

# Mécanique quantique

Karol Kozłowski

Dès la fin du XIX siècle plusieurs observations expérimentales soulignent l'incapacité des théories dites classiques (mécanique et électromagnétisme) à décrire correctement le monde microscopique. Citons le comportement fort étrange des spectres d'émission atomiques qui, contre toute intuition du continu, sont constitués de raies discrètes. Mais le rayonnement atomique n'est pas le seul à rendre perplexes les physiciens du début du XX siècle. En effet, personne ne sait raisonnablement expliquer la loi du rayonnement du corps noir. La densité spectrale à basse fréquence est décrite correctement par la loi de Rayleigh-Jeans, alors qu'à haute énergie elle est décrite par la loi de Wien. En 1905, Planck donne une forme analytique pour la densité spectrale du corps noir à toute fréquence qui colle parfaitement avec les mesures expérimentales. Cependant, son calcul est basé sur l'hypothèse d'une quantification de l'énergie disponible pour un mode du champ électromagnétique. Enfin, les différentes expériences d'interférences (diffraction d'électrons sur un cristal en 1912 [Bragg et Bragg Jr.], fentes d'Young réalisées avec des atomes froids à la fin du XX ) suggèrent que la matière puisse avoir un comportement ondulatoire. Cela établi un parallèle avec le comportement du photon. Celui-ci peut, selon les conditions expérimentales, exhiber un comportement typiquement matériel (pression de radiation, effet photoélectrique, rayonnement atomique) ou bien un comportement ondulatoire (diffraction, interférences). Ainsi la matière atomique exhibe d'une part un comportement discret ou quantifié et d'autre part un comportement semblable à celui de la lumière. Cette caractéristique va au delà de ce que peut décrire la mécanique classique. Une nouvelle mécanique, dite quantique, s'impose donc afin d'avoir une modélisation satisfaisante de la matière à basse échelle. Ce cours constitue une brève introduction à cette mécanique "du discret". Il est organisé en quatre parties. On commence par introduire la mécanique des ondes de matière, formulation de la mécanique quantique due à Schrödinger (1926). On applique ensuite ce formalisme à l'étude de quelques cas simples de mouvement dans des puits de potentiel uni-dimensionnels. La troisième partie de ce cours est consacrée à une représentation de la mécanique quantique dans un cadre plus général, celui des espace de Hilbert. Enfin la dernière partie aborde, de manière fort sommaire, la physique atomique.

## 1 Mécanique quantique à la Schrödinger où mécanique des ondes

Cette partie du cours introduit le formalisme adapté à la description du comportement ondulatoire de la matière.

### 1.1 La mécanique hamiltonienne

En mécanique classique on décrit l'état d'une particule neutre par la donnée de sa position  $\vec{q}$  et de son impulsion  $\vec{p}$ . Implicitement on admet donc qu'une particule est un objet ponctuel et localisable, à un instant  $t_0$ , avec une précision infinie<sup>1</sup> en  $(\vec{q}(t_0), \vec{p}(t_0))$ . Remarquons que les deux observables  $\vec{p}$  et  $\vec{q}$  sont suffisantes pour caractériser tous les résultats de mesures qu'on puisse faire sur la particule. Par exemple, la connaissance du couple  $(\vec{q}, \vec{p})$  permet de prédire le résultat de la mesure de  $q^2$ . Tout le problème de

---

1. modulo les imprécisions de mesures qui peuvent être rendues arbitrairement petites par l'utilisation d'un appareil de mesure suffisamment sophistiqué!

la mécanique hamiltonienne se ramène donc à prédire l'évolution temporelle des constituant de base de toutes les autres observables du système.

En d'autres termes, la mécanique classique permet de prévoir l'état futur d'une particule à condition qu'on connaisse son état, *ie* la donnée du couple  $(\vec{q}, \vec{p})$  à un instant  $t_0$  donné. En effet, l'évolution temporelle de l'impulsion et de la position est régie par les équations de Hamilton

$$\begin{cases} \dot{\vec{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}} \\ \dot{\vec{q}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}} \end{cases} \quad (1.1)$$

## 1.2 L'équation de Schrödinger

On postule que l'état d'une particule est décrit par une fonction notée traditionnellement  $\Psi$  et appelée fonction d'onde.  $\Psi$  dépend des coordonnées d'espace  $\vec{r}$  et de temps  $t$ . Elle représente l'amplitude de probabilité de trouver un particule en un point  $\vec{r}$  à l'instant  $t$ .

On postule que la fonction d'onde satisfait à une équation aux dérivées partielles -l'équation de Schrödinger- :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \underbrace{\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right)}_H \Psi(\vec{r}, t) \quad (1.2)$$

Le lecteur tâchera de remarquer quelques propriétés importantes de cette équation :

- elle est linéaire. Elle autorise donc la superposition de solutions, propriété bien connue en physique ondulatoire. Rappelons que c'est l'addition d'amplitudes en optique qui rend possible l'existence des franges d'interférences.
- C'est une équation du premier ordre par rapport au temps. Du coup, la connaissance de  $\Psi$  à un instant donné détermine entièrement la solution à un instant ultérieur. Ainsi, si on connaît toutes les informations physiquement accessibles sur l'état d'une particule à un instant  $t_0$ , on sait prédire son comportement futur. On remarquera que les équations de Hamilton de la mécanique classique jouissent de la même propriété.

Le lecteur a sûrement déjà remarqué l'analogie qui existe entre l'opérateur différentiel  $H$  et la fonction de Hamilton  $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{r}) = p^2/2m + V(\vec{r})$ . En fait, l'opérateur  $H$  est obtenu à partir de  $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{r})$  en remplaçant<sup>2</sup> :

- la position  $\vec{r}$  par  $\vec{R}$ , opérateur de multiplication par  $\vec{r}$ ;
- l'impulsion  $\vec{p}$  par l'opérateur différentiel  $\vec{P} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$ .

Cette recette porte le nom de le principe de correspondance. L'Hamiltonien quantique est obtenu à partir de son analogue classique en élevant les observables classiques au rang d'opérateur. Ces opérateurs vont ensuite agir sur les fonctions d'onde. Le principe de correspondance n'est pas exempt d'ambiguïtés. En effet, on peut avoir un problème pour "quantifier"  $\vec{p} \cdot \vec{r}$ . La prescription, dite de Weyl<sup>3</sup>, est alors de quantifier son symétrisé :

$$\vec{p} \cdot \vec{r} \rightarrow \frac{1}{2} (\vec{P} \cdot \vec{R} + \vec{R} \cdot \vec{P}) \quad (1.3)$$

2. dans la suite de ce cours on notera en majuscules les opérateurs associées aux quantités classiques. Par contre, les quantités scalaires seront notées en lettres minuscules

3. il existe d'autre prescription de quantification d'un système classique

**exercice 1.1** On montrera que le quantifié du membre de gauche diffère de celui du membre de droite ; ie si l'on quantifie brutalement le membre de gauche on obtient un opérateur différent de celui obtenu en quantifiant le membre de droite. Pour montrer cette différence, on agira sur les fonctions test.

En résumé on a :

Observable classique		Opérateur quantique	action sur $\Psi$
position selon $Ox$	$\rightarrow$	$X$	$X.\Psi(\vec{r}, t) = x\Psi(\vec{r}, t)$
impulsion selon $Ox$	$\rightarrow$	$P_x$	$P_x.\Psi(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial x}$

Ce qui justifie cette forme du principe de correspondance est d'une part les prédictions de la théorie en accord avec l'expérience, et d'autre part une limite classique  $\hbar \rightarrow 0$  correcte : on retrouve les équations de Newton, comme on le verra par la suite.

### 1.3 Interprétation de $\Psi$

Tout comme le module carré du champ électrique  $|\vec{E}|^2$  représente l'intensité lumineuse<sup>4</sup>,  $|\Psi|^2(\vec{r}, t) d^3r$  représente la densité de probabilité de trouver la particule en  $\vec{r}$  à l'instant  $t$ , ceci à  $d^3r$  près. Une particule quantique n'est donc plus un objet ponctuel mais une onde ayant une certaine extension spatiale. Cette extension est cependant finie.  $\Psi$  doit donc être de carré sommable, et même la probabilité de trouver la particule dans tout l'espace doit être 1 :

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\Psi|^2(\vec{r}, t) d^3r = 1 \tag{1.4}$$

Il s'agit d'une part de ne pas confondre la description quantique d'une particule *via* une fonction d'onde et un objet diffus décrit par une densité  $\rho(\vec{r}, t) = |\Psi|^2(\vec{r}, t)$  ! D'autre part il ne faut pas penser que la description d'une particule par une densité de probabilité de présence relève d'une méconnaissance d'un quelconque mécanisme interne de son évolution. Ce type de raisonnement consiste à dire : on ne connaît pas les lois microscopiques universelles qui gouvernent exactement l'évolution d'une particule, c'est-à-dire les lois qui permettent de prédire exactement sa position à  $t > 0$  si on la connaît à  $t = 0$ . La seule chose qu'on sache faire est de décrire son évolution en moyenne, *via* une densité de probabilité. Ce flot de pensée s'appelle l'hypothèse des variables cachées. Il fut à la source du paradoxe EPR (Einstein, Podolski, Rosen) publié en 1935. Plus tard en 1964 Bell établit ce qu'on appelle aujourd'hui les inégalités de Bell. C'est un ensemble d'inégalités dont la violation met en tord l'hypothèse des variables cachées si chère à Einstein. En 1976 Alain Aspect propose un dispositif expérimental capable de tester les inégalités de Bell. Il réalise celui-ci entre 1981 et 1982. Son dispositif expérimental viole les inégalités de Bell, donnant ainsi raison à la mécanique quantique. On doit admettre que la description d'une particule par une statistique de présence est la seule possible (au moins dans cette gamme d'énergie!!!).

Le fait qu'on ne connaisse avec certitude la position précise d'une particule mais uniquement l'amplitude de probabilité de présence rends caduque le principe de localisation si chère à la mécanique

---

4. qu'on comprends aujourd'hui comme un densité de photons par  $m^3$  pour un champ macroscopique et comme une densité de probabilité de trouver un photon pour un très faible champ électromagnétique

classique<sup>5</sup>. Parler qu'une particule est localisée en un point  $(\vec{q}, \vec{p})$  de l'espace des phases n'as plus de sens en mécanique quantique. Les particules sont des objets statistiquement délocalisés dans l'espace des phases.

On tachera d'éviter de dire que  $\Psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$ , comme c'est souvent écrit dans les bouquins! En fait  $\Psi$  est un vecteur d'un espace plus compliqué : l'espace  $H^p(\mathbb{R}^3)$  de Sobolev.  $\Psi \in H^p = \{\forall k \in \llbracket 0; p \rrbracket \Psi^{(k)} \in L^2(\mathbb{R}^3)\} \neq \{\Psi \in \mathcal{C}^p - 1, \Psi^p \text{ différentiable et } \Psi^p \in L^2(\mathbb{R}^3)\}$ ! La valeur de  $p$  est ici fixée par les conditions de régularité que l'on veut imposer sur la fonction. Il ne peut en aucun cas être inférieur à 2, afin de pouvoir donner un sens à l'équation de Schrödinger.

## 1.4 La particule libre

Nous allons à présent étudier l'équation de Schrödinger gouvernant l'évolution d'une particule libre. On commence par chercher des solutions stationnaires<sup>6</sup>, *ie* sous la forme :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (1.5)$$

Alors (1.2) se réduit à

$$E\Psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r}) \quad (1.6)$$

C'est une équation linéaire à coefficient constants, on la résout donc par transformée de Fourier. En d'autres termes, on cherche des solutions fondamentales de la forme  $\phi(\vec{r}) = e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$  qu'on superpose ensuite. Ce-ci nous impose une condition sur le valeur de E. A savoir,  $\phi(\vec{r})$  est solution élémentaire si  $E = \vec{p}^2/2m$ . Ainsi, on retrouve la formule classique pour l'énergie d'une particule libre! Il est donc tout à fait naturel d'assimiler le nombre E à l'énergie de la particule. La solution stationnaire obtenue est une onde plane progressive monochromatique  $\Psi(\vec{r}, t) = e^{i(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)/\hbar}$ . En comparant à la forme usuelle d'une OPPM  $i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)$  écrite en termes du vecteur d'onde  $\vec{k}$  et de sa pulsation  $\omega$ , on retombe sur les fameuses relations de DeBroglie :

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \quad \text{et} \quad E = \hbar\omega \quad . \quad (1.7)$$

Cet exemple permet d'illustrer pourquoi on a choisi de faire agir  $\vec{P}$  par dérivation sur les fonctions d'ondes. On a

$$\vec{P}\Psi(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{i}\nabla\Psi(\vec{r}, t) = \vec{p}\Psi(\vec{r}, t) \quad (1.8)$$

Ainsi,  $\Psi(\vec{r}, t)$  est vecteur propre de l'opérateur impulsion avec valeur propre  $\vec{p}$ . C'est bien ce à quoi on s'attend pour une particule ayant une impulsion  $\vec{p}$ !

Pendant, une onde plane n'est pas de carré sommable. Pis, elle ne peut même pas représenter une entité d'extension finie autour d'un certain point de l'espace. On ne peut donc se contenter de ce type de solution : Il faut superposer les solutions élémentaires correspondant à différentes impulsions. Une solution acceptable de (1.2) s'écrit de manière générale comme :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}} d^3p \Phi(\vec{p}) e^{i(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)/\hbar} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}} d^3p \Phi(\vec{p}, t) e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \quad . \quad (1.9)$$

5. *ie* quitte à améliorer l'appareil de mesure on peut connaître à un instant  $t_0$  donné et avec une précision infinie toutes les observables qui caractérisent la particule.

6. Pourquoi parle-t-on de solution stationnaire?

Où l'on a  $E = \frac{\vec{p}^2}{2m}$  et l'on a absorbé la dépendance temporelle dans  $\Phi(\vec{p}, t)$ , ce-ci afin de rapprocher l'étude de la particule libre au cas général où  $\Phi(\vec{p}, t)$ , composante  $\vec{p}$  de  $\Psi(\vec{r}, t)$ , n'exhibe point une dépendance triviale<sup>7</sup> en  $t$ . On remarquera d'ailleurs l'égalité entre la norme de la fonction d'onde dans l'espace réel et celle de sa transformée de Fourier qui découle de l'égalité de Plancherel-Parseval :

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3r |\Psi|^2(\vec{r}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3p |\Phi|^2(\vec{p}, t) \quad (1.10)$$

**exercice 1.2** Prouver la relation de Plancherel-Parseval en utilisant l'expression de la transformée de Fourier ainsi que la définition de la fonction  $\delta$  de Dirac :

$$\int_{\mathbb{R}} \delta(x - x_0) f(x) dx = f(x_0) \quad \text{et} \quad \delta^{(3)}(\vec{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} e^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}} \equiv \delta(x)\delta(y)\delta(z) \quad (1.11)$$

A la lumière de (1.8), il est clair qu'une particule décrite par (1.9) ne peut avoir une impulsion bien définie<sup>8</sup>. L'énergie étant reliée à l'impulsion, la particule n'a pas, de même, une énergie bien définie. De même, on peut assez vite se convaincre que la particule ne sera pas localisée en un point  $\vec{r}_0$  mais aura plutôt une certaine étendue spatiale<sup>9</sup>  $\Delta r$  autour de sa position moyenne  $\langle \vec{r}_0 \rangle$ . Ce sont des propriétés hautement non classiques. Classiquement une particule a une position et une impulsion bien définie. Certes on ne connaît pas toujours sa position avec une précision infinie, mais ce-ci est du aux imperfections des appareils de mesure ; si l'on améliore l'appareil de mesure on pourra diminuer l'incertitude sur la position. Or, du point de vue de la mécanique quantique la particule a *intrinsèquement* une position mal définie ! Ainsi cela est *dépourvu de sens* en mécanique quantique de parler de position<sup>10</sup> d'une particule avec une meilleure précision que  $\Delta r$  ! Attention cela ne veut pas dire que l'on ne puisse détecter une particule dans un endroit bien précis de l'espace. Aucun principe de la mécanique quantique n'interdit cela. Par contre si l'on prend la *même* particule, dans le *même* état et qu'on effectue la *même* mesure de position alors on peut détecter cette particule ailleurs. C'est la nature statistique intrinsèque de la particule. Le processus de mesure en MQ est donc de nature statistique

Il est bien connu en analyse de Fourier que, plus une fonction est étroite, plus elle aura un spectre de Fourier plat et étendu. On montre notamment que la relation d'incertitude de Heisenberg découle de cette dualité entre l'espace réel et l'espace des impulsions :

$$\begin{aligned} \Delta r \Delta p &\geq \frac{\hbar}{2} \\ (\Delta r)^2 &= \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2 & (\Delta p)^2 &= \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 \\ \langle r^n \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3r r^n |\Psi|^2(\vec{r}, t) & \langle p^n \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3p p^n |\Phi|^2(\vec{p}, t) \end{aligned} \quad (1.12)$$

On verra plus tard que cette inégalité est une conséquence directe de la non-commutativité des observables  $\vec{P}$  et  $\vec{R}$  :  $[X, P_x] = XP_x - P_xX = i\hbar$ .

7. ie c'est un vrai fonction de  $\vec{p}$  et  $t$  et non pas un produit d'une fonction de  $\vec{p}$  par une exponentielle oscillante

8. On s'en sort comme même puisqu'on peut choisir  $\Phi$  piquée autour d'une certaine valeur  $\vec{p}_0$  ce qui permet d'avoir une particule avec une impulsion pratiquement bien définie.

9. En général on obtient un ordre de grandeur pour  $\Delta r$  en calculant l'écart quadratique moyen autour de la position moyenne.

10. quand on parle de position d'une particule en MQ souvent on pense au résultat suivant : si je fais une expérience où je détecte la particule alors avec probabilité 80% je détecte la particule en  $\langle \vec{r} \rangle$  à  $\Delta r$  près

**exercice 1.3** Prouver ces relations de commutation en partant des définitions de  $\vec{R}$  et  $\vec{P}$ . On pensera à évaluer le commutateur sur une fonction.

Les inégalités de Heisenberg signifient que plus la localisation dans l'espace réel sera bonne ( $\Delta r$  petit), ie plus on a 100% de chances de trouver la particule en  $\langle \vec{r} \rangle$ , et plus la localisation en impulsion sera faible ( $\Delta p$  grand). Pire, supposons qu'on ait une particule décrite par une fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, t)$  ayant une certaine étendue spatiale  $\Delta r$  (et donc aussi une certaine étendue en impulsion  $\Delta p$  en raison des inégalités de Heisenberg) et qu'on la détecte dans une région  $\delta r \ll \Delta r$ . Alors, en toute logique, la particule sera décrite après la détection par une nouvelle fonction d'onde, cette fois-ci d'extension  $\delta r$ . Cette nouvelle fonction d'onde aura donc, en vertu de inégalités de Heisenberg, un étendue en impulsion  $\delta p \gg \Delta p!!!$  La mesure de la position a affecté l'état de la particule non seulement dans l'espace réel mais aussi dans l'espace des impulsions ! Or classiquement  $\vec{p}$  et  $\vec{r}$  sont indépendants l'un de l'autre. Ceci est du à la non commutativité de ces observables au niveau quantique. Ainsi on ne pourra jamais mesurer simultanément deux observables qui ne commutent pas, comme c'est le cas pour l'impulsion et la position.

**exercice 1.4** Calculer la fonction d'onde unidimensionnelle associée à une distribution en impulsion gaussienne  $\Phi(p) = C e^{-\frac{a(p-p_0)^2}{2}}$ . On tachera de normaliser  $\Phi$  correctement. Comment évolue ce paquet d'onde au cours du temps ? Calculer  $\Delta p$ ,  $\Delta x$  et un équivalent de  $\Delta x$  aux grands temps. Estimer la durée de délocalisation d'un électron dans un solide ? D'un éléphant dans une savanne ? Un électron libre est-il localisé dans un solide ?

### Solution

On doit avoir  $|\Phi|^2(p)$  normalisé à l'unité puisque  $|\Psi|^2(r, t)$  l'est. En effet, en vertu de l'égalité de Plancherel-Parseval,

$$1 = \int_{\mathbb{R}} dr |\Psi|^2(r, t) = \int_{\mathbb{R}} dp |\Phi|^2(p) = |C|^2 \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (1.13)$$

On en déduit  $C$ . Puis, le calcul des moments  $p$  et  $p^2$  donne

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle p \rangle = \int_{\mathbb{R}} dp p |\Phi|^2(p) = p_0 \\ \langle p^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}} dp p^2 |\Phi|^2(p) = \int_{\mathbb{R}} dy (y + p_0)^2 |\Phi|^2(y + p_0) = p_0^2 + \frac{1}{2a} \end{array} \right. \quad (1.14)$$

On peut donc relier le coefficient  $a$  à l'étalement en impulsion  $\Delta p$ . On remarquera qu'une distribution gaussienne est complètement caractérisée par la donnée de ses deux premiers moments  $\langle p \rangle$  et  $\langle p^2 \rangle$ .

Au final,

$$\Phi(p) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\Delta p}} e^{-\frac{(p-p_0)^2}{4\Delta^2 p}} \quad (1.15)$$

On passe maintenant au calcul de la fonction d'onde. On rappelle que  $E = \frac{p^2}{2m}$ .

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} dp \Phi(p) e^{i(p x - E t)/\hbar} \quad (1.16)$$

$$= \frac{e^{i(p_0 x - E_0 t)/\hbar}}{(2\pi)^{\frac{3}{4}} \sqrt{\Delta p \hbar}} \int_{\mathbb{R}} \hbar dk e^{i k(x - v_0 t)} \exp \left\{ -k^2 \left[ \Delta^2 x + \underbrace{i \hbar t / 2m}_{\sigma_x^2} \right] \right\} \quad (1.17)$$

Où l'on a exprimé l'impulsion en fonction du vecteur d'onde  $p = \hbar k$  et l'on a introduit la vitesse classique de la particule  $mv_0 = p_0$  ainsi que  $\Delta x = \hbar / (2\Delta p)$ . On obtient,

$$\Psi(x, t) = \frac{e^{-\frac{(x-v_0t)^2}{4\Delta^2 x(t)}}}{(2\pi)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\Delta x(t)}} e^{i\varphi(x,t)} \quad \varphi(x, t) \in \mathbb{R} \quad (1.18)$$

Avec  $\Delta^2 x(t) = \frac{\Delta^4 x + \sigma_x^4}{\Delta^2 x}$ . Un calcul analogue à (1.14) conduit alors à

$$\langle x \rangle = v_0 t \quad \langle x^2 \rangle = \langle x \rangle^2 + \Delta^2 x(t) \quad (1.19)$$

## 1.5 Interprétation Statistique

On a déjà postulé que  $|\Psi|^2(\vec{r}, t)$  représente la densité de probabilité de présence de la particule en  $\vec{r}$  à l'instant  $t$ . L'étude de la particule libre a montré que plus  $\Phi(\vec{p}, t)$  était piquée autour d'une certaine valeur  $\vec{p}_0$ , plus la particule avait une impulsion bien définie. Par ailleurs (1.8) indique que  $\Phi(\vec{p}, t)$  représente l'amplitude de la composante  $\vec{p}$  de l'impulsion dans le spectre de Fourier de la particule. Il semble donc naturel de définir  $|\Phi|^2(\vec{p}, t)$  comme la densité de probabilité que la particule ait une impulsion  $\vec{p}$  à  $d^3p$  près. Ces observations permettent alors de calculer tout moment des variables de position ou d'impulsion. Par exemple :

$$\langle \vec{r} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \vec{r} |\Psi|^2(\vec{r}, t) \quad \langle r^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r r^2 |\Psi|^2(\vec{r}, t) \quad (1.20)$$

$$\langle \vec{p} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \vec{p} |\Phi|^2(\vec{p}, t) \quad \langle p^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3p p^2 |\Phi|^2(\vec{p}, t) \quad (1.21)$$

Ce résultat est cependant peu pratique car l'on est obligé d'utiliser deux fonctions différentes pour calculer les moyennes. De plus, dans le cadre de cette approche, il semble difficile de calculer la valeur moyenne d'une observable "mixte" - ie qui dépend de l'impulsion et de la position-. C'est typiquement le cas du moment cinétique  $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$ .

Pour se ramener à une seule fonction, on réécrit (1.21) en fonction de  $\Psi$  grâce aux propriétés de la transformation de Fourier. On a

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{p}, t) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \Psi(\vec{r}, t) e^{-i(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)/\hbar} \\ \vec{p} \Phi(\vec{p}, t) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \frac{\hbar}{i} \nabla [\Psi(\vec{r}, t)] e^{-i(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)/\hbar} \end{aligned} \quad (1.22)$$

grâce à la propriété de dérivation<sup>11</sup>. Puis

$$\langle \vec{p} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \Phi^*(\vec{p}, t) \vec{p} \Phi(\vec{p}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \Psi^*(\vec{r}, t) \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi(\vec{r}, t) \quad , \quad (1.23)$$

11. elle découle d'une intégration par partie dans (1.22)

en vertu du théorème de Plancherel-Parseval.

Ainsi, la valeur moyenne de l'impulsion apparaît comme l'intégrale de l'opérateur impulsion sandwichée entre  $\Psi^*$  et  $\Psi$ .

A ce stade, il n'est plus très difficile de généraliser à une observable  $\mathcal{O}$  qui soit une fonction quelconque de  $\vec{r}$  et  $\vec{p}$

$$\langle \mathcal{O}(\vec{r}, \vec{p}) \rangle = \int_{\mathbb{R}} d^3r \Psi^*(\vec{r}, t) \mathcal{O}\left(\vec{r}, \frac{\hbar}{i} \nabla\right) \Psi(\vec{r}, t), \quad (1.24)$$

ce-ci à condition d'avoir symétrisé tout produit de  $\vec{r}$  et  $\vec{p}$  qui apparaît dans  $\mathcal{O}$ ; ie

$$\vec{r} \cdot \vec{p} \rightarrow \frac{1}{2} (\vec{R} \cdot \vec{P} + \vec{P} \cdot \vec{R}). \quad (1.25)$$

## 1.6 Conservation de la probabilité

La densité de probabilité permet d'identifier les régions où l'on a le plus de chances de trouver la particule. Par suite, on peut voire le mouvement d'une particule comme le déplacement de sa densité de probabilité. C'est une sorte de vision hydrodynamique, qui vaut ce qu'elle vaut mais des fois est utile. Comment cette variation de la densité de probabilité au cours du temps se traduit-elle au niveau infinitésimal?

Soit  $\Omega$  un domaine de  $\mathbb{R}^3$ . Alors

$$\mathcal{P}_\Omega(t) = \int_{\Omega} d^3r |\Psi|^2(\vec{r}, t) \quad (1.26)$$

représente la probabilité de trouver la particule dans le domaine  $\Omega$ . Calculons son évolution au cours du temps :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathcal{P}_\Omega(t) &= \int_{\Omega} d^3r \Psi(\vec{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(\vec{r}, t) + \Psi^*(\vec{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \\ &= -\frac{\hbar}{2im} \int_{\Omega} d^3r \operatorname{div}(\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \end{aligned} \quad (1.27)$$

Où l'on a utilisé l'invariance dans le temps du domaine  $\Omega$  et tiré profit de l'identité

$$\Psi \Delta \Psi^* - \Psi^* \Delta \Psi = \operatorname{div}(\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi).$$

**exercice 1.5** Vérifier cette identité par un calcul direct en coordonnées cartésiennes.

Si l'on pose

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \quad (1.28)$$

alors on tombe sur une forme intégrale d'une équation de conservation :

$$\int_{\Omega} d^3r \frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 + \operatorname{div}(\vec{J}) = 0. \quad (1.29)$$



Cette équation étant valable quelque soit le domaine  $\Omega$ , on abouti à la forme locale de l'équation de conservation :

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 + \text{div}(\vec{J}) = 0. \quad (1.30)$$

On interprète alors  $\vec{J}$  comme un courant de probabilité. On remarquera que ce petit calcul permet de retrouver que la probabilité de trouver la particule dans tout l'espace est constamment égale à 1. En effet,

$$\frac{d}{dt} \mathcal{P}_{\mathbb{R}^3} = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \text{div}(\vec{J}) = \int_{\partial\mathbb{R}^3} \vec{J} \cdot d\vec{S} = 0 \quad (1.31)$$

car  $\vec{J}$  est "nul" à l'infini. Cela découle du fait qu'on impose que  $\Psi$  ainsi que toutes ses dérivées soient dans  $L^2(\mathbb{R})$ . Cela impose en particulier la nullité de l'intégrale considérée.

## 2 Étude de quelques potentiels simples

Dans cette partie du cours nous allons étudier quelques potentiels simples unidimensionnels. On déterminera la forme de la fonction d'onde dans ces potentiels. On pourrait objecter que la réalité physique se passe en 3 dimensions<sup>12</sup> ce qui rend l'étude de mouvements unidimensionnels dépourvu de sens. Cependant, l'équation de Schrödinger est plus simple en 1D. En particulier, la structure des espaces fonctionnels mis en jeu est plus simple (fonction d'une variable réelle!). Du coup, on peut construire en 1D un bon nombre de solutions explicites à l'équation de Schrödinger et ainsi se forger une intuition physique appropriée à l'étude des phénomènes quantiques. Cette intuition permettra d'attaquer de front les problèmes plus complexes et non-solubles exactement en 3D. Par ailleurs, beaucoup d'équations de Schrödinger 3D se ramènent à l'étude d'une équation de Schrödinger 1D dans un potentiel effectif (*cf* atome d'hydrogène dans la suite du cours). Enfin, un bon nombre de systèmes 3D ont un comportement effectif 1D ou 2D : leurs degrés de liberté transverses ont des énergies d'excitations beaucoup plus élevées que celles des degrés longitudinaux. C'est le cas de certains composés anti-ferromagnétiques tels que  $KCuF_3$ ,  $SrCuO_2$  où les constantes de couplages transverses sont très faibles par rapport aux couplages longitudinaux-. On est d'ailleurs actuellement capable de façonner sur mesure les potentiels locaux que ressentent les électrons dans les solides. On a ainsi put obtenir des puits quantiques-solides 2D- des fils quantiques-solides 1D- ainsi que des points quantiques -solides 0D- Les applications de ces objets sont nombreuses et vont largement au delà du cadre de ce cours. Je renvoie le lecteur curieux à chercher des références sur ces sujets... et a mes les transmettre :)!

Dans ce qui suit on considérera souvent des solutions de type ondes planes. Ces solutions ne peuvent avoir une interprétation en terme de particule puisque la fonction d'onde n'est pas normalisable. Elle ne peut donc définir une densité de probabilité. En toute rigueur, on devrait superposer les solutions ondes planes et former un paquet d'onde, exactement comme cela a été fait précédemment dans le cas du paquet d'onde gaussien. Toutefois, ce type de considérations est plus technique et risque de cacher la physique! On peut cependant s'en sortir en interprétant les solutions ondes planes comme représentant un flux continu de particules cohérentes ayant même énergies et impulsions. On n'est alors plus obligé d'avoir une fonctions d'onde normalisable. Ainsi, en écrivant

$$\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{i(p \cdot x - Et)/\hbar} \quad (2.32)$$

---

12. les cordistes diraient même qu'en 11 ou 27!

nous nous mettons d'accord pour interpréter le coefficient  $|A|^2$  comme la densité linéique<sup>13</sup> de particules. Dans ce langage, le courant de probabilité  $J$  :

$$J = \frac{p}{m} |A|^2 \quad (2.33)$$

s'interprète comme le flux de particules : produit de la densité de particules par leur vitesse.

## 2.1 Saut de potentiel

On considère un flot de particules soumises au potentiel

$$\begin{cases} V(x) = 0, & x < 0 & \text{région (I)} \\ V(x) = V_0 > 0, & x > 0 & \text{région (II)} \end{cases} \quad (2.34)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire sont :

$$\begin{cases} \Psi(x) = Ae^{ikx} + A_r e^{-ikx} & \text{région(I)} & k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \\ \Psi(x) = A_t e^{iqx} & \text{région(II)} & q^2 = \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \end{cases}$$

Si  $E > V_0$  on a  $q^2 > 0$  et on calcule les coefficients  $A_r$  et  $A_t$  en utilisant la continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée à la traversée de la barrière de potentiel. En effet, la probabilité de trouver une particule de part et d'autre de la barrière doit être continue. On s'attend de même à ce que le flux de particules soit conservé. On peut se convaincre de ce fait plus rigoureusement en considérant le cas d'un potentiel continu qui approche le potentiel discontinu pour prendre la limite en regardant finement ce qui se passe dans l'équation de Schrödinger (En fait, on montre ainsi que la fonction doit être  $C^2$  par morceaux.).

ainsi que le courant de probabilité doivent être continus à la traversée du saut de potentiel.

On obtient

$$\begin{cases} 1 + R = S \\ 1 - R = \frac{q}{k} S \end{cases} \quad \text{avec} \quad S = \frac{A_t}{A} \quad R = \frac{A_r}{A} \quad (2.35)$$

$$\text{ie} \quad S = \frac{2k}{q+k} \quad \text{et} \quad R = \frac{k-q}{k+q}. \quad (2.36)$$

Ainsi lors de la traversée du saut de potentiel, une partie des particules est réfléchiée et une autre continue librement son parcours avec une vitesse plus faible. On notera une différence entre la théorie classique et quantique. Certes, classiquement, les particules ralentissent dans la région (II), mais elle *ne peuvent pas* être réfléchies par la barrière si  $E > V_0$ .

Enfin, on remarquera que

$$\frac{q}{k} S^2 + R^2 = 1, \quad (2.37)$$

On peut donc interpréter  $R^2$  et  $T^2 = qS^2/k$  comme les coefficients de réflexion et transmission en énergie. On retrouve le résultat classique d'une transmission totale de la particule à la limite  $E \rightarrow +\infty$ . Notons qu'en général, la limite classique est obtenue en faisant tendre  $\hbar \rightarrow 0$  ou, ce qui revient au même, en prenant la limite des très grandes énergies.

---

13. nous sommes en 1D

Si  $E < V_0$ , alors  $q^2 = -\kappa^2$  et on a une exponentielle décroissante dans la région (II). Classiquement toutes les particules d'énergie inférieure à  $V_0$  sont réfléchies par la barrière, alors que quantiquement, il existe une probabilité non négligeable de trouver des particules dans la région (II) à une distance  $\kappa^{-1}$  du bord.

Pour résumer, on a donc deux comportements possibles dans la région (II). Si  $E > V_0$  les particules pénètrent dans la région (II), sinon  $E < V_0$  et les particules n'y pénètrent pas. Elles ont cependant une probabilité non nulle de se trouver en début de (II).

Cette situation est d'ailleurs formellement analogue à la propagation de lumière. Dans le premier cas, l'onde lumineuse est partiellement réfléchiée et réfractée à la traversée d'un saut brusque d'indice. Dans le deuxième cas l'onde ne se propage pas lorsqu'elle rencontre un milieu d'indice complexe. C'est l'effet de peau en électromagnétisme.

## 2.2 Interprétation en termes d'une particule.

Tout comme pour une particule libre, afin de bâtir la solution décrivant une particule qui se déplace dans un potentiel constant par morceaux, on superpose les ondes planes qui correspondent à une impulsion bien déterminée dans la région (I). Une particule est donc décrite par la fonction d'onde :

$$\Psi(x, t) = \begin{cases} \int_{\mathbb{R}} \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} \phi(p - p_0) \left[ \frac{k - q}{k + q} e^{-i\frac{px}{\hbar}} + e^{i\frac{px}{\hbar}} \right] e^{-i\frac{p^2 t}{2m\hbar}} & x < 0 \\ \int_{\mathbb{R}} \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} \phi(p - p_0) \frac{2k}{k + q} e^{i\frac{qx}{\hbar} - i\frac{p^2 t}{2m\hbar}} & x > 0 \end{cases} \quad (2.38)$$

On rappelle que  $p = \hbar k$  et  $q = \sqrt{k^2 - \frac{2mV_0}{\hbar^2}}$ . Dans la formule ci-dessus on intègre sur la valeur de l'impulsion dans la région (I). En effet, le poids  $\phi(\vec{p} - \vec{p}_0)$  de la composante  $\vec{p}$  de l'impulsion dans la région (I) détermine entièrement celui de la composante  $q$  dans la région (II) en vertu des calculs menés précédemment.

Dans la suite, afin de pouvoir mener les calculs à termes (mais aussi parce que cela représente un bon nombre de situations expérimentales) on supposera que  $\phi$  est fortement piquée autour de 0. On supposera de même que la particule est bien localisée dans l'espace réel, *ie*

$$\chi(x) = \int_{\mathbb{R}} \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} \phi(p) e^{i\frac{px}{\hbar}} \quad (2.39)$$

est fortement piquée autour de  $x = 0$ . Clairement les deux conditions semblent exclusives si l'on demande une localisation infiniment précise dans l'espace réel *et* réciproque. Cependant, afin de pouvoir faire les approximations qui vont suivre, on suppose pouvoir trouver un  $\Delta x$  et un  $\Delta p$  très petits mais qui vérifient comme même  $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ . C'est souvent le cas expérimentalement.

### exercice 2.1 Trouver les ordres de grandeurs

On suppose de plus que l'on est clairement dans un des deux régimes,

$$ie \quad \frac{p_0^2}{2m} \gg V_0 \quad \text{ou bien} \quad \frac{p_0^2}{2m} \ll V_0. \quad (2.40)$$

On suppose enfin que  $x$  est suffisamment éloigné de la barrière.

On se place dans le cas du freinage qui correspond à  $\frac{p_0^2}{2m} \gg V_0$ . Il suffit alors de linéariser l'amplitude à l'ordre 0. On obtient :

$$\Psi(x, t) = \begin{cases} e^{i(k_0x - \omega_0t)} \int_{\mathbb{R}} \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} \phi(p - p_0) \exp \left\{ i \frac{p - p_0}{\hbar} \left[ x - \frac{p_0t}{m} \right] \right\} \\ + e^{-i(k_0x + \omega_0t)} \frac{k_0 - q_0}{k_0 + q_0} \int_{\mathbb{R}} \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} \phi(p - p_0) \exp \left\{ i \frac{p - p_0}{\hbar} \left[ -x - \frac{p_0t}{m} \right] \right\} & x < 0 \\ e^{i(q_0x - \omega_0t)} \frac{2k_0}{k_0 + q_0} \int_{\mathbb{R}} \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} \phi(p - p_0) \exp \left\{ i \frac{p_0(p - p_0)}{q_0\hbar} \left[ x - \frac{q_0t}{m} \right] \right\} & x > 0 \end{cases} \quad (2.41)$$

Car  $\frac{dq}{dp} = \frac{p}{q}$ . Dans ce calcul, nous nous sommes arrêtés à l'ordre 0 en  $p - p_0$  pour l'amplitude transmise et réfléchi. Finalement, loin de la barrière

$$\Psi(x, t) = \begin{cases} e^{i(k_0x - \omega_0t)} \chi \left( x - \frac{p_0t}{m} \right) + \frac{k_0 - q_0}{k_0 + q_0} e^{-i(k_0x + \omega_0t)} \chi \left( -x - \frac{p_0t}{m} \right) & x < 0 \\ \frac{2k_0}{k_0 + q_0} e^{i(q_0x - \omega_0t)} \chi \left[ \frac{p_0}{q_0} \left( x - \frac{q_0t}{m} \right) \right] & x > 0 \end{cases} \quad (2.42)$$

On peut donc interpréter cette forme de la fonction d'onde comme suit. La particule arrive de  $x \rightarrow -\infty$  à l'instant  $t \rightarrow -\infty$ . Seul le premier paquet d'onde parmi les trois a une amplitude non négligeable. En effet si  $t \rightarrow -\infty$ ,  $-x - p_0t/m \gg 0$  dans la région (I) alors que  $x - q_0t/m \gg 0$  dans la région (II). Seul  $x - p_0t/m$ ,  $x < 0$ , peut s'annuler. Le paquet d'onde se propage grosso-modo comme un paquet libre à vitesse  $v_0 = p_0/m$  jusqu'à plus ou moins l'instant où la particule entre classiquement en collision avec la barrière. Le paquet d'onde initial se scinde alors en deux paquet d'onde. Le premier continue sa propagation dans la région (II) mais avec un vitesse plus faible  $v'_0 = \hbar q_0/m$ . Le deuxième paquet se déplace dans le sens des x décroissant à la vitesse  $v_0$ . Il représente le paquet réfléchi. La particule initialement représentée par un seul paquet se scinde en deux paquets d'onde d'amplitudes plus petites. La particule va donc se trouver dans deux endroits différents de l'espace en même temps!! Ce comportement est hautement non-classique. Bien sur une fois que l'on détectera la particule dans la région I ou II, elle se "rematerialisera" dans ces régions et continuera sa propagation comme un paquet d'onde libre. Par contre, supposons que l'on prépare la même particule dans le même état initial et qu'on répète plusieurs fois l'expérience : envoyer la particule sur la barrière. Puis on regarde si après collision avec la barrière, la particule se trouve dans la région I ou II, on trouvera tantôt la particule se propageant dans le sens des x croissants dans la région II et tantôt se propageant dans le sens des x décroissants dans la région I. C'est la caractère statistique de la mesure en mécanique statistique.

En ce qui concerne la situation où classiquement il y a réflexion, ie  $p_0^2/2m \ll V_0$  on a

$$q = i\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} \sqrt{1 - \alpha^2} = i\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} \left( 1 - \frac{\alpha^2}{2} \right) + o(\alpha^2) \quad \alpha^2 = \frac{p^2}{2mV_0} \quad (2.43)$$

D'où

$$\frac{k - q}{k + q} = \frac{\alpha - i + i\alpha^2/2}{\alpha + i - i\alpha^2/2} = - \left( 1 + i\alpha - \frac{\alpha^2}{2} \right) \left( 1 + i\alpha - \frac{\alpha^2}{2} \right) \quad (2.44)$$

$$= -e^{i\alpha} + o(\alpha) = -e^{i\sqrt{\frac{2}{mV_0}} p} (1 + o(\alpha)) \quad (2.45)$$

Les calculs pour l'onde incidente restent les mêmes. Par contre il faut prendre la dépendance additionnelle en  $p$  de l'onde réfléchie.

$$\Psi_R(x, t) \simeq - \int_{\mathbb{R}} \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-i\frac{px-Et}{\hbar}} e^{i\sqrt{\frac{2}{mV_0}}p} \phi(p - p_0) \quad (2.46)$$

$$\simeq e^{ik_0\left(\sqrt{\frac{2\hbar^2}{mV_0}}x - \frac{p_0t}{m}\right)} \chi\left(\sqrt{\frac{2\hbar^2}{mV_0}}x - \frac{p_0t}{m}\right) \quad (2.47)$$

Si l'on pose  $\tau_0 = \hbar\sqrt{2m/p_0^2V_0}$  qui a bien la dimension d'un temps, alors

$$\Psi_R(x, t) = -e^{-(k_0x + \omega_0(t - \tau_0))} \chi\left(-x - \frac{p_0}{m}(t - \tau_0)\right) \quad (2.48)$$

Comme attendu, on obtient un paquet d'onde réfléchi. Par contre ce paquet est décalé en temps d'un facteur  $\tau_0$ .  $\tau_0$  correspond à la durée que passe la particule dans la région interdite II!!! Il est bien sûr absent dans tout calcul classique!!!

### 2.3 Le puits de potentiel carré infini

T.D. et cf Basdevant

**exercice 2.2** Soit une plaque mince d'épaisseur  $a$  et de surface  $S$ ,  $\sqrt{S} \gg a$ . Modéliser le confinement des électrons de conduction dans la plaque. Montrer que, à basse température (devant quoi?) les degrés de libertés transverses sont gelés.

### 2.4 Le puits de potentiel carré de profondeur fini

T.D. et cf Messiah

### 2.5 Le puits inversé : effet tunnel

En mécanique quantique, contrairement à la mécanique classique, une particule peut franchir une barrière de potentiel, même si son énergie est inférieure à celle de la barrière! Ce type d'effet est à la base du fonctionnement du microscope électronique : on fait défiler dans le vide une pointe au dessus de la surface d'un solide. La pointe peut générer un courant très faible. Ce courant ne pourra passer que si la distance entre la pointe et la surface du solide est suffisamment faible pour permettre aux électrons de franchir la barrière de potentiel -due à la faible conductivité du vide- par effet tunnel. L'intensité transmise dépend donc de la distance au solide. Afin de garder l'intensité constante lorsque la particule se déplace à la surface du solide il faut moduler la distance pointe/surface. On obtient ainsi une carte tri-dimensionnelle de la surface d'un solide.

T.D.

## 3 Le formalisme général de la mécanique quantique

On a vu que l'état d'un système quantique peut être décrit de différentes façons; par exemple par la donnée de la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, t)$ , où de sa transformée de Fourier  $\Phi(\vec{p}, t)$ . Mais la formulation de la mécanique quantique *via* des équations aux dérivées partielles n'est pas la seule possible. Á l'époque

où Schrödinger établissait sa fameuse équation, Heisenberg, Born et Jordan développaient la mécanique des matrices. Cette nouvelle mécanique donnait des prévisions équivalentes à la mécanique des ondes de Schrödinger. Il se posait alors la question de raccorder les deux théories. Plus tard, Schrödinger a montré qu'il existe une infinité de façons équivalentes pour décrire un système quantique. La mécanique des ondes et celle des matrices n'en sont que deux faces possibles.

L'état d'un système quantique est représenté par un vecteur vivant dans un espace de Hilbert<sup>14</sup>. Toutes les informations sur les mesures possibles à effectuer sur ce système vont être contenues dans un ket  $|\Psi\rangle$ . On remarquera que le cadre des espaces vectoriels est bien adapté à la formulation qu'on veut avoir de la mécanique quantique. En effet, on veut pouvoir additionner des amplitudes -cf expériences d'interférences-, et donc les objets mathématiques qui caractérisent notre système! D'ailleurs certaines expériences -Stern et Gerlach, polarisation du photon- indiquent la nécessité de décrire le monde quantique *via* une algèbre non-commutative. Les opérateurs linéaires sur un espace de Hilbert sont un cadre naturel où ce type d'algèbre peut se réaliser.

### 3.1 Expérience de Stern et Gerlach

L'émergence de la structure non-commutative de la mesure en mécanique quantique est assez apparente dans l'expérience de Stern et Gerlach. Cette expérience fut effectuée en 1921 et avait pour but de détecter une des prédictions de la théorie des quantas : la quantification spatiale **développer un jour**. Elle a conduit à un effet inattendu. Voici une description du dispositif expérimental ainsi qu'une analyse semi-classique de l'expérience. Celle-ci sera confirmée ultérieurement par une description un peu plus quantique!

Les atomes d'argent sont chauffés dans un four porté à 1300K. A la sortie du four on ajoute un diaphragme afin de ne garder que des atomes ayant une vitesse transverse négligeable<sup>15</sup> (devant quoi?). Les atomes d'argent passent ensuite à travers un aimant de géométrie telle qu'au voisinage de l'axe de propagation du faisceau (direction longitudinale notée  $Oy$ )  $\vec{B} \simeq B_z \vec{e}_z$ . La structure même de l'aimant impose un léger gradient de champ magnétique selon  $Oz$  (et, pour préserver l'équation de Maxwell  $\text{div}(\vec{B}) = 0$ , aussi le long d'une direction transverse). L'aimant a une longueur  $L$  selon  $Oy$ . On observe les impacts atomiques sur un écran situé à la sortie de l'aimant.

On peut effectuer une modélisation suivante du phénomène. Un moment magnétique  $\vec{\mu}$  placé dans un champ magnétique est soumis à une force  $\vec{F} = \left(\vec{\mu} \cdot \text{grad}\right) \vec{B}$  ainsi qu'à un couple  $\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}$ . Dans le cas d'un moment magnétique constant, le couple a pour effet d'aligner  $\vec{\mu}$  avec  $\vec{B}$ , alors que la force déplace ce moment magnétique vers les régions des champs les plus intenses. Cependant, dans le cas de moments magnétiques atomiques le couple  $\vec{\Gamma}$  a un tout autre effet! En effet, un électron qui tourne autour d'un noyau sur une orbite de rayon  $r$  crée une boucle de courant. L'atome possède donc un moment magnétique  $\vec{\mu} = IS\vec{n}$ , où  $I = -ev/2\pi r$  est l'intensité qui parcourt la boucle de surface  $S = \pi r^2$  et  $\vec{n}$  est le vecteur normal à la trajectoire de l'électron. Or  $\vec{n}$  est porté par le moment cinétique de l'atome  $\vec{L} = \vec{r} \wedge m_e \vec{v}$ . On a donc une proportionnalité entre le moment magnétique de l'électron et son moment cinétique.

$$\vec{\mu} = -g\vec{L} \quad \text{où} \quad g = \frac{e}{2m_e} \text{ est le rapport gyromagnétique de l'électron} \quad (3.49)$$

14. les physiciens utilisent le mot ket pour désigner les vecteurs

15. Il convient ici d'avoir un faisceau focalisé du début à la fin de la propagation. En d'autres termes il faut  $v_{\perp} \Delta t \ll d$  avec  $d$  la distance entre les deux extrémités des taches possibles. Ici  $\Delta t$  est le temps total de propagation.

Ainsi, si l'on applique le théorème du moment cinétique ainsi que le principe fondamental de la dynamique à l'atome d'argent dans le référentiel du laboratoire supposé Galliléen, on obtient

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B} \quad \text{soit} \quad \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \underbrace{\frac{e |B| (\vec{r}, (t))}{2m_e}}_{\omega_0(\vec{r})(t)} \vec{e}_z \wedge \vec{\mu} \quad (3.50)$$

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \left( \vec{\mu}(t) \cdot \text{grad} \right) \cdot B(\vec{r}) \quad (3.51)$$

Il en découle que  $\vec{\mu}$  précesse autour de  $\vec{B}$  à la pulsation de Larmor<sup>16</sup>  $\omega_0(\vec{r})$ . On notera que cette pulsation dépend à priori de la position de l'atome. Afin de résoudre ces équations il faut intégrer le principe fondamental de la dynamique et exprimer  $\vec{r}(t)$  en fonction de  $\vec{\mu}(t)$  pour l'instant inconnu. Puis, on réinjecte l'expression de  $\vec{\mu}(t)$  dans le théorème du moment cinétique. Cela permet d'obtenir l'expression de  $\vec{\mu}(t)$ . Inutile de préciser qu'une telle démarche n'a aucune chance de fournir une expression explicite. Cependant si le champ  $\vec{B}$  varie lentement dans l'espace (devant quoi?), *ie* si

$$2\pi/\omega_0 = T_0 \ll | \text{grad} \vec{B} | / (v_{\parallel} | \vec{B} |) , \quad (3.52)$$

où  $v_{\parallel}$  est une vitesse caractéristique du mouvement le long de l'axe de l'aimant, alors on peut traiter le mouvement de précession indépendamment du mouvement atomique, puisque ce dernier est beaucoup plus lent. Cela revient à résoudre (3.50) en maintenant  $\vec{r}$  constant. Vu l'hypothèses de séparation de échelles de temps du mouvement de précession et du mouvement atomique,  $\vec{\mu}$  va effectuer un grand nombre de rotations autour de  $\vec{B}$  avant que la position de l'atome évolue de manière notable. On peut donc moyennner la force magnétique instantanée sur quelques mouvement de précession. Cela donnera la valeur effective de la force à laquelle l'atome sera soumis :

$$\vec{F} = \left( \vec{\mu} \cdot \text{grad} \right) B_z \vec{e}_z = \left( \mu_x \frac{\partial B_z}{\partial x} + \mu_y \frac{\partial B_z}{\partial y} + \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \right) \vec{e}_z \quad (3.53)$$

en une force effective  $\vec{F}_{eff}$ . Celle-ci est obtenue en moyennant la force instantanée sur une période du mouvement de précession. Comme les gradients de  $B_z$  varient peu sur la distance parcourue par l'atome pendant  $T_0$ , on peut juste effectuer la moyenne des moment magnétique. On a donc

$$\vec{F}_{eff} \cdot \vec{e}_z = \langle \vec{F} \rangle \cdot \vec{e}_z = \underbrace{\langle \mu_x \rangle}_{=0} \frac{\partial B_z}{\partial x} + \underbrace{\langle \mu_y \rangle}_{=0} \frac{\partial B_z}{\partial y} + \underbrace{\langle \mu_z \rangle}_{=\mu_z} \frac{\partial B_z}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad (3.54)$$

De plus, la géométrie de l'aimant est choisie de sorte que le gradient de  $B_z$  le long de  $Oz$  soit essentiellement constant. Alors, si l'on applique le principe fondamental de la dynamique à l'atome d'argent dans le référentiel du laboratoire supposé Galliléen, on obtient

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \vec{e}_z \quad \text{ie} \quad \begin{cases} y(t) & = \langle v_{\parallel} \rangle t \\ z(t) & = \frac{\mu_z t^2}{2m} \frac{\partial B_z}{\partial z} \end{cases} \quad (3.55)$$

Il ne reste plus qu'à déterminer  $\langle v_{\parallel} \rangle$ , vitesse moyenne longitudinale d'un atome d'argent à la sortie du four.

16. Cet effet, dans un cadre plus large fut découvert et étudié par Larmor en 1897.

Soit  $n_0$  la densité atomique dans le four. On la suppose constante au cours du temps. Ce-ci revient à supposer l'ouverture  $S$  du diaphragme très petite (peu de pertes). Pour s'échapper du four l'atome doit se situer à une distance  $v_{\parallel} dt$  du diaphragme et avoir une vitesse orientée dans la direction de propagation *ie*  $v_{\parallel} > 0$ . Or, on a une probabilité<sup>17</sup>  $dP \propto e^{-\frac{\beta m v_{\parallel}^2}{2}} dv_{\parallel}$ ,  $\beta = 1/k_B T$ , de trouver un atome ayant une vitesse  $v_{\parallel}$  dans le four. La distribution des vitesses des atomes à la sortie du four est donc donnée, après normalisation, par

$$f(v_{\parallel}) = \beta m v_{\parallel} \exp\left\{-\beta m v_{\parallel}^2/2\right\} \int_0^{+\infty} f(v) dv = 1 \quad (3.56)$$

On en déduit  $\langle v_{\parallel} \rangle = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2m}}$ . Ainsi à la sortie de l'aimant, les atomes d'argent ayant un moment magnétique  $\mu_z$  le long de  $O_z$  vont se retrouver en  $z(L) = \frac{\mu_z L^2}{2m \langle v_{\parallel} \rangle^2} \frac{\partial B_z}{\partial z}$ . Notons que du à la dispersion des vitesses (transverses mais aussi longitudinales), chaque moment magnétique  $\mu_z$  sera en fait représenté sur l'écran par une tache circulaire. Tout le résultat de l'expérience de Stern et Gerlach dépend alors des valeurs que peut prendre  $\mu_z$ .

Due à la très haute température des atomes d'argent qui sortent du four, on s'attendrait classiquement que le moment magnétique de l'Ag ait une distribution isotrope dans tout l'espace. En particulier, la composante  $z$  de  $\vec{\mu}$  aurait une probabilité constante de prendre une valeur comprise entre  $-|\vec{\mu}|$  et  $|\vec{\mu}|$ . Ici  $|\vec{\mu}|$  est la norme du moment magnétique de l'Ag. Ainsi classiquement on s'attend à observer une tache continue d'impacts atomiques comprise entre  $\pm \frac{|\vec{\mu}| L^2}{2m \langle v_{\parallel} \rangle^2} \frac{\partial B_z}{\partial z}$ .

Or Stern et Gerlach n'ont observé que deux taches symétriques par rapport à  $z = 0$ . Il en découle que le moment magnétique de l'Ag ne prend que deux valeurs discrètes le long de "l'axe de quantification", *ie* selon l'axe le long duquel on fait la mesure de  $\mu_z$ ! Les expériences effectuées sur d'autres atomes ont conduit aux mêmes conclusions : on observait une série de plusieurs taches équidistantes sur l'écran, mais jamais un continuum d'impacts.

Le fait que certaines observables de la MQ ne peuvent prendre que des valeurs discrètes est une très forte déviation par rapport au comportement classique.

En fait, en répétant plusieurs expériences de Stern et Gerlach à la suite, on peut arriver à des conclusions encore plus étonnantes. L'expérience de Stern et Gerlach peut servir à préparer les atomes dans l'état  $+\mu_z$ , si l'on ne récupère à la sortie que les atomes situés dans la tache  $z(L) > 0$ . Par exemple il suffit de placer un cache dans toute la région  $z < 0$ .

On considère donc deux expériences de pensée : On fait passer le faisceau dans une cavité avec  $\vec{B}$  le long de  $\vec{z}$  puis dans une cavité avec  $\vec{B}$  selon de  $-\vec{z}$  puis selon  $\vec{x}$ . Clairement on n'observe rien à la sortie de ce dispositif. En effet, les atomes sortis à  $z(L) > 0$  du premier dispositif, sortent à  $z(L) < 0$  du deuxième et sont donc arrêtés par le cache. C'est bien ce à quoi on s'attend. En d'autres termes, si l'on refait la même expérience deux fois à la suite on retombe sur le même résultat.

Par contre si l'on interverti les étapes 2 et 3 on observe une tache... Clairement l'ordre où l'on effectue les mesures sur des quantités, a priori décorrélés, a une importance. C'est donc un effet non classique. Du point de vue de la mécanique quantique les composantes de  $\vec{\mu}$  selon  $z$  et  $x$  ne sont pas indépendantes!!! La mesure de l'une induit un changement de l'état de l'autre.

---

17. On est en mécanique quantique pourquoi n'utilisons nous pas la statistique de Fermi ou de Bose pour la distribution de Boltzmann?



### 3.2 Un bref interlude mathématique

Toutes les informations sur l'état d'un système physique sont contenues dans un ket  $|\Psi\rangle$ . Ce ket est vecteur d'un certain espace de Hilbert approprié.

Un espace de Hilbert est constitué de vecteurs sur lesquels on peut faire agir des opérateurs (c'est une autre façon d'appeler les applications linéaires qui sont continues). Un espace de Hilbert est équipé d'un produit scalaire. C'est une opération qui permet d'associer un nombre  $\langle\Phi|\Psi\rangle$  à deux kets  $|\Psi\rangle$  et  $|\Phi\rangle$ . C'est une quantité fondamentale pour la physique qui, *in fine* doit être capable de prédire des nombres. Ce sont ces nombres qui seront ensuite mesurés expérimentalement. Il semble pertinent de s'attarder un bref instant sur les propriétés du symbole  $\langle\Phi|\Psi\rangle$ . C'est le produit scalaire entre les vecteurs  $|\Phi\rangle$  et  $|\Psi\rangle$ . On peut aussi le voir comme le crochet de dualité (évaluation d'une forme linéaire sur un vecteur) entre la forme linéaire  $\langle\Phi|$ , appelée bra par les physiciens, et le vecteur  $|\Psi\rangle$ , qu'on appelle ket. Ce produit scalaire est une forme sesquilinéaire définie positive :

$$\langle\Phi|\Psi\rangle = \langle\Psi|\Phi\rangle^* \quad (3.57)$$

$$\langle\Phi|a\Psi_1 + b\Psi_2\rangle = a\langle\Phi|\Psi_1\rangle + b\langle\Phi|\Psi_2\rangle \quad (3.58)$$

mais,

$$\langle a\Phi_1 + b\Phi_2|\Psi\rangle = a^*\langle\Phi_1|\Psi\rangle + b^*\langle\Phi_2|\Psi\rangle, \quad (3.59)$$

où \* désigne la conjugaison complexe.

En général, on se restreint aux opérateurs hermitiens et diagonalisables<sup>18</sup>. On dit que  $|\Psi\rangle$  est un vecteur propre associé à la valeur propre  $\lambda$  d'un opérateur A si

$$A|\Psi\rangle = \lambda|\Psi\rangle \quad (3.60)$$

En général, on convient de labeller les kets propres d'un opérateur par la valeur propre qui leur correspond. Ainsi, si  $a_n$  sont les valeurs propres de A, leurs ket propres correspondants seront notés  $|a_n\rangle$ .

**Exemple 3.1** Si un opérateur est représenté par la matrice

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad \lambda_i \neq \lambda_j \quad i \neq j \quad (3.61)$$

alors ses vecteurs propres sont

$$|\lambda_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\lambda_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\lambda_3\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.62)$$

Si un opérateur possède un spectre dégénéré (cas où au moins deux vecteurs non-parallèles correspondent à la même valeur propre), alors la notation  $|a_n\rangle$  peut prêter à confusion. Afin d'éviter une ambiguïté, on labelle les kets par les valeurs propres d'autres opérateurs. Cependant, pour que la notation soit consistante, les opérateurs doivent tous commuter entre eux. En effet, si A et B sont diagonalisables et  $[A, B] = 0$  alors ils possèdent une base propre commune. On peut la labeller par  $|a_n, b_n\rangle$ . Une fois que toute ambiguïté sur l'identification de l'état est levée (*ie* on a caractérisé les vecteurs de la base

<sup>18</sup>. Le premier n'implique pas le second en dimension infinie!

par suffisamment de valeurs propres d'opérateurs qui commutent) on dit qu'on a construit un ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC).

Une fois un ECOC convenable construit,  $|\Psi\rangle$  peut être représenté par la donnée de ses composantes dans cette base. On choisit souvent une base adaptée à un opérateur donné, par exemple l'opérateur  $\vec{R}$  de position. Les vecteurs de la base vont être ceux sur lesquels  $\vec{R}$  est diagonal, ie  $\vec{R}|\vec{r}\rangle = \vec{r}|\vec{r}\rangle$ . La notation "labeller un vecteur de la base par la valeur propre qui lui correspondante" est donc extrêmement pratique! En effet, il n'y a aucun problème pour agir sur le vecteur avec l'opérateur en question .

Ainsi, dans la base propre<sup>19</sup>  $|\vec{r}\rangle$  de l'opérateur position  $\vec{R}$ , un ket  $|\Psi\rangle$  s'écrit :

$$|\Psi\rangle = \sum \langle \vec{r}' | \Psi \rangle |\vec{r}'\rangle \equiv \int d^3r \langle \vec{r}' | \Psi \rangle |\vec{r}'\rangle . \quad (3.63)$$

Ici, la sommation sur tous les vecteurs de la base est écrite sous forme d'une intégrale. C'est naturel dans la mesure où le spectre de  $\vec{R}$  (et donc la base propre) est continue. Dans ce cas, on convient de normaliser les vecteurs de la base avec des fonctions de Dirac  $\langle \vec{r}' | \vec{s} \rangle = \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{s})$ .

Remarquons aussi que les coefficients  $\langle \vec{r}' | \Psi \rangle$  de la décomposition de  $|\Psi\rangle$  dans la base  $|\vec{r}'\rangle$  correspondent à la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r})$  étudiée au chapitre précédent!

**exercice 3.1** *Le lecteur désireux de s'érudir cherchera à exprimer les coordonnées de  $|\Psi\rangle$  dans la base  $|\vec{p}\rangle$ . En particulier, il reliera ces coordonnées à celle de la base  $|\vec{r}\rangle$ . Il faudra déterminer  $\langle \vec{r}' | \vec{p} \rangle$ . On admet pour cela que  $\langle \vec{r}' | \vec{P} | \vec{s} \rangle = -\frac{\hbar}{i} \nabla_{\vec{s}} \delta(\vec{s} - \vec{r}')$ .*

**Solution :** On peut justifier heuristiquement la formule pour l'opérateur  $\vec{P}$  en base  $\vec{r}$  comme suit :

$$\langle \vec{r}' | \vec{P} | \Psi \rangle = \int_{\mathbb{R}} d^3s \langle \vec{s} | \Psi \rangle \langle \vec{r}' | \vec{P} | \vec{s} \rangle = \frac{\hbar}{i} \nabla_{\vec{r}'} [\langle \vec{r}' | \Psi \rangle] \quad (3.64)$$

On utilise l'équation aux valeurs propres de  $\vec{P}$  pour caractériser  $\langle \vec{p}' | \vec{r} \rangle$

$$\vec{p}' \langle \vec{s} | \vec{p} \rangle = \langle \vec{s} | \vec{P} | \vec{p} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \underbrace{\langle \vec{r}' | \vec{P} | \vec{r} \rangle}_{-\frac{\hbar}{i} \nabla_{\vec{r}} \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{s})} \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \quad (3.65)$$

$$= \frac{\hbar}{i} \nabla_{\vec{s}} [\langle \vec{s} | \vec{p} \rangle] \quad (3.66)$$

Soit  $\langle \vec{r}' | \vec{p} \rangle = C e^{i\frac{\vec{p} \cdot \vec{r}'}{\hbar}}$ . Enfin on déduit la constante C en imposant la normalisation des kets  $\langle \vec{r}'' | \vec{r}' \rangle = \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r}'')$  :

$$\langle \vec{r}'' | \vec{r}' \rangle = \int_{\mathbb{R}} d^3p \langle \vec{r}'' | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \vec{r}' \rangle = |C|^2 \int_{\mathbb{R}} d^3p e^{i\vec{p} \cdot (\vec{r}' - \vec{r}'')/\hbar} = |C|^2 (2\pi\hbar)^3 \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r}'') . \quad (3.67)$$

On a donc,

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \Psi(\vec{r}) |\vec{r}\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \Psi(\vec{r}) |\vec{p}\rangle \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \Phi(\vec{p}) |\vec{p}\rangle \end{aligned} \quad (3.68)$$

19. on appréciera ici la façon très pratique d'indexer les vecteurs de la base par la valeur propre que prend un opérateur quand il agit dessus. Ainsi,  $|\vec{r}\rangle$  est le vecteur propre de  $\vec{R}$  correspondant à la valeur propre  $\vec{r}$ .

avec

$$\Phi(\vec{p}) = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} e^{-i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}} . \quad \square \quad (3.69)$$

### 3.3 Le processus de mesure

La physique est une science expérimentale. Le but d'un modèle théorique est de prévoir les différents résultats de mesure. On aimerait comprendre comment, dans le cadre de la mécanique quantique, le ket  $|\Psi\rangle$  code les résultats possibles des mesures sur un système physique.

A priori on peut mesurer différentes grandeurs : l'impulsion d'une particule  $\vec{P}$ , sa position  $\vec{R}$ , son énergie  $H$  etc. En terme d'espace de Hilbert les quantités mesurables sont appelées observables. Elles sont représentées au moyen d'opérateurs linéaires agissant sur cet espace. Ces opérateurs sont supposés hermitiens et diagonalisables. Ainsi, un opérateur  $A$  va être entièrement caractérisé par la donnée de sa base propre et de ses valeurs propres  $\{a_n, |a_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$ .

Il est donc naturel de postuler que les seuls résultats de mesure d'une observable associée à un opérateur  $A$ , vont être les valeurs propres de  $A$ .

Si un système est dans l'état  $|\Psi\rangle$ , alors après mesure de l'observable  $A$  on peut obtenir une de ses valeurs propres  $a_n$  avec une probabilité

$$\mathcal{P}(a_n) = \frac{|\langle a_n | \Psi \rangle|^2}{\langle a_n | a_n \rangle \langle \Psi | \Psi \rangle} . \quad (3.70)$$

Donc, cas particulier  $\mathcal{P}(a_n)=1$ - exclu, on *ne peut* prédire le résultat d'une mesure *avec certitude*, mais seulement une distribution statistique de résultats. En d'autres termes, si on mesure l'observable  $A$ , on obtient  $a_n$  avec une probabilité  $\mathcal{P}(a_n)$ . Si on effectue la même mesure de  $A$  sur un système *identique* au précédent, on *peut* obtenir un autre résultat (autre valeur propre de  $A$ ). Ainsi, le caractère statistique des résultats de mesure ne vient pas d'une description imprécise de l'infiniment petit mais de la *nature* même des choses. On trouve ici un comportement fondamentalement *non-classique*. Il n'y a cependant rien d'étonnant, la mécanique quantique ne fait qu'illustrer l'évidence suivante : on ne peut rien dire sur un système physique avant de faire une mesure ! Ce qu'on peut prédire au mieux est une distribution statistique de résultats possibles. Il n'existe donc pas un absolu dans le sens de la mécanique classique, c'est à dire qu'une particule ne peut se trouver dans un état qui pourrait être indépendant de ce qui se passe autour.

Une fois la mesure effectuée, le système est avec certitude dans l'état  $|a_n\rangle$ . Il va donc être décrit par le ket  $|a_n\rangle$ , et pas par le ket  $|\Psi\rangle$ . Le processus de mesure a donc modifié l'état du système. C'est ce qu'on appelle la réduction du paquet d'onde.

On remarquera que cette hypothèse permet de retrouver la propriété physique bien attendue : si, tout de suite après la mesure de  $A$  avec résultat  $a_n$ , l'on répète la mesure de  $A$ , alors on retrouve avec certitude la valeur  $a_n$ . En effet  $\mathcal{P}(a_n) = \langle a_n | a_n \rangle = 1$  et le produit scalaire de  $|a_n\rangle$  avec les autres états propres de  $A$  est nul :  $\mathcal{P}(a_k \neq a_n) = 0$  !

Par contre la mesure d'une observable  $A$  puis d'une observable  $B$  n'est pas toujours compatible : on mesure  $A$  avec un résultat  $a_n$  ; puis on mesure  $B$  et on trouve  $b_k$ . Alors, si tout de suite après la mesure de  $B$  on mesure  $A$  encore une fois, on n'est pas garanti de trouver  $a_n$  ! Cela dépend si les observables  $A$  et  $B$  sont compatibles où, en d'autres termes, si  $A$  et  $B$  commutent ou pas.

Si  $[A, B] = 0$  alors  $A$  et  $B$  ont une base propre commune qu'on choisi d'indexer  $|a_n, b_k\rangle$ . Si l'on a obtenu  $a_n$  après mesure de  $A$ , les seuls résultats possibles pour la mesure de  $B$  seront les  $b_k$  tels que  $\langle b_k | a_n \rangle \neq 0$ . Et de tels  $|b_k\rangle$  vérifient, en raison de la commutativité de  $A$  et  $B$ ,  $A|b_k\rangle = a_n|b_k\rangle$ . Donc

après mesure de B, on ne pourra qu'obtenir  $a_n$  lorsqu'on va mesurer l'observable A. Ce-ci est à rapprocher des mesures en mécanique classique où le processus décrit ci-dessus a toujours lieu.

Par contre, si  $[A, B] \neq 0$ , alors si l'on part d'un état propre  $|a_n\rangle$  de A et que l'on mesure B avec comme résultat  $b_k$ , comme

$$|b_k\rangle = \sum_m \langle a_m | b_k \rangle |a_m\rangle \quad (3.71)$$

et que la non commutativité de A et B signifie que  $\exists m, m' : a_m \neq a_{m'}$  et  $\langle a_m | b_k \rangle \neq 0$  et  $\langle a_{m'} | b_k \rangle \neq 0$ , on a différents résultats de mesures possible pour l'observable A!

**Exemple 3.2** *Considérons par exemple un faisceau d'électrons focalisé selon Oz. Ainsi, on a  $p_z \simeq 0$ . Le faisceau<sup>20</sup> va donc être décrit par le ket  $|p_z \simeq 0\rangle$ . On fait passer le faisceau par un trou de très faible extension selon Oz, et centré en z. Ainsi, tout juste à la sorti du trou un électron sera dans l'état  $|z \simeq 0\rangle$ . Si l'on mesure ensuite l'impulsion de cet électron on pourra trouver à peu près n'importe quoi :*

$$\langle p_z | z \simeq 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_z z/\hbar} \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad (3.72)$$

C'est d'ailleurs bien ce à quoi on s'attend : C'est le phénomène de diffraction.

**Exemple 3.3** *On peut aussi citer la mesure de la polarisation de la lumière, ie la mesure de la projection sur un axe donné du spin -moment cinétique- du photon. On envoie une lumière se propageant le long de Oz sur un polariseur. Si le polariseur est orienté selon Ox alors, à la sortie, on récupère une polarisation rectiligne le long de Ox. Si on place ensuite un deuxième polariseur orienté selon Oxy, on trouve que le photon sortant a autant de chance d'être polarisé selon Ox que Oy ! Or, on avait enlevé précédemment tous les photons polarisés selon Ox. La mesure de la polarisation selon Oxy a détruit l'état purement Ox dans lequel on a préparé notre système. Pour conclure, les polarisations de la lumière selon Ox et Oy ne commutent pas<sup>21</sup>.*

**exercice 3.2** *On mesure un observable A sur un système constitué d'un très grand nombre N de particules toutes dans le même état  $|\Psi\rangle$ . Que mesure t'on pour A ?*

### Solution

*La valeur propre  $a_n$  de A, est tiré pour chaque particule avec probabilité*

$$\mathcal{P}(a_n) = \frac{|\langle a_n | \Psi \rangle|^2}{\langle a_n | a_n \rangle \langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (3.73)$$

*Puisqu'on tire  $N \gg 1$  fois la variable aléatoire A régie par la loi  $\mathcal{P}(a_n)$ . On a donc*

$$mes(A) \simeq \sum_n a_n \mathcal{P}(a_n) \equiv \langle A \rangle \quad (3.74)$$

*Nous insistons aussi que l'égalité est atteinte dans la première équation à la limite  $N \rightarrow +\infty$ .*

20. Nous rappelons que ce dernier fait signifie que le paquet d'onde sera très bien focalisé en impulsion selon Oz.

21. En fait ce sont les opérateurs de spin  $S_x$  et  $S_y$  qui ne commutent pas.

### 3.4 Les relations de Heisenberg

Lorsque l'on obtient des résultats de mesure qui sont étonnant du point de vue classique c'est qu'on ne mesure pas des observables compatibles (*cf* expérience de Stern et Gerlach). En d'autres termes, la mesure de la deuxième observable détruit l'état dans lequel le système a été préparé après la mesure d'une première observable.

C'est une conséquence de la non-commutativité des observables incompatibles. On ne peut mesurer de telles observables avec une précision infinie pour chacune.

Soit A et B deux observables de moyenne nulle, quitte à considérer  $A - \langle A \rangle$  et  $B - \langle B \rangle$ . Alors, par l'inégalité de Cauchy-Schwartz,  $\forall$  ket  $|\Psi\rangle$  :

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 = \langle \Psi | A^2 | \Psi \rangle \langle \Psi | B^2 | \Psi \rangle \geq | \langle \Psi | AB | \Psi \rangle |^2. \quad (3.75)$$

On sépare  $AB$  en sa partie hërmitique<sup>22</sup>  $\{A, B\}/2$  -qui est donc un opérateur à valeurs réelles- et antihermitique  $[A, B]$ -qui est un opérateur à valeurs imaginaires pures- on a

$$4 | \langle \Psi | AB | \Psi \rangle |^2 = | \langle \Psi | \{A, B\} | \Psi \rangle |^2 + | \langle \Psi | [A, B] | \Psi \rangle |^2 \geq | \langle \Psi | [A, B] | \Psi \rangle |^2 \quad (3.76)$$

Où nous avons utilisés  $|z|^2 = |\Re z|^2 + |\Im z|^2$  et décomposé chaque terme en somme des valeurs propres. Au final,

$$(\Delta A) (\Delta B) \geq \frac{| \langle \Psi | [A, B] | \Psi \rangle |}{2} \quad (3.77)$$

**exercice 3.3** *Qu'obtient-on pour  $\Delta p \Delta x$  ?*

### 3.5 Loi d'évolution

La mécanique quantique va prédire l'évolution du ket  $|\Psi\rangle$  décrivant le système entre deux mesures.  $|\Psi\rangle$  obéit à une équation différentielle du premier ordre :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle = H |\Psi\rangle \quad \text{avec} \quad H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(\vec{R}) \quad (3.78)$$

**exercice 3.4** *On écrira l'équation de Schrödinger en base  $\vec{r}$  et en base  $\vec{p}$ .*

Si l'on se donne un système quantique dans un état initial donné  $|\Psi\rangle$ , on obtient son évolution dans le temps de la manière suivante. On commence par résoudre le problème aux valeurs propres de H. Ceci revient à chercher les états stationnaires  $|E_n(t)\rangle = e^{-iE_n t/\hbar} |E_n\rangle$  avec  $H|E_n\rangle = E_n |E_n\rangle$ .

On décompose ensuite  $|\Psi\rangle$  sur la base des  $|E_n\rangle$

$$|\Psi\rangle = \sum_n \langle E_n | \Psi \rangle |E_n\rangle \quad (3.79)$$

Enfin, on utilise la linéarité de l'équation de Schrödinger pour obtenir l'évolution temporelle de  $|\Psi\rangle$ . Cela est naturel puisqu'on connaît l'évolution temporelle de chaque ket individuel  $|E_n\rangle$ . Ainsi,

$$|\Psi\rangle = \sum_n \langle E_n | \Psi \rangle e^{-iE_n t/\hbar} |E_n\rangle \quad (3.80)$$

**exercice 3.5** *A titre d'exercice on traitera le cas où  $H = J \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$  et  $|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ . Quelle sera la probabilité de trouver le système à l'instant t dans l'état initial  $|\Psi\rangle$  ?*

<sup>22.</sup> on a  $\{A, B\} = AB + BA$  et  $[A, B] = AB - BA$

### 3.6 Limite classique de la mécanique quantique

Il est important de vérifier que la théorie quantique contient la mécanique classique comme cas limite. En particulier, la mécanique quantique doit permettre de retrouver les équations de Newton.

On a vu qu'une particule quantique n'est plus localisée en un point de l'espace. Elle possède une position moyenne<sup>23</sup>  $\vec{r}_{cl} \equiv \langle \vec{r} \rangle = \langle \Psi | \vec{R} | \Psi \rangle$  qu'on serait tenté d'identifier avec sa position au sens classique, mais celle-ci n'a de sens qu'à  $|\delta \vec{r}| \simeq \Delta r$  près. On peut faire la même remarque concernant l'impulsion, c'est-à-dire être tenté d'identifier  $p_{cl} \equiv \langle \vec{P} \rangle$  comme impulsion classique. Qualitativement, on devrait donc retrouver la mécanique classique si l'on fait tendre  $\Delta p$  et  $\Delta r$  simultanément vers zéro. Ce-ci contredit bien évidemment les inégalités de Heisenberg. Cependant, il suffit que les échelles où l'on regarde les quantités considérées soit grandes devant  $\Delta p$  ou  $\Delta r$  pour que l'on puisse prendre cette limite sans ce soucier de violer les inégalités de Heisenberg. Il faut choisir des dimensions petites à l'échelle classique mais telles qu'on soit encore loin de la limite quantique  $\delta r \delta p \simeq \hbar$ .

En guise de simplicité on se restreint à la dimension 1. On va tenter de déterminer les équations du mouvement satisfaites par  $x_{cl} = \langle X \rangle$  et  $p_{cl} = \langle P \rangle$ .

$$\frac{d}{dt} x_{cl} = \frac{d}{dt} \langle \Psi | X | \Psi \rangle = \frac{\langle \Psi | [X, H] | \Psi \rangle}{i\hbar} \quad (3.81)$$

$$= \frac{\langle \Psi | [X, P^2] | \Psi \rangle}{i\hbar 2m} = \frac{\langle p \rangle}{m} = \frac{p_{cl}}{m} = v_{cl} \quad (3.82)$$

Où l'on a utilisé l'équation de Schrödinger ainsi que  $[X, P^2] = 2i\hbar P$ . De même, en utilisant la généralisation<sup>24</sup> de cette identité

$$[V(X), P] = i\hbar \frac{d}{dX} V(X) \equiv i\hbar (V')(X) \quad (3.83)$$

on obtient

$$\frac{d}{dt} p_{cl} = \frac{\langle \Psi | [P, V(X)] | \Psi \rangle}{i\hbar} \quad (3.84)$$

$$= -\frac{\langle \Psi | V'(X) | \Psi \rangle}{i\hbar} = -\langle V'(X) \rangle \quad (3.85)$$

En général<sup>25</sup> on n'as pas  $\langle V'(X) \rangle = V'(\langle X \rangle)$ . Cependant si  $\Delta r \simeq 0$ , on peut développer "la force"  $V'(x)$  autour de  $x_{cl}$  et négliger les termes d'ordres supérieurs.

$$V'(X) = V'(X - x_{cl} + x_{cl}) = V'(x_{cl}) + V''(x_{cl})(X - x_{cl}) + \frac{1}{2}V^{(3)}(x_{cl})(X - x_{cl})^2 + \dots \quad (3.86)$$

Et en prenant la moyenne,

$$\langle V'(X) \rangle \simeq V'(x_{cl}) + 0 + \underbrace{\frac{1}{2}V^{(3)}(x_{cl})(\Delta x)^2}_{\ll \langle V'(x_{cl}) \rangle} + \dots \quad (3.87)$$

pourvu que le potentiel varie suffisamment lentement sur l'extension spatiale de la particule. On conclut donc que la mécanique quantique est nécessaire pour décrire des mouvements où le potentiel varie rapidement à l'échelle de l'extension spatiale typique de la particule.

23. nous rappelons ici que les kets sont choisis normalisés

24. La prouver par un Développement en série entière de  $V(X)$ . On prouvera d'abord  $[X, P^n] = -ni\hbar X^{n-1}$ . A ces fin on utilisera, après l'avoir démontré,  $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$ .

25. le cas du potentiel harmonique est une exception

## 4 Moment cinétique et Spin

Le moment cinétique est une observable fort importante en mécanique quantique. En effet, les spectres atomiques dépendent de la valeur de cette observable. Ce-ci est à mettre en parallèle avec le mouvement classique d'une particule dans un champ de force attractif en  $1/r^2$ . Les orbites elliptiques sont classifiées par la valeur du moment cinétique. De même en mécanique quantique les "niveaux" d'énergie disponibles pour les électrons sont classifiés, entre autres, par les valeurs propres du moment cinétique. De plus, tout comme dans la théorie classique, le moment cinétique est souvent une constante du mouvement (ce qui se traduit par  $[H, \vec{L}] = 0$  dans le cadre de la mécanique quantique.)

Le moment cinétique est un opérateur défini par quantification directe de son analogue classique  $\vec{L} = \vec{R} \wedge \vec{P}$ . Le lecteur se convaincra sans peine que l'ordre d'apparition des opérateurs dans ce cas est sans importance. Les composantes de  $\vec{L}$  satisfont aux relations de commutations

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z \quad + \text{permutations circulaires de } x, y \text{ et } z. \quad (4.88)$$

Le lecteur est invité à redériver les relations à partir des relations de commutation pour  $\vec{R}$  et  $\vec{P}$  ainsi que de la définition du moment cinétique ci-dessus.

On montre que  $L^2$  est un opérateur différentiel dont l'expression en coordonnées sphériques s'écrit :

$$L^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \quad (4.89)$$

Par définition, les fonctions propres de  $L^2$  vérifient l'équation

$$L^2 f = \hbar^2 k f_k. \quad (4.90)$$

Après changement de variable  $t = \cos \theta$ , cette équation se réduit à l'équation de Legendre. La condition de normalisation et d'orthogonalité pour les  $f_k$  impose alors que  $k = \ell(\ell + 1)$   $\ell \in \mathbb{N}$ . Les fonctions propres de  $L^2$  sont les polynômes de Legendre qui sont un cas particulier de fonctions hypergéométriques. On montre que  $[L^2, L_z] = 0$  et donc  $L^2$  et  $L_z$  admettent une base propre commune de fonctions propres. Ce sont les fameuses  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ .

$$\begin{aligned} L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) &= \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad l \geq 0 \\ L_z Y_l^m(\theta, \varphi) &= \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi) \quad m \in \{-l, -l+1, \dots, l\} \end{aligned} \quad (4.91)$$

En étudiant les représentations irréductibles de l'algèbre définie par (4.88), on voit que celles ci peuvent contenir un moment cinétique  $\vec{S}$  tel qu'il admette des valeurs propres  $s$  demi-entières (au lieu de  $s$  entier comme pour le cas du moment cinétique orbital  $\vec{L}$ ). Il est remarquable que ce type de moment cinétique existe en physique. On l'appelle le spin ou moment cinétique intrinsèque. Chaque particule élémentaire possède un spin. Par exemple, un électron est une particule de spin  $1/2$ .

### 4.1 Le spin 1/2

Les opérateurs de spin  $1/2$  sont représentés par les trois matrices de Pauli

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \text{ avec } \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.92)$$

On vérifie que  $S^2 = 3/4\hbar^2$  est une matrice constante et on labelle les vecteurs propres de  $S_z$  par  $|\pm\rangle$ , ie

$$S_z|+\rangle = +\frac{\hbar}{2}|+\rangle \quad S_z|-\rangle = -\frac{\hbar}{2}|-\rangle \quad , S^2|\pm\rangle = \frac{3\hbar^2}{4}|\pm\rangle \quad (4.93)$$

La fonction d'onde d'une particule de spin  $s$  s'écrit comme une combinaison linéaire de produits d'une fonction d'onde d'espace par une fonction d'onde de spin. Pour une particule de spin 1/2 on a

$$|\Psi\rangle = \psi_+(\vec{r}, t)|+\rangle + \psi_-(\vec{r}, t)|-\rangle \quad (4.94)$$

On peut maintenant faire une modélisation quantique de la précession de Larmor. En effet la description classique n'était pas satisfaisante puisque l'atome d'argent a un spin 1/2 qu'on note  $\vec{S}$ . Cependant, il n'as pas de moment cinétique orbital. L'argument du couple magnétique pour expliquer le mouvement de précession de s'applique donc pas! Cependant on peut exhiber une description quantique satisfaisante qui rend compte du mouvement de précession. On se limite aux variables de spin. Classiquement, un moment magnétique  $\vec{\mu}$  plongé dans un champ magnétique  $\vec{B}$  est soumis au potentiel  $V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ . Or on a déjà donné une justification heuristique du fait que si l'atome possède un électron de moment cinétique  $\vec{L}$ , alors son moment magnétique s'écrit  $\vec{\mu} = -\mu_B \vec{L}/\hbar$ , où  $\mu_B = e\hbar/2m$  est le magnéton de Bohr. Cela reste vrai pour une particule de spin non-nul quelconque. En effet, elle possède aussi un moment magnétique induit par le spin. Celui ci s'exprime par  $\vec{\mu} = g\mu_B \vec{S}/\hbar$  où  $g$  est le facteur de Landé. Ce facteur depend fortement de la particule considérée : une particule élémentaire de spin 1/2 comme l'électron possède un facteur de Landé  $g_e = 2,002$  par contre une particule composite comme le proton a un facteur de Landé égal à  $g_p = 5,586$ . La nature de cette proportionnalité entre moment magnétique et spin devient apparente uniquement dans la formulation relativiste de la mécanique quantique. En effet, il découle directement de l'équation de Dirac qu'un électron, en plus de son moment magnétique orbital, possède un moment magnétique de spin  $\vec{\mu}_S = 2\mu_B \vec{S}/\hbar$ . On s'attend donc à avoir  $g_e = 2$  exactement. La légère déviation de  $g_e$  de 2 fut très difficile à expliquer. Cela fut possible uniquement dans le cadre de l'électrodynamique quantique. Cette généralisation de la mécanique quantique fut mise au point par Feynman, Schwinger et Tomonaga et leur a d'ailleurs valu le prix Nobel en 1965!!!

On considère le problème suivant : un spin 1/2 est plongé dans un champ magnétique orienté le long de  $Oz$ . Le Hamiltonien s'écrit

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\frac{g\mu_B B}{2}\sigma_z = -\hbar\omega_0\sigma_z \quad (4.95)$$

Ses états propres sont  $|\pm\rangle$  et  $\mp\hbar\omega_0$  les valeurs propres associées. Un état initial  $|\Psi\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|-\rangle$  évolue dans le temps comme

$$|\Psi(t)\rangle = \alpha e^{i\omega_0 t}|+\rangle + \beta e^{-i\omega_0 t}|-\rangle . \quad (4.96)$$

On peut alors calculer la valeur moyenne de  $\sigma_i$  dans le temps. Cette valeur moyenne est à comprendre au sens d'un nombre infini de mesures effectuées sur des systèmes qui sont tous préparés initialement dans le même état  $|\Psi\rangle$ . Elle représente le résultat statistique de mesure sur le système. RIEN ne garanti qu'une seule mesure sur le système donnerai un résultat analogue! On a donc

$$\langle \sigma_i \rangle (t) = \frac{\langle \Psi(t) | \sigma_i | \Psi(t) \rangle}{\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle} . \quad (4.97)$$

Et, comme on choisi de normaliser  $|\Psi\rangle$  à 1 dès le départ, on a aussi  $|\Psi(t)\rangle$  normalisé à 1  $\forall t$ . Puisque l'opération de transcrire un ket vers un bras est anti-linéaire

$$\langle \Psi(t) | = \alpha^* e^{i\omega_0 t} \langle + | + \beta^* e^{-i\omega_0 t} \langle - | , \quad (4.98)$$



Nous obtenons que  $\langle \sigma^z \rangle$  est indépendant du temps :

$$\langle \sigma_z \rangle (t) = |\alpha|^2 - |\beta|^2 . \quad (4.99)$$

Par contre,

$$\begin{aligned} \langle \sigma_x \rangle (t) &= \langle \Psi (t) | \{ \alpha e^{-i\omega_0 t} | - \rangle + \beta e^{i\omega_0 t} | + \rangle \} \\ &= \{ \alpha^* e^{i\omega_0 t} \langle + | + \beta^* e^{-i\omega_0 t} \langle - | \} \{ \alpha e^{-i\omega_0 t} | + \rangle + \beta e^{i\omega_0 t} | - \rangle \} \\ &= \alpha^* \beta e^{2i\omega_0 t} + \alpha \beta^* e^{-2i\omega_0 t} = 2\Re(\alpha^* \beta e^{2i\omega_0 t}) \\ &= 2 |\alpha \beta| \cos [2\omega_0 t + \arg(\alpha^* \beta)] \end{aligned} \quad (4.100)$$

De même,

$$\begin{aligned} \langle \sigma_y \rangle (t) &= \langle \Psi (t) | \{ i\alpha e^{-i\omega_0 t} | - \rangle - i\beta e^{i\omega_0 t} | + \rangle \} \\ &= \{ \alpha^* e^{i\omega_0 t} \langle + | + \beta^* e^{-i\omega_0 t} \langle - | \} \{ i\alpha e^{-i\omega_0 t} | + \rangle - i\beta e^{i\omega_0 t} | - \rangle \} \\ &= \alpha^* \beta e^{2i\omega_0 t - i\frac{\pi}{2}} + \alpha \beta^* e^{-2i\omega_0 t + i\frac{\pi}{2}} = 2\Re(-i\alpha^* \beta e^{2i\omega_0 t}) \\ &= 2 |\alpha \beta| \sin [2\omega_0 t + \arg(\alpha^* \beta)] \end{aligned} \quad (4.101)$$

## 5 Théorie des perturbations en mécanique quantique

Il existe très peu de Hamiltoniens que l'on sache diagonaliser exactement. Pour pouvoir décrire leur spectre, il est donc nécessaire de recourir à des moyens approximatifs. Ceux-ci peuvent être, parmi plein d'autres, un développement en puissances d'un petit paramètre ou une méthode variationnelle.

### 5.1 Développement perturbatif

On peut souvent découper le Hamiltonien d'un système en une somme de deux termes :

$$H = H_0 + \widetilde{W} \quad \text{avec} \quad |\widetilde{W}| \ll |H_0| \quad (5.102)$$

$H_0$  est un Hamiltonien qu'on sait diagonaliser et  $\widetilde{W}$  constitue une perturbation par rapport à  $H_0$ . Il faut comprendre  $|\widetilde{W}| \ll |H_0|$  au sens

$$\forall |\Psi\rangle, \quad |\langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle| \gg |\langle \Psi | \widetilde{W} | \Psi \rangle| \quad (5.103)$$

Le développement perturbatif permet de traiter :

- le couplage spin-orbite dans l'atome d'hydrogène ainsi que les premières corrections relativistes à l'énergie cinétique.
- L'effet Stark : déplacement des niveaux énergétiques du à l'application d'un champ électrique à l'atome.
- Et plein d'autres !

**exercice 5.1** *Trouver dans les bouquins d'autres exemples d'utilisation de la méthode du développement perturbatif.*

Supposons donc que l'on connaisse les niveaux d'énergie  $E_n$  de  $H_0$  ainsi que les fonctions propres  $|\Psi_n\rangle$  associées. Dans la suite, par souci de clarté, on supposera les niveaux énergétiques de  $H_0$  non dégénérés.

En général, on renormalise  $\widetilde{W}$  en  $\epsilon W$  avec, cette fois-ci,  $W \simeq H_0$ . On cherche alors les niveaux d'énergie et les vecteurs propres de  $H$  sous forme de leurs développement en série de puissances de  $\epsilon$  :

$$|\Psi\rangle = |\Psi_n\rangle + \epsilon|\Psi_n^{(1)}\rangle + \epsilon^2|\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (5.104)$$

$$E = E_n + \epsilon E_n^{(1)} + \epsilon^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (5.105)$$

On impose que  $\langle \Psi_n | \Psi_n^{(k)} \rangle = 0, \forall k \geq 1$ . Cette condition revient à absorber toute la partie proportionnelle à  $|\Psi_n\rangle$  dans le terme d'ordre zéro puis à renormaliser le coefficient devant  $|\Psi_n\rangle$  à 1.

Pour calculer les coefficients du développement en série, on injecte les expressions (5.104) et (5.105) dans le problème aux valeurs propres  $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ . En séparant les différents termes du développement en puissances de  $\epsilon$ , on tombe sur le système d'équations :

$$H_0|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \quad (5.106)$$

$$W|\Psi_n\rangle + H_0|\Psi_n^{(1)}\rangle = E_n|\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\Psi_n\rangle \quad (5.107)$$

$$\dots = \dots \quad (5.108)$$

Ce système se résout de proche en proche ; la solution au niveau  $k$  permet d'obtenir celle au niveau suivant. Montrons comment on peut calculer  $E_n^{(1)}$  ainsi que  $|\Psi_n^{(1)}\rangle$ . On prend le produit scalaire de (5.107) avec  $\langle \Psi_n |$ . Les termes en  $E_n$  se simplifient et

$$\langle \Psi_n | W | \Psi_n \rangle = E_n^{(1)} \quad (5.109)$$

puisque les ket  $|\Psi_n\rangle$  sont supposés normalisés. La première correction à l'énergie apparaît comme la valeur moyenne de la perturbation dans l'état initial non-perturbé. On calcule ensuite  $|\Psi_n^{(1)}\rangle$  par son développement sur la base des  $|\Psi_k\rangle$ . On prend donc le produit scalaire de (5.107) avec  $\langle \Psi_k |$  pour obtenir :

$$(E_n - E_k) \langle \Psi_k | \Psi_n^{(1)} \rangle = \langle \Psi_k | W | \Psi_n \rangle \quad (5.110)$$

Au final, on a les résultats suivant au premier ordre :

$$\begin{cases} E_n^{(1)} &= \langle \Psi_n | W | \Psi_n \rangle \\ |\Psi_n^{(1)}\rangle &= \sum_{k \neq n} |\Psi_k\rangle \frac{\langle \Psi_k | W | \Psi_n \rangle}{E_n - E_k} \end{cases} \quad (5.111)$$

**exercice 5.2** Calculer la correction d'ordre 2 à l'énergie.

**exercice 5.3** On plonge l'atome d'hydrogène dans un champ électrique uniforme  $\vec{E}$ . Écrire l'hamiltonien de ce problème. Vérifier que le couplage dipolaire est négligeable devant l'énergie coulombienne. Calculer les corrections à l'ordre 1 au déplacement du fondamental ainsi qu' au premier état excité. On donne la fonction d'onde du fondamental de l'atome d'hydrogène,

$$\psi_{10}(r) = \frac{2a^{-3/2}}{\sqrt{4\pi}} e^{-\frac{r}{a}} \quad a : \text{rayon de Bohr} \simeq 54pm. \quad (5.112)$$

ainsi que celles du premier état excité :

$$\begin{aligned} \psi_{20}(r) &= \frac{a^{-3/2}}{\sqrt{8\pi}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} \\ \psi_{21}(\vec{r}) &= \frac{r}{2a^{5/2}} e^{-\frac{r}{2a}} Y_m^1(\theta, \varphi) . \end{aligned}$$

On rappelle que

$$Y_0^1(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad Y_{\pm 1}^1(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (5.113)$$

Insistons sur le point délicat suivant. Il est justifié d'appliquer ce qui précède à l'effet Stark car le couplage Stark est diagonal dans la base du spin. On peut donc complètement oublier les effets du spin électronique dans cette description.

**exercice 5.4** L'atome d'Hélium ne peut être résolu exactement en raison du couplage entre les deux électrons. On peut cependant estimer la correction en énergie due à ce couplage. Pour cela, séparer le Hamiltonien en un terme diagonalisable  $H_0$  et un terme perturbatif  $\tilde{W}$ . Calculer la correction en énergie. On utilisera le résultat :

$$\int_0^\pi \frac{\sin \theta}{\sqrt{1+x^2-2x \cos \theta}} = 2 \quad (5.114)$$

On comparera les résultats obtenus à l'expérience :

Atome à 2 électrons	$E_{exp}$ (eV)	
He	-78,6	(5.115)
Li <sup>+</sup>	-197,1	
Be <sup>2+</sup>	-370	

Quand est-ce que la théorie donne les meilleurs résultats ? Pouvait-on s'y attendre ?

## 5.2 Approche variationnelle

Cette approche est adaptée aux cas où l'on ne sait pas écrire le Hamiltonien comme une somme d'un Hamiltonien diagonalisable plus une perturbation. La méthode variationnelle est à rapprocher des techniques utilisées en mécanique hamiltonienne où une trajectoire physique est donnée par un extremum d'une fonctionnelle appelée action. Dans le cas de l'approche variationnelle, on cherche à minimiser la fonctionnelle énergie. Les minimas vont être atteints en les états propres du Hamiltonien. L'approche variationnelle permet de mettre une borne supérieure sur l'énergie du fondamental, ainsi que trouver les fonctions propres approchées du Hamiltonien. Cette méthode est largement répandue en physique moléculaire et atomique. Elle donne lieu à diverses méthodes de champ moyen *cf* atome de Fock-Dirac ou de Hartree.

**Theorem 5.1** La fonctionnelle d'énergie

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (5.116)$$

est stationnaire uniquement si  $|\Psi\rangle$  est un vecteur propre de l'hamiltonien  $H$ .

**Solution** En effet,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle \delta E[\Psi] &= \delta(\langle \Psi | H | \Psi \rangle) - E[\Psi] \delta(\langle \Psi | \Psi \rangle) \\ &= \langle \delta \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H | \delta \Psi \rangle - E[\Psi] (\langle \delta \Psi | \Psi \rangle + \langle \Psi | \delta \Psi \rangle) \\ &= \langle \delta \Psi | (H - E) | \Psi \rangle + \langle \Psi | (H - E) | \delta \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (5.117)$$

Ici  $|\delta\Psi\rangle$  représente la variation infinitésimale du ket  $|\Psi\rangle$ . Si l'on choisit

$$|\delta\Psi\rangle = \epsilon(H - E)|\Psi\rangle \quad \epsilon \in \mathbb{R} \quad , \quad (5.118)$$

on obtient lorsque  $E[\Psi]$  est stationnaire,

$$0 = 2\epsilon\langle\Psi|(H - E)^2|\Psi\rangle \quad (5.119)$$

ie le vecteur  $(H - E)|\Psi\rangle$  est de norme nulle, donc nul.

La fonctionnelle d'énergie vérifie aussi une autre propriété importante :

**Theorem 5.2** Pour tout ket  $|\Psi\rangle$ , on a

$$E[\Psi] \geq E_0 \quad (5.120)$$

Où  $E_0$  est l'énergie du fondamental.

**Solution** Il suffit de développer  $|\Psi\rangle$  sur la base propre<sup>26</sup>  $|E_n\rangle$  de  $H$ .

$$|\Psi\rangle = \sum_{n \geq 0} c_n |E_n\rangle. \quad \sum_{n \geq 0} |c_n|^2 = 1 \quad (5.121)$$

Où l'on a choisi de normaliser  $|\Psi\rangle$  à 1 tout de suite. On a alors,

$$(H - E_0)|\Psi\rangle = \sum_{n \geq 1} \underbrace{(E_n - E_0)}_{\geq 0} |E_n\rangle \geq 0. \quad (5.122)$$

La méthode variationnelle consiste à choisir un sous-espace bien adapté constitué des kets  $|\Phi(a_1, \dots, a_n)\rangle$ , qui dépendent des paramètres libres  $a_1, \dots, a_n$ . On calcule ensuite  $E[\Phi] = E(a_1, \dots, a_n)$  et on minimise cette quantité par rapport aux  $a_i$ . On obtient ainsi une approximation de l'énergie du fondamental ainsi que de la fonction propre. On peut prendre pour  $|\Phi(a_1, \dots, a_n)\rangle$  une famille de polynômes orthogonaux fois des fonctions gaussiennes de différents waists ou encore une famille de fonctions qui dépendent des quelques paramètres libres. Par exemple :

$$\phi_a(x) = \frac{1}{x^2 + a^2} \quad \text{ou encore} \quad \phi_{a,b}(r) = \frac{e^{-\frac{r}{a}}}{r^2 + b^2} \quad (5.123)$$

La méthode variationnelle donne souvent des résultats meilleurs que la théorie des perturbations (cf atomes à deux électrons) mais contrairement à icelle on ne contrôle aucunement l'erreur faite ! Il faut savoir que tout l'art d'une bonne méthode variationnelle consiste dans le choix de la famille  $|\Phi(a_1, \dots, a_n)\rangle$ . Ce choix est souvent intuitif mais inspiré des symétries du Hamiltonien considéré et de son fondamental : invariance par parité, par rotation, nombre de noeuds de la fonction d'onde, ... La méthode variationnelle permet aussi de déterminer les états excités ainsi que leurs énergie dans le cadre de l'approche variationnelle ; cela dépasse cependant le cadre de ce cours.

---

26. on suppose ici le spectre de  $H$  non-dégénéré, l'extension au cas général est triviale. Faites-le !

## 6 Une brève description des atomes

### 6.1 L'atome d'Hydrogène

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène furent calculés en 1927 par Schrödinger. Ce fut le premier grand succès de la mécanique quantique. En effet, on a pu expliquer, grâce à une théorie cohérente, les résultats des mesures de spectroscopie atomique. C'est d'ailleurs la résolution exacte de l'atome d'hydrogène qui a permis de développer des méthodes adaptées à la description quantique des autres atomes multi-électroniques. Elle s'est avérée très concluante puisqu'on a pu enfin expliquer l'empirique classification périodique des éléments ainsi que toutes les propriétés atomiques déjà observées à l'époque -variations d'électronégativité, longueurs d'ondes de l'émission spectrale-. De plus, on a pu prévoir des propriétés encore non mesurées à l'époque.

#### exercice 6.1 Citer des exemples

L'atome d'hydrogène est constitué d'un proton et d'un électron. En toute rigueur, on ne peut considérer le proton comme immobile. La fonction d'onde du système dépend donc des coordonnées de l'électron et du proton. Cependant en mécanique quantique, tout comme en mécanique classique, on peut simplifier le problème. Le mouvement de deux particule en interaction radiale est équivalent au mouvement du centre de masse du système et au mouvement d'une particule fictive de masse réduite  $\mu$  dans le référentiel du centre de masse (CM). Le proton étant nettement plus lourd que l'électron ( $M_p/m_{e^-} \simeq 1837$ ), on négligera cet effet. On assimilera donc la particule fictive à l'électron et on effectuera les calculs en base  $|\vec{r}\rangle$ .

**exercice 6.2** Résoudre classiquement l'atome d'hydrogène avec séparation du mouvement du C.M. et de la particule fictive dans le référentiel du CM. Quelles sont les trajectoires possibles ? Les classifier selon les valeurs possibles de  $L$ .

La fonction d'onde de l'électron satisfait à l'équation de Schrödinger :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{r}\right)\Psi(r) = E\Psi(r) \quad e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (6.124)$$

On rappelle que le Laplacien admet une séparation entre variables angulaires et radiales :

$$\Delta(f) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2}(rf) + \frac{L^2}{r^2\hbar^2}(f) \quad (6.125)$$

$L^2$  représente ici le carré de l'opérateur moment cinétique  $\vec{L} = \vec{R} \wedge \vec{P}$ . C'est un opérateur différentiel qui n'agit que sur les variables angulaires. Les vecteurs propres de  $L^2$  et de  $L_z$ , projection du moment cinétique le long de l'axe  $Oz$ , sont bien connus. Ce sont les fameuses harmoniques sphériques  $Y_m^l(\theta, \phi)$ . En ce qui concerne le cadre de ce cours, il suffira de rappeler que

$$\begin{cases} L^2 Y_m^l(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_m^l(\theta, \phi) & l \in \mathbb{N} \\ L_z Y_m^l(\theta, \phi) = \hbar m Y_m^l(\theta, \phi) & m \in \llbracket -l; l \rrbracket \\ \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} Y_m^l(\theta, \phi) \overline{Y_{m'}^{l'}}(\theta, \phi) = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \end{cases} \quad (6.126)$$

**exercice 6.3** On calculera  $L_z$  en coordonnées sphériques et on déterminera ses fonctions et valeurs propres. On calculera aussi le commutateur  $[L_x, L_y]$ .

On sépare alors les variables angulaires et radiales dans (6.124) :

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{u_r(r)}{r} Y_m^l(\theta, \phi). \quad (6.127)$$

On trouve que  $u_r$  satisfait à l'équation différentielle du second ordre :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + l(l+1) \frac{\hbar^2}{2m r^2} - \frac{e^2}{r} - E \right) u_r = 0 \quad (6.128)$$

C'est une équation formellement équivalente à une équation de Schrödinger 1D dans un potentiel effectif

$$V_{eff}(r) = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2m r^2} - \frac{e^2}{r}. \quad (6.129)$$

$V_{eff}(r)$  est la somme du potentiel coulombien et d'un terme de barrière centrifuge. Ce dernier augmente avec  $l$ . On retrouve que les trajectoires de  $L_{max}$  ont un grand rayon. ( $L = mr^2 d\theta/dt$ )

L'équation (6.128) admet des solutions normalisables uniquement pour des valeurs bien déterminées de l'énergie  $E$ , à savoir

$$E = -\frac{e^4 m}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{E_H}{n^2} \quad n \in \mathbb{N}^* \quad E_H = 13.6\text{eV} \quad (6.130)$$

En calculant la différence entre deux niveaux d'énergie on retrouve les fréquences des raies d'émissions de l'Hydrogène. Notamment les séries de Lyman, Balmer, Paschen qui correspondent respectivement aux transitions vers l'état  $n = 1$ ,  $n = 2$  et  $n = 3$ .

## 6.2 Les niveaux d'énergie de l'atome d'Hydrogène

Les niveaux d'énergie de l'atome d'Hydrogène sont donnés par  $E = -E_H/n^2$ . Mais un niveau d'énergie labellé par le nombre quantique principal  $n$  est dégénéré. En effet, à un même nombre  $n$  correspondent différentes valeurs possible du nombre quantique orbital  $\ell$ , c'est-à-dire  $\ell = 0, \dots, n-1$ . Ici  $\hbar^2 \ell(\ell+1)$  est la valeur propre du carré du moment cinétique orbital  $L^2$ . À chaque valeur de  $\ell$  correspondent  $2\ell+1$  valeurs possibles de la projection  $L_z$  de  $\vec{L}$  sur l'axe de quantification  $Oz$  :  $-\hbar\ell, \hbar(1-\ell), \dots, \hbar(\ell-1), \hbar\ell$ . Enfin, tout niveau possède encore une double dégénérescence du au fait que la projection selon  $Oz$  du spin de l'électron peut prendre deux valeurs possibles  $\pm\hbar/2$ .

## 6.3 Extension à d'autres atomes de la classification périodique

On ne sait pas résoudre l'équation de Schrödinger pour un atome multi-électronique en raison des interactions coulombiennes inter-électroniques. On s'en sort via des méthodes de champ moyen telles l'approximation de Fock-Dirac ou de Hartree.

Retenons que la structure des niveaux d'énergie reste fort semblable à celle de l'hydrogène. Les électrons remplissent des orbitales de plus en plus diffuses et d'énergie de plus en plus élevée. L'énergie d'un niveau dépend du nombre quantique principal  $n$ , mais aussi du moment cinétique  $l$ .

## 6.4 Théorie de Gamov et désintégration $\alpha$

T.D.

## Références

- [1] A.Messiah ; Mécanique quantique.
- [2] J-L. Basdevant, J. Dalbard, E. Joffre ; Mécanique quantique
- [3] R.P. Feynman ; Le cours de physique de Feynmann : Mécanique quantique.