{Tr}(BCA)$
- (3.34)

II-2. Opérateurs adjoints

a) Définition

Un opérateur A associe au ket $|\psi\rangle$, le ket $|\varphi\rangle = A|\psi\rangle$. L'opérateur adjoint de A dénoté A^+ associe au bra $\langle\psi|$, le bra $\langle\varphi|$. On écrit :

$$\langle\varphi| = \langle\psi|A^+ \quad (3.35)$$

Compte tenu de la propriété du produit scalaire $\langle\varphi|\chi\rangle = \langle\chi|\varphi\rangle^*$, on doit avoir :

$$\langle\psi|A^+|\chi\rangle = \langle\chi|A|\psi\rangle^* \quad (3.36)$$

Les éléments de matrice d'un opérateur adjoint s'obtiennent aisément en utilisant la relation (3.36) :

$$A_{nm}^+ = \langle u_n | A^+ | u_m \rangle = \langle u_m | A | u_n \rangle^* = A_{mn}^* \quad (3.37)$$

$$A = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1n} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2n} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ A_{m1} & A_{m2} & \dots & A_{mn} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{bmatrix} \Rightarrow A^+ = \begin{bmatrix} A_{11}^* & A_{21}^* & \dots & A_{n1}^* & \dots \\ A_{12}^* & A_{22}^* & \dots & A_{n2}^* & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ A_{1m}^* & A_{2m}^* & \dots & A_{nm}^* & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{bmatrix} \quad (3.38)$$

b) Propriétés

En utilisant la définition précédente, on peut démontrer facilement les propriétés suivantes:

$$\begin{cases} (A^+)^+ = A \\ (\lambda A)^+ = \lambda^* A^+ \\ (A + B)^+ = A^+ + B^+ \\ (AB)^+ = B^+ A^+ \end{cases} \quad (3.39)$$

c) Remarque sur les notations

Nous avons déjà souligné plus haut une notation qui peut prêter à confusion : $|\lambda\psi\rangle$, $\langle\lambda\psi|$ où λ est un scalaire. Nous avons dit que $|\lambda\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$ et que $\langle\lambda\psi|$ était le bra associé au ket $|\lambda\psi\rangle$, de sorte que $\langle\lambda\psi| = \lambda^*\langle\psi|$. Ainsi si un scalaire est à l'intérieur du symbole bra et qu'on veut le faire sortir à l'extérieur, il ne faut pas oublier de prendre le complexe conjugué.

Le même problème se retrouve à propos des symboles $|A\psi\rangle$ et $\langle A\psi|$ où A est un opérateur. Leur sens est le suivant: $|A\psi\rangle$ est une autre notation pour désigner $A\psi$, c'est à dire le ket qui résulte de l'action de A sur $|\psi\rangle$.

par contre $\langle A\psi|$, peut poser des problèmes. C'est le bra qui correspond au ket $|A\psi\rangle$.

D'après (3.35), on a:

$$\langle A\psi| = \langle\psi|A^+ \quad (3.40)$$

Donc si un opérateur figure à l'intérieur d'un symbole bra, et si on veut le faire sortir, il faut le faire sortir à droite et le remplacer par son adjoint.

II-3. Opérateurs hermitiques

a) Définition

Un opérateur A est dit hermitique s'il est égal à son adjoint

$$A = A^+ \quad (3.41)$$

Les matrices représentant A sont hermitiques

$$A_{nm} = A_{mn}^* \quad (3.42)$$

Quelque soit la représentation matricielle, les éléments diagonaux doivent être réels.

b) Remarque importante

Le produit de deux opérateurs hermitiques A et B n'est lui même hermitique que si A et B commutent, c-à-d $AB = BA$.

$$(AB)^+ = B^+A^+ = BA = AB \quad (3.43)$$

c) Exemples d'opérateurs hermitiques

Le projecteur sur un état $P_{|\psi\rangle} = |\psi\rangle\langle\psi|$: l'adjoint de $P_{|\psi\rangle}$ n'est autre que $P_{|\psi\rangle}$. De même les opérateurs de positions (X, Y, Z) et d'impulsions (P_x, P_y, P_z) sont aussi des opérateurs hermitiques.

II-4. Opérateurs unitaires

a) Définition

Un opérateur U est dit unitaire s'il vérifie :

$$UU^+ = U^+U = 1 \quad (3.44)$$

Ou encore

$$U^+ = U^{-1}$$

b) Transformation sur les vecteurs

Soit U un opérateur unitaire, tel que :

$$U|\varphi\rangle = |\varphi'\rangle \text{ et } U|\psi\rangle = |\psi'\rangle \quad (3.45)$$

Les écritures adjointes de ces transformations sont :

$$\langle \varphi' | = \langle \varphi | U^+ \text{ et } \langle \psi' | = \langle \psi | U^+ \quad (3.46)$$

On en déduit :

$$\begin{cases} \langle \varphi' | \varphi' \rangle = \langle \varphi | U^+ U | \varphi \rangle = \langle \varphi | \varphi \rangle \\ \langle \psi' | \varphi' \rangle = \langle \psi | U^+ U | \varphi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle \end{cases} \quad (3.47)$$

Une transformation unitaire conserve donc la norme et le produit scalaire. En particulier, si on transforme une base orthonormée par une transformation unitaire, alors la nouvelle base est aussi orthonormée.

c) Transformation sur les opérateurs.

Soient les transformations suivantes des opérateur quelconques A et A' :

$$\begin{cases} A | \psi \rangle = | \varphi \rangle \\ A' | \psi' \rangle = | \varphi' \rangle \end{cases} \quad (3.48)$$

Les transformations unitaires sur les états $| \varphi \rangle$ et $| \psi \rangle$ sont données par :

$$\begin{cases} U | \varphi \rangle = | \varphi' \rangle \\ U | \psi \rangle = | \psi' \rangle \end{cases} \quad (3.49)$$

Cherchons l'opérateur A' en fonction de A .

$$A' | \psi' \rangle = | \varphi' \rangle \Rightarrow A' U | \psi \rangle = U | \varphi \rangle \quad (3.50)$$

Multiplions à gauche par U^+ les deux membres de cette équation:

$$U^+ A' U | \psi \rangle = U^+ U | \varphi \rangle = | \varphi \rangle \quad (3.51)$$

Or $| \varphi \rangle = A | \psi \rangle$, on a donc :

$$U^+ A' U = A \quad (3.52)$$

Qu'on peut aussi écrire sous la forme :

$$A' = U A U^+ \quad (3.53)$$

d) Exemples d'opérateurs unitaires

Une classe très importante d'opérateurs unitaires sont les opérateurs exponentiels $U = \exp(iA)$, où A est un opérateur hermitique. En effet :

$$U^+ U = \exp(-iA^+) \exp(iA) = \exp(-iA) \exp(iA) = 1 \quad (3.54)$$

III. Valeurs propres et vecteurs propres d'un opérateur

III-1. Définition

On définit $|\varphi_n\rangle$ comme vecteur propre d'un opérateur A avec valeur propre α_n , s'il satisfait la relation :

$$A|\varphi_n\rangle = \alpha_n|\varphi_n\rangle \quad (3.55)$$

Puisque A est linéaire, en général on impose une condition de normalisation $\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle = 1$ pour spécifier les vecteurs propres. L'ensemble de toutes les valeurs propres $\{\alpha_n\}$ de A constitue le spectre de A .

Remarques

i) La valeur moyenne d'un opérateur dans un état propre donne une valeur propre :

$$\langle\varphi_n|A|\varphi_n\rangle = \alpha_n \quad (3.56)$$

ii) En prenant l'adjoint de (I-1), il vient :

$$\langle\varphi_n|A^+ = \alpha_n^*\langle\varphi_n| \quad (3.57)$$

Si $|\varphi_n\rangle$ est vecteur propre de A avec la valeur propre α_n , alors $\langle\varphi_n|$ est bra propre de A^+ avec la valeur propre α_n^* .

Dégénérescence

La valeur propre α_n est dite non dégénérée s'il n'y a qu'un seul vecteur propre qui lui est associé. Par contre, s'il lui correspond au moins deux vecteurs propres normés différents α_n est dite valeur propre dégénérée. Dans ce cas, un indice supplémentaire α est nécessaire pour distinguer les différents vecteurs propres normés correspondant à la même valeur propre α_n , c-à-d:

$$A|\varphi_n^\alpha\rangle = \alpha_n|\varphi_n^\alpha\rangle, \quad \alpha = 1, \dots, g \quad (3.58)$$

g est l'ordre de la dégénérescence de α_n : c'est le nombre de vecteurs propres linéairement indépendants qui sont associés à la valeur propre α_n . Toutes combinaisons linéaires des états $|\varphi_n^\alpha\rangle$ est aussi un état propre de A avec la même valeur propre α_n .

L'ensemble de états dégénérés $\{|\varphi_n^\alpha\rangle, \alpha = 1, \dots, g\}$ forme un sous-espace vectoriel \mathcal{E}_n de dimension g appelé le sous-espace de dégénérescence de la valeur propre α_n .

III-2. Equation caractéristique

Pour trouver les valeurs propres λ de A , il faut voir s'il existe des vecteurs $|\varphi\rangle$ tels que

$$A|\varphi\rangle = \lambda|\varphi\rangle \quad (3.59)$$

Projetons cette égalité vectorielle sur une base orthonormée $\{|u_n\rangle\}$:

$$\langle u_n | A | \varphi \rangle = \lambda \langle u_n | \varphi \rangle \quad (3.60)$$

En décomposant le ket $|\varphi\rangle$ dans la base $\{|u_n\rangle\}$: $|\varphi\rangle = \sum_m c_m |u_m\rangle$, on obtient :

$$\sum_m A_{nm} c_m = \lambda c_n \quad (3.61)$$

Soit encore :

$$\sum_m (A_{nm} - \lambda \delta_{nm}) c_m = 0 \quad (3.62)$$

Nous obtenons ainsi une suite d'équations linéaires homogènes (une pour chaque valeur de n). Ce système aura une solution autre que la solution nulle si et seulement si le déterminant correspondant est nul :

$$\text{Det} (A - \lambda I) = 0 \quad (3.63)$$

C'est-à-dire en explicitant:

$$\begin{vmatrix} A_{11} - \lambda & A_{12} & \dots & A_{1n} & \dots \\ A_{21} & A_{22} - \lambda & \dots & A_{2n} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ A_{m1} & \dots & A_{mm} - \lambda & & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \end{vmatrix} = 0 \quad (3.64)$$

L'équation en λ obtenue en annulant le déterminant est appelée équation caractéristique. Ses solutions sont les valeurs propres de A associées aux vecteurs propres $|\varphi\rangle$.

III-3. Cas d'un opérateur hermitique

a) Propriété 1 : Les valeurs propres sont réelles.

Nous avons $\langle \varphi_n | A | \varphi_n \rangle = a_n$ avec son écriture adjointe $\langle \varphi_n | A^+ | \varphi_n \rangle = a_n^*$. Si A est hermitique ($A = A^+$), on aura :

$$a_n = a_n^* \quad (3.65)$$

Donc a_n est réelle.

Les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles.

b) Propriété 2 : Orthogonalité des vecteurs propres

Soient deux vecteurs propres $|\varphi_p\rangle$, $|\varphi_n\rangle$ correspondant respectivement aux valeurs propres α_p et α_n . On peut écrire:

$$\begin{aligned} A|\varphi_p\rangle &= \alpha_p|\varphi_p\rangle \\ \langle\varphi_n|A &= \alpha_n\langle\varphi_n| \end{aligned} \quad (3.66)$$

Multiplions la première équation à gauche par $\langle\varphi_n|$, la deuxième à droite par $|\varphi_p\rangle$ et soustrayons les deux équations. Il vient:

$$\begin{aligned} 0 &= (\alpha_p - \alpha_n)\langle\varphi_n|\varphi_p\rangle \\ \alpha_n \neq \alpha_p &\rightarrow \langle\varphi_n|\varphi_p\rangle = 0 \end{aligned} \quad (3.67)$$

Lorsque deux vecteurs propres sont associés à des valeurs propres différentes d'un opérateur hermitique, ils sont orthogonaux.

IV. Les observables

IV-1. Définition

Une observable est par définition un opérateur hermitique dont le système des vecteurs propres $\{|\varphi_n^\alpha\rangle\}$ est non seulement orthonormé, mais complet. C'est-à-dire qu'il satisfait les relations suivantes :

$$\begin{cases} \langle\varphi_n^\alpha|\varphi_m^\beta\rangle = \delta_{nm}\delta_{\alpha\beta} : \text{relation d'orthogonalité} \\ \sum_\alpha \sum_n |\varphi_n^\alpha\rangle\langle\varphi_n^\alpha| = 1 : \text{relation de complétude} \end{cases} \quad (3.68)$$

IV-2. Système de vecteurs propres communs

Lorsque deux opérateurs Hermitiens A et B commutent $[A, B] = 0$, il est possible de trouver un ensemble d'états propres communs à A et B . En effet, supposons que $|\varphi_n^\alpha\rangle$ est un état propre de A avec valeur propre α_n :

$$A|\varphi_n^\alpha\rangle = \alpha_n|\varphi_n^\alpha\rangle \quad (3.69)$$

En appliquant l'opérateur B et en utilisant la commutation, on a :

$$BA|\varphi_n^\alpha\rangle = AB|\varphi_n^\alpha\rangle = \alpha_n B|\varphi_n^\alpha\rangle \quad (3.70)$$

Autrement dit $B|\varphi_n^\alpha\rangle$ est aussi un état propre de A avec la même valeur propre α_n .

Deux cas distincts se présentent:

i) α_n est une valeur propre non dégénérée (l'indice α n'est plus nécessaire). Dans ce cas $B|\varphi_n\rangle$ doit être colinéaire à $|\varphi_n\rangle$, soit : $B|\varphi_n\rangle = b_n|\varphi_n\rangle$ c-à-d que $|\varphi_n\rangle$ est également vecteur propre de B avec une valeur propre b_n .

ii) α_n est une valeur propre dégénérée: $B|\varphi_n^\alpha\rangle$ appartient au sous espace vectoriel de dimension g des vecteurs propres de A ayant la même valeur propre α_n . Rappelons que cet espace a été noté \mathcal{E}_n . Dans ce sous espace, il existe r (avec $r \leq g$) vecteurs propres de B , ayant pour valeur propre b_n^m :

$$B|\varphi_n^\beta\rangle = b_n^m|\varphi_n^\beta\rangle, \beta = 1, \dots, r \quad (3.71)$$

Ici, l'indice m est relatif à la valeur propre b_n^m et l'indice β est pour distinguer des vecteurs propres différents correspondant à b_n^m .

$|\varphi_n^\beta\rangle$ est vecteur propre de B avec la valeur propre b_n^m et comme $|\varphi_n^\beta\rangle \in \mathcal{E}_n$ c'est aussi un vecteur propre de A avec la valeur propre α_n . Donc $|\varphi_n^\beta\rangle$ est un vecteur propre commun à A et B .

IV-3. Ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC).

Si à l'intérieur de \mathcal{E}_n , toutes les valeurs propres b_n^m de B sont non dégénérées (c'est à dire si l'indice β de $|\varphi_n^\beta\rangle$ n'est plus nécessaire) la donnée des valeurs propres α_n et b_n^m spécifie complètement le vecteur propre commun à A et B .

Si par contre b_n^m est une valeur propre dégénérée, l'ensemble des kets $|\varphi_n^\beta\rangle$, avec n et m fixés, forme un sous-espace de \mathcal{E}_n dénoté \mathcal{E}_n^m . Tout ket appartenant à \mathcal{E}_n^m est vecteur propre commun à A et B avec les valeurs propres α_n et b_n^m . Soit alors C une observable commutant avec A et B . Il est facile de montrer comme plus haut que \mathcal{E}_n^m est invariant sous l'effet de C . On peut alors diagonaliser C à l'intérieur de \mathcal{E}_n^m et trouver des vecteurs propres communs à A , B et C . Si toutes les valeurs propres de C à l'intérieur de \mathcal{E}_n^m sont non dégénérées, la donnée des valeurs propres de A , B , C spécifie complètement le vecteur propre commun; sinon on prend une quatrième observable D , etc....

Une suite A , B , C ,.... d'observables forment un ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC) si ces observables commutent 2 à 2 et si chaque vecteur propre de leur système de base commun est défini de façon unique par la donnée des valeurs propres correspondantes de A , B , C ,...

Chapitre 4

Formulation générale de la mécanique quantique

I. Les postulats de la mécanique quantique

Les postulats que nous allons maintenant énoncer doivent nous permettre de préciser les points suivants :

- i) Comment décrire mathématiquement l'état du système à un instant donné ?
- ii) Comment à partir de la donnée de cet état, prévoir les résultats des mesures des diverses grandeurs physiques ?
- iii) Connaissant l'état du système à l'instant t_0 , calculer l'état à l'instant t .

I-1. Postulat de représentation

i) **L'état quantique du système** : A tout instant, l'état quantique d'une particule donnée est entièrement décrit par un vecteur normé $|\psi\rangle$ appartenant à l'espace des états. Cet espace forme un espace vectoriel de Hilbert. Ce premier postulat implique en particulier que toute combinaison linéaire d'états est un état possible : c'est le principe de superposition.

ii) **Grandeur physique** : Toute grandeur physique est représentée par un opérateur A agissant dans l'espace des états. A est un opérateur linéaire hermitique à spectre complet, c'est donc une observable. L'hermiticité de A garantit que ses valeurs propres sont réelles.

I-2. Postulat de mesure

i) **Quantification de la mesure** : La mesure d'une grandeur physique représentée par l'observable A ne peut fournir comme résultat que l'une des valeurs propres de A .

ii) **Probabilité de la mesure** : Lors de la mesure d'une observable A sur un système dans l'état $|\psi\rangle$ normé, la probabilité d'obtenir la valeur propre a_n dégénérée g fois est donnée par:

$$P(a_n) = \sum_{\alpha} \left\| \langle \phi_n^{\alpha} | \psi \rangle \right\|^2 \quad (4.1)$$

où les vecteurs propres $(|\varphi_n^\alpha\rangle, \alpha = 1, \dots, g)$ constituent une base orthonormée du sous-espace \mathcal{E}_n de dégénérescence de la valeur propre a_n .

En tenant compte de la décomposition de $|\psi\rangle$:

$$|\psi\rangle = \sum_n \sum_\alpha c_n^\alpha |\varphi_n^\alpha\rangle \quad (4.2)$$

l'expression (4.1) peut se réécrire:

$$P(a_n) = \sum_\alpha \|c_n^\alpha\|^2 \quad (4.3)$$

Remarquons que $P(a_n)$ n'est autre que le carré du module de la projection de $|\psi\rangle$ dans le sous-espace \mathcal{E}_n . Soit P_n le projecteur sous le sous-espace \mathcal{E}_n

$$P_n = \sum_\alpha |\varphi_n^\alpha\rangle\langle\varphi_n^\alpha| \quad (4.4)$$

Calculons $\langle\psi|P_n|\psi\rangle$. On peut réécrire $P(a_n)$ de la façon suivante:

$$\langle\psi|P_n|\psi\rangle = \sum_\alpha \langle\psi|\varphi_n^\alpha\rangle\langle\varphi_n^\alpha|\psi\rangle = \sum_\alpha c_n^{\alpha*} c_n^\alpha = \sum_\alpha \|c_n^\alpha\|^2 \quad (4.5)$$

On a donc

$$P(a_n) = \langle\psi|P_n|\psi\rangle \quad (4.6)$$

iii) Réduction du paquet d'ondes. Si la mesure d'une observable A sur un système dans l'état $|\psi\rangle$ normé a donné le résultat a_n , l'état du système immédiatement après la mesure est la projection normée de $|\psi\rangle$ sur le sous-espace \mathcal{E}_n associé à a_n :

$$\begin{array}{ccc} \text{Avant la mesure} & & \text{Juste après la mesure} \\ |\psi\rangle = \sum_n \sum_\alpha c_n^\alpha |\varphi_n^\alpha\rangle & \xrightarrow{\text{Mesure de } A} & \frac{P_n|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P_n|\psi\rangle}} = \frac{\sum_\alpha c_n^\alpha |\varphi_n^\alpha\rangle}{\sqrt{\sum_\alpha |c_n^\alpha|^2}} \end{array} \quad (4.7)$$

Ce postulat est souvent appelé le principe de "réduction du paquet d'ondes"

Cas particulier: valeur propre non dégénérée

Soit a_n une valeur propre non dégénérée associée au vecteur propre $|\varphi_n\rangle$, la probabilité de trouver a_n comme résultat de mesure de l'observable A est donnée par:

$$P(a_n) = \|\langle\varphi_n|\psi\rangle\|^2 = \|c_n\|^2 \quad (4.8)$$

Et l'état du système juste après la mesure est tout simplement le vecteur propre $|\varphi_n\rangle$.

I-3. Postulat d'évolution

Un système quantique caractérisé par le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ évolue dans le temps selon l'équation de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = H|\psi(t)\rangle \quad (4.9)$$

où H est appelé hamiltonien du système: c'est un opérateur hermitique représentant la grandeur physique énergie. Une mesure sur H donne tout simplement une valeur possible de l'énergie totale du système.

Cette équation justifie le rôle particulier de l'hamiltonien dans le formalisme de la mécanique quantique.

II. Valeur moyenne et relation d'incertitude

II-1. Valeur moyenne d'une grandeur physique

Lorsqu'on mesure une grandeur physique représentée par une observable A dans un état $|\psi\rangle$, la probabilité de trouver une valeur propre a_n associée au vecteur propre $|\varphi_n\rangle$ est $P(a_n) = \|\langle\varphi_n|\psi\rangle\|^2$. Supposons que l'on fasse plusieurs mesures sur un système qu'on a préparé dans le même état $|\psi\rangle$. Nous définissons la moyenne de A dans l'état $|\psi\rangle$ comme la valeur moyenne des résultats obtenus et nous la notons $\langle A \rangle$. Son expression est donnée par:

$$\langle A \rangle = \sum_n a_n P(a_n) \quad (4.10)$$

En tenant compte de l'expression de $P(a_n) = \|\langle\varphi_n|\psi\rangle\|^2$, on peut écrire:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_n \langle\psi|\varphi_n\rangle a_n \langle\varphi_n|\psi\rangle \\ &= \sum_n \langle\psi|A|\varphi_n\rangle \langle\varphi_n|\psi\rangle \end{aligned} \quad (4.11)$$

En utilisant la relation de fermeture sur les $|\varphi_n\rangle$ ($\sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = 1$) on obtient:

$$\langle A \rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle \quad (4.12)$$

$\langle\psi|A|\psi\rangle$ est donc la valeur moyenne que l'on trouve lors de la mesure répétée de l'observable A dans l'état $|\psi\rangle$.

II-2. Principe d'incertitude de Heisenberg

Considérons les observables position X et impulsion P_x . Sachant que $[X, P_x] = i\hbar$, montrons qu'on ne peut pas mesurer simultanément les observables X et P_x avec une bonne précision. Pour cela, définissons les déviations de X et P_x par rapport à leurs valeurs moyennes:

$$\begin{cases} \Delta X = X - \langle X \rangle \\ \Delta P_x = P_x - \langle P_x \rangle \end{cases} \quad (4.13)$$

où $\langle X \rangle$ et $\langle P_x \rangle$ sont respectivement les valeurs moyennes de X et P_x mesurées sur l'état du système $|\psi\rangle$:

$$\begin{cases} \langle X \rangle = \langle \psi | X | \psi \rangle \\ \langle P_x \rangle = \langle \psi | P_x | \psi \rangle \end{cases} \quad (4.14)$$

On peut montrer facilement que les relations de commutations entre X et P_x tiennent aussi entre ΔX et ΔP_x . En effet, puisque les valeurs moyennes sont des nombres qui commutent avec n'importe quel opérateur, on a:

$$[\Delta X, \Delta P_x] = [X - \langle X \rangle, P_x - \langle P_x \rangle] = [X, P_x] = i\hbar \quad (4.15)$$

L'écart quadratique de X a pour valeur moyenne

$$\langle \Delta X^2 \rangle = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - 2\langle X \rangle \langle X \rangle + \langle X \rangle^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \quad (4.16)$$

De même, l'écart quadratique moyen de P_x s'écrit:

$$\langle \Delta P_x^2 \rangle = \langle P_x^2 \rangle - \langle P_x \rangle^2 \quad (4.17)$$

A partir d'un état $|\psi\rangle$ arbitraire, on définit un nouvel état $|\varphi\rangle$ tel que:

$$|\varphi\rangle = (\Delta X + i\lambda \Delta P_x) |\psi\rangle \quad (4.18)$$

La norme de ce ket est donnée par:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \varphi \rangle &= \langle \psi | (\Delta X - i\lambda \Delta P_x) (\Delta X + i\lambda \Delta P_x) | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \Delta X^2 | \psi \rangle + i\lambda \langle \psi | [\Delta X, \Delta P_x] | \psi \rangle + \lambda^2 \langle \psi | \Delta P_x^2 | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \Delta X^2 | \psi \rangle - \lambda \hbar + \lambda^2 \langle \psi | \Delta P_x^2 | \psi \rangle \\ &= \langle \Delta X^2 \rangle - \lambda \hbar + \lambda^2 \langle \Delta P_x^2 \rangle \end{aligned} \quad (4.19)$$

Cette dernière expression peut être considérée comme un polynôme du second degré en λ . Ce polynôme doit être toujours positif puisque c'est la norme de $|\varphi\rangle$. Ceci est possible seulement si le discriminant est toujours négatif. Son calcul donne:

$$\begin{aligned} \Delta &= \hbar^2 - 4\langle \Delta X^2 \rangle \langle \Delta P_x^2 \rangle \leq 0 \\ &\Downarrow \\ \langle \Delta X^2 \rangle \langle \Delta P_x^2 \rangle &\geq \frac{\hbar^2}{4} \end{aligned} \quad (4.20)$$

Cette expression peut être aussi écrite sous la forme:

$$\Delta X_{|\psi\rangle} \Delta P_{x|\psi\rangle} \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4.21)$$

où $\Delta X_{|\psi\rangle}$ et $\Delta P_{x|\psi\rangle}$ sont respectivement les valeurs moyennes de ΔX et ΔP_x mesurées sur l'état $|\psi\rangle$.

La relation (4.21) est connue sous le nom de "principe d'incertitude de Heisenberg". Ce principe indique qu'il est impossible de connaître avec précision à la fois la position et la quantité de mouvement d'une particule.

III. Evolution d'un état quantique

III-1. Hamiltonien indépendant du temps

Nous avons déjà vu que l'évolution temporelle d'un état quantique $|\psi(t)\rangle$ est parfaitement régie par l'équation de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = H(t) |\psi(t)\rangle \quad (4.22)$$

Examinons le cas où l'hamiltonien H du système ne dépend pas du temps. Comme c'est un opérateur hermitique diagonalisable (donc une observable), on peut construire une base de l'espace des états du système formée de vecteurs propres de H , que nous noterons $\{|\varphi_n\rangle\}$. On peut à tout instant projeter l'état du système $|\psi(t)\rangle$ sur cette base:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \alpha_n(t) |\varphi_n\rangle \quad (4.23)$$

où seuls les coefficients $\alpha_n(t)$ varient.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors:

$$\begin{aligned}
 i\hbar \sum_n \frac{\partial \alpha_n(t)}{\partial t} |\varphi_n\rangle &= H \sum_n \alpha_n(t) |\varphi_n\rangle \\
 &= \sum_n \alpha_n(t) H |\varphi_n\rangle \\
 &= \sum_n \alpha_n(t) E_n |\varphi_n\rangle
 \end{aligned} \tag{4.24}$$

où les énergies E_n sont les valeurs propres de H associées aux vecteurs propres $|\varphi_n\rangle$.

Multiplions à gauche les deux membres de l'équation obtenue par le bra $\langle\varphi_m|$:

$$i\hbar \sum_n \frac{\partial \alpha_n(t)}{\partial t} \langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = \sum_n \alpha_n(t) E_n \langle\varphi_m|\varphi_n\rangle \tag{4.25}$$

et comme $\langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = \delta_{mn}$, les sommes se réduisent à un seul terme:

$$\frac{\partial \alpha_m(t)}{\partial t} = -i\alpha_m(t) \frac{E_m}{\hbar} \tag{4.26}$$

La solution de cette équation est évidente:

$$\alpha_m(t) = \alpha_m(t_0) e^{-i\frac{E_m}{\hbar}(t-t_0)} \tag{4.27}$$

L'état du système s'écrit alors:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m \alpha_m(t_0) e^{-i\frac{E_m}{\hbar}(t-t_0)} |\varphi_m\rangle \tag{4.28}$$

Remarque

La probabilité de trouver le système dans l'état $|\varphi_m\rangle$ est, d'après le postulat de la mesure :

$$P(E_m) = \|\langle\varphi_m|\psi\rangle\|^2 = \|\alpha_m(t)\|^2 = \|\alpha_m(t_0)\|^2 \tag{4.29}$$

Elle est donc constante. C'est pourquoi les états propres de l'hamiltonien dans le cas où celui ci est indépendant du temps sont appelés les états stationnaires du système. Résoudre un problème où l'hamiltonien est constant revient donc à déterminer le spectre et les états propres de cet hamiltonien.

III-2. Opérateur d'évolution

L'équation de Schrödinger est une équation différentielle du premier ordre par rapport au temps. Du coup, si on connaît l'état du système à un instant donné t_0 , on le connaît à tout

instant t . Ceci permet d'introduire un opérateur linéaire $U(t, t_0)$ décrivant l'évolution du système au cours du temps:

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \quad (4.30)$$

Cet opérateur est appelé opérateur d'évolution du système entre les instants t et t_0 .

En introduisant $U(t, t_0)$ dans l'équation de Schrödinger, on obtient:

$$i\hbar \frac{\partial U(t, t_0)}{\partial t} = H(t)U(t, t_0) \quad (4.31)$$

L'opérateur d'évolution présente les propriétés suivantes:

i) Il conserve la norme de tout vecteur d'état:

$$\begin{aligned} |\psi(t_0)\rangle &\xrightarrow{U(t, t_0)} |\psi(t)\rangle \\ \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle &= \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle \end{aligned} \quad (4.32)$$

ii) Il est unitaire:

$$U(t, t_0)U^\dagger(t, t_0) = U^\dagger(t, t_0)U(t, t_0) = \mathbb{1} \quad (4.33)$$

Cas particulier : H indépendant pas du temps

Dans ce cas, l'équation (4.31) s'intègre immédiatement pour donner:

$$U(t, t_0) = e^{-\frac{i H (t-t_0)}{\hbar}} \quad (4.34)$$

Si l'état du système à l'instant t_0 est:

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n \alpha_n(t_0) |\varphi_n\rangle \quad (4.35)$$

où les kets $|\varphi_n\rangle$ sont les vecteurs propres de H associés aux valeurs propres E_n :

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad (4.36)$$

Alors, l'état du système à l'instant t est:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= e^{-\frac{i H (t-t_0)}{\hbar}} |\psi(t_0)\rangle \\ &= \sum_n \alpha_n(t_0) e^{-\frac{i H (t-t_0)}{\hbar}} |\varphi_n\rangle \\ &= \sum_n \alpha_n(t_0) e^{-\frac{i E_n (t-t_0)}{\hbar}} |\varphi_n\rangle \end{aligned} \quad (4.37)$$

Ce résultat a été déjà obtenu dans la section précédente.

IV. Equation dynamique d'un opérateur

IV-1. Evolution d'une valeur moyenne

Soient $|\psi(t)\rangle$ l'état quantique du système et A un opérateur quelconque représentant une quantité physique mesurable. On cherche à déterminer les équations dynamiques régissant la dépendance temporelle de la valeur moyenne $\langle\psi(t)|A|\psi(t)\rangle$.

$$\frac{d}{dt} \langle\psi(t)|A|\psi(t)\rangle = \left(\frac{\partial \langle\psi(t)|}{\partial t} \right) A |\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)| \frac{\partial A}{\partial t} |\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)| A \left(\frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} \right) \quad (4.38)$$

Comme $|\psi(t)\rangle$ est une solution de l'équation de Schrödinger, sa dérivée temporelle est spécifiée par l'hamiltonien

$$\frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} H(t) |\psi(t)\rangle \quad (4.39)$$

En tenant compte du fait que l'hamiltonien est hermitique ($H^+ = H$), on peut écrire:

$$\frac{\partial \langle\psi(t)|}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} \langle\psi(t)| H(t) \quad (4.40)$$

Ces deux équations nous permettent d'aboutir à l'expression:

$$\frac{d}{dt} \langle\psi(t)|A|\psi(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle\psi(t)| AH - HA |\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)| \frac{\partial A}{\partial t} |\psi(t)\rangle \quad (4.41)$$

qu'on peut écrire de façon schématique:

$$\frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle \quad (4.42)$$

Si A ne dépend pas explicitement du temps, $\frac{\partial A}{\partial t} = 0$, l'équation précédente devienne:

$$\frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle \quad (4.43)$$

IV-2. Théorème d'Ehrenfest

Appliquons l'analyse précédente aux observables position X et impulsion P . Auparavant mentionnons la formule importante:

$$[X, F(P)] = i\hbar \frac{\partial F}{\partial P} \quad (4.44)$$

Cette expression s'obtient en appliquant la relation $[X, P^n] = i\hbar nP^{n-1}$ (que l'on démontre par récurrence à partir de $[X, P] = i\hbar$). On démontre de même:

$$[P, G(X)] = -i\hbar \frac{\partial G}{\partial X} \quad (4.45)$$

Il vient alors

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \langle X \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [X, H] \rangle = \left\langle \frac{\partial H}{\partial P} \right\rangle \\ \frac{d}{dt} \langle P \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [P, H] \rangle = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial X} \right\rangle \end{cases} \quad (4.46)$$

Dans le cas où l'hamiltonien du système a pour expression:

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(X) \quad (4.47)$$

On obtient les relations suivantes:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \langle X \rangle = \frac{\langle P \rangle}{m} \\ \frac{d}{dt} \langle P \rangle = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial X} \right\rangle \end{cases} \quad (4.48)$$

Ces équations sont connues sous le nom de "théorème d'Ehrenfest". Ce ne sont autres que les équations de Newton pour les valeurs moyennes.

Annexe

Le spin de l'électron et les matrices de Pauli

I. Expérience Stern et Gerlach (1922)

Des atomes d'argent s'échappent par un trou percé dans une enceinte chauffée à haute température et se propagent ensuite en ligne droite dans le vide (réalisé à l'intérieur de tout l'appareillage). Une fente collimatrice permet de sélectionner les atomes dont la vitesse est parallèle à une direction donnée, Oy . Le jet atomique ainsi réalisé traverse l'entrefer d'un électro-aimant au centre duquel règne un champ magnétique \vec{B} parallèle à Oz fortement inhomogène. Chaque atome subit une certaine déviation par le champ magnétique et projeté ensuite sur un écran. A la grande surprise des physiciens (Stern et Gerlach), deux petites tâches symétriques se sont formées sur l'écran, alors qu'ils s'attendaient à obtenir une seule tâche allongée.

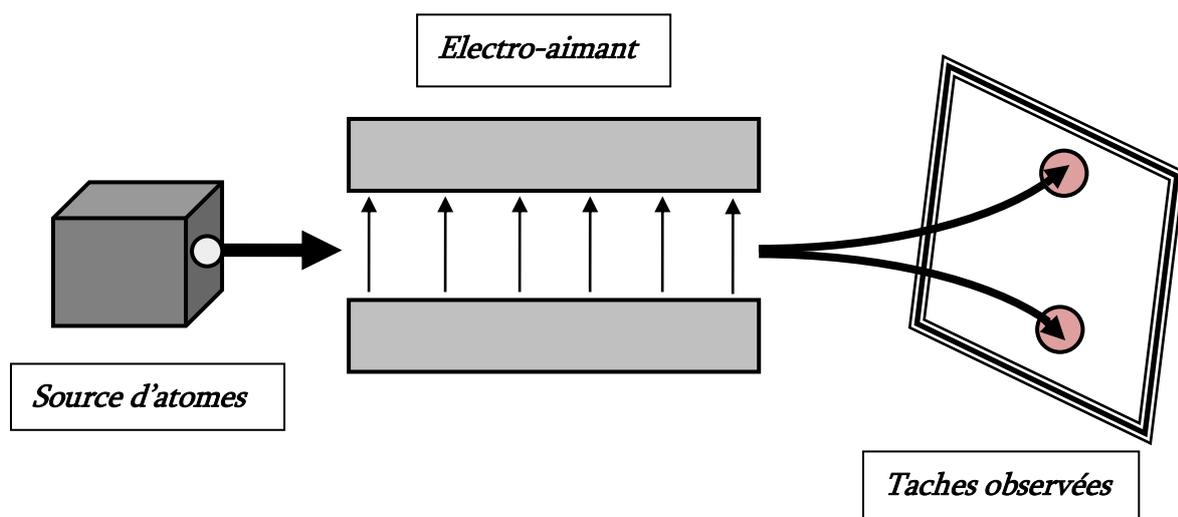


Fig. A.1: Dispositif de l'expérience Stern et Gerlach réalisée en 1922.

II. Le formalisme du spin

Pour expliquer les résultats de l'expérience de Stern-Gerlach, il fallait attendre l'année 1925 lorsque Uhlenbeck et Goudsmith émettent l'hypothèse que l'électron possède une propriété intrinsèque appelée "spin".

Nous avons vu au chapitre 3 qu'à toute grandeur physique devait être associé une observable. Pour décrire le spin d'un électron, on introduit l'observable \vec{S} , telle que:

$$\begin{cases} [S_x, S_y] = i\hbar S_z \\ [S_y, S_z] = i\hbar S_x \\ [S_z, S_x] = i\hbar S_y \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

S_x , S_y , S_z et \vec{S} agissent dans un nouvel espace, l'espace des états de spin.

D'après les résultats de l'expérience de Stern et Gerlach, l'observable S_z possède deux valeurs propres $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$. Désignons par $\left| +\frac{1}{2} \right\rangle$ (spin up) et $\left| -\frac{1}{2} \right\rangle$ (spin down) les deux états propres correspondants.

$$\begin{cases} S_z \left| +\frac{1}{2} \right\rangle = +\frac{\hbar}{2} \left| +\frac{1}{2} \right\rangle \\ S_z \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{\hbar}{2} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

S_z étant une observable, les deux états propres $\left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ forment une base orthonormée complète:

$$\begin{cases} \left\langle +\frac{1}{2} \left| +\frac{1}{2} \right\rangle = \left\langle -\frac{1}{2} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = 1 \\ \left\langle +\frac{1}{2} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = 0 \\ \left| +\frac{1}{2} \right\rangle \left\langle +\frac{1}{2} \right| + \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \left\langle -\frac{1}{2} \right| = 1 \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Les deux vecteurs de base $\left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ sous-tendent un espace vectoriel à deux dimensions.

En représentation matricielle S_z s'écrit sous la forme:

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{A.4})$$

De même, on montre que les observables S_x et S_y peuvent prendre les expressions suivantes:

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A.5})$$

$$S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A.6})$$

III. Les matrices de Pauli

On appelle matrice de Pauli, toute matrice σ telle que :

$$S_i = \frac{\hbar}{2} \sigma_i \quad (i = x, y, z) \quad (\text{A.7})$$

Ainsi, on obtient:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

Les matrices de Pauli présentent les propriétés suivantes:

- i) $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1$
- ii) $Tr(\sigma_x) = Tr(\sigma_y) = Tr(\sigma_z) = 0$
- iii) $\det(\sigma_x) = \det(\sigma_y) = \det(\sigma_z) = -1$ (A.9)
- iv) $\sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x = 0$; $\sigma_y\sigma_z + \sigma_z\sigma_y = 0$; $\sigma_z\sigma_x + \sigma_x\sigma_z = 0$
- v) $\sigma_x\sigma_y = i\sigma_z$; $\sigma_y\sigma_z = i\sigma_x$; $\sigma_z\sigma_x = i\sigma_y$