

Notes de cours de Mécanique Quantique

Alberto Verga

10 février 2020

Table des matières

1	Introduction	4
1.1	Physique et dimension	4
1.2	Mécaniques classiques et quantiques	5
1.2.1	Le puits de potentiel	7
1.2.2	La particule libre	9
1.2.3	Principes quantiques	11
1.3	Notes bibliographiques	11
1.4	Compléments et problèmes	12
1.4.1	Exercices de révision	12
1.4.2	Phénomènes quantiques : quantification de l'énergie	13
1.4.3	Exercices	15
1.4.4	Devoir	17
1.4.5	Notions de probabilité	18
2	Les mathématiques des états quantiques	22
2.1	L'espace de Hilbert, états et opérateurs	22
2.2	Valeurs et vecteurs propres, base orthonormée	24
2.3	Application : les opérateurs de spin	26
2.4	Compléments et problèmes	28
2.4.1	Matrices de Pauli	28
2.4.2	Logiciel de calcul symbolique	29
2.4.3	Exercices	31
3	Principes de la mécanique quantique	33
3.1	Postulats	33
3.2	Observables compatibles	34
3.3	Principe de correspondance	35
3.4	Représentations	37
3.5	Symétries	39
3.6	Compléments et problèmes	42
3.6.1	Interférence à un photon	42
3.6.2	Superposition et intrication	44
3.6.3	Exercices	45

4 États liés	49
4.1 L'oscillateur harmonique	49
4.2 Système à deux niveaux, résonance magnétique	53
4.3 Compléments et problèmes	56
5 Moment angulaire	59
5.1 Algèbre du moment angulaire	59
5.2 Harmoniques sphériques	61
5.3 Potentiel central	64
5.4 Compléments et problèmes	67
6 Méthodes d'approximation	69
6.1 Méthode variationnelle	69
6.2 Méthode des perturbations	70
6.3 L'effet d'un champ électrique sur l'atome d'hydrogène	72
6.4 Perturbation dépendante du temps	74
6.5 Compléments et problèmes	75

Chapitre 1

Introduction

1.1 Physique et dimension

En physique le domaine de la mécanique peut être délimité par les phénomènes qui dépendent des grandeurs

- de masse M , avec comme unité de mesure le kilogramme kg,
- de longueur L , unité le mètre m,
- et de temps T , unité la seconde s,

où M, L, T sont les *dimensions* physiques. Par exemple l'énergie E , se mesure en joule (J); ses dimensions sont donc,

$$[E] = ML^2T^{-2}, \quad (1.1)$$

où on note les dimensions de la grandeur physique g par $[g]$. On utilise le [système international](#) d'unités de mesure (SI).

Une loi fondamentale de la physique stipule que *les dimensions des grandeurs physiques sont des monômes des dimensions de base*. Les dimensions de base dépendent de l'expérience, dans le cas de la mécanique on a des monômes de la forme générale :

$$[g] = M^a L^b T^c, \quad (1.2)$$

avec des exposants rationnels $a, b, c \in \mathbb{Q}$. Toute grandeur dont les dimensions s'écrivent comme en (1.2) sont des grandeurs *mécaniques*.

Le choix d'unités de mesure ainsi que celui des dimensions de base, est en partie arbitraire. Par exemple le système international, résulte d'un processus historique complexe dans lequel les enjeux de pouvoir et d'expansion économique ne sont pas absents. Cependant, en physique des contraintes expérimentales s'imposent sous la forme de l'existence des *constantes universelles*, voir la table 1.1. On peut illustrer cette situation par la vitesse de la lumière, qui caractérise l'électromagnétisme. Elle relie les dimensions d'espace et de temps; par conséquent, on peut choisir comme système de dimensions de base M, T, c , dans lequel l'espace se mesure en unités de temps et de la vitesse de la lumière. C'est précisément le cas du SI, puisque la vitesse de la lumière est arbitrairement choisie comme une unité ayant une valeur exacte.

Les phénomènes quantiques sont caractérisés par leur dépendance de la constante de Planck \hbar . Ses dimensions sont celles d'une action, énergie multipliée par temps, $[\hbar] = \text{J s} = ML^2T^{-1}$. On peut donc classer les phénomènes

TABLE 1.1 : Constantes universelles et physiques. Dimensions : masse M , espace L , temps T , charge C , température K

Grandeur, symbole	Dimension	Valeur
Vitesse de la lumière c	LT^{-1}	$2.997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planck \hbar	ML^2T^{-1}	$1.054\,571\,726 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Newton G	$M^{-1}L^3T^{-2}$	$6.673 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$
Boltzmann k_B	$ML^2T^{-2}K^{-1}$	$1.380\,648\,8 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Charge élémentaire e	C	$1.602\,176\,565 \times 10^{-19} \text{ C}$
Structure fine α	$[e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c] = 1$	$1/137.035\,999\,074$
Masse de l'électron m_e	M	$9.109\,382\,91 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Masse du proton m_p	M	$1.672\,621 \times 10^{-27} \text{ kg}$

mécaniques en deux catégories, les classiques pour lesquels \hbar essentiellement s'annule $\hbar \rightarrow 0$, et les quantiques avec $\hbar \neq 0$. Planck introduisit cette constante en physique autour de 1900 pour rendre compte de la thermodynamique de la lumière, le rayonnement du corps noir.

1.2 Mécaniques classiques et quantiques

En mécanique classique, le problème fondamental est celui de déterminer la trajectoire d'une particule de masse m , c'est-à-dire l'évolution de sa position \mathbf{x} , en fonction du temps t : $\mathbf{x} = \mathbf{x}(t)$. Le mouvement dépend des forces appliquées,

$$\mathbf{F} = -\nabla V, \quad V = V(\mathbf{x}), \quad (1.3)$$

que l'on suppose dérivant d'une énergie potentielle V (ceci assure la conservation de l'énergie). Le mouvement de la particule est gouverné par la loi de la dynamique. L'équation de Newton s'écrit,

$$m \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{x}(t) = -\nabla V(\mathbf{x}). \quad (1.4)$$

la masse multipliée par l'accélération est égale à la force, équation différentielle de deuxième ordre, dont la solution dépend des deux paramètres. Ces paramètres peuvent être déterminés par les conditions initiales (position et vitesse à un temps donné) ou par des conditions de bord (on se demande s'il existe une trajectoire reliant deux points).

Du point de vue dimensionnel, la loi de Newton détermine les unités de la force et de l'énergie : $[F] = [m][a] = MLT^{-2} = [V]/L$ (a est l'accélération), $[V] = ML^2T^{-2}$.

Une conséquence immédiate de la forme de l'équation différentielle (1.4) est précisément la conservation de l'énergie (mécanique). En effet, en multipliant par la vitesse $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{x}}$ (le point denote la dérivée temporelle) et en intégrant une fois, on obtient que l'énergie,

$$E = \frac{mv^2}{2} + V(\mathbf{x}) = \text{const}, \quad (1.5)$$

somme de l'énergie cinétique et potentielle, est une constante (fixée par les conditions initiales). L'expression (1.5) suggère d'introduire une fonction des

impulsions $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ et des coordonnées \mathbf{x} , le hamiltonien H , dont le lignes de niveau correspondent à une énergie fixe, $H(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = E$,

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{x}). \quad (1.6)$$

On peut réécrire l'équation de Newton (1.4) sous la forme d'un système d'équations différentielles de premier ordre,

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} H(\mathbf{p}, \mathbf{x}), \quad \dot{\mathbf{p}}(t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} H(\mathbf{p}, \mathbf{x}), \quad (1.7)$$

où la dérivée par rapport à un vecteur est une notation pour le gradient, $\partial/\partial \mathbf{x} = \nabla$, etc. Ces équations montrent que le système mécanique est complètement défini par la forme du hamiltonien.

La loi dynamique en mécanique quantique, équivalente à la loi de Newton classique, dans le sens où elle fournit une description complète du système physique, est donnée par l'équation d'onde de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = H\psi(\mathbf{x}, t), \quad (1.8)$$

ici $\psi \in \mathbb{C}$ est la fonction d'onde, elle détermine l'état du système quantique ; H est l'opérateur hamiltonien, obtenu à partir du hamiltonien classique en remplaçant l'impulsion par son opérateur :

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} = -i\hbar\nabla, \quad H(\mathbf{p}, \mathbf{x}) \rightarrow H = H(-i\hbar\nabla, \mathbf{x}) \quad (1.9)$$

(il s'agit de la représentation position, comme on le verra plus tard). L'équation de Schrödinger (1.8) pour une particule quantique est donc une équation différentielle *linéaire*, en dérivées partielles de première ordre dans le temps et de second ordre dans l'espace. Le module de la fonction d'onde, $|\psi(\mathbf{x}, t)|^2$, est liée à la probabilité de trouver la particule quantique au voisinage du point \mathbf{x} au temps t . Elle est normalisée,

$$1 = \int_{\text{Vol}} d\mathbf{x} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2, \quad (1.10)$$

où l'intégrale porte sur tout le volume du système. On voit que les dimensions de la fonction d'onde ne sont pas fixées par l'équation dynamique, mais par la condition (1.10), on obtient $[\psi] = 1/\sqrt{\text{Vol}}$. L'équation (1.10) permet d'interpréter mathématiquement le module de la fonction d'onde $|\psi|^2$ comme une densité de probabilité.

Si on ne se tient qu'à la différence mathématique entre les équations de la dynamique classique et quantique, on note que dans le cas quantique la résolution de (1.8), ne peut pas se faire à l'aide de la seule condition initiale dans le temps : il faut la compléter avec des conditions sur la distribution spatiale de la fonction d'onde. Cela signifie que le résultat ne sera pas sous la forme d'une trajectoire comme dans le cas classique, mais sur la forme de la fonction d'onde dans l'espace à chaque temps. En outre, l'équation étant linéaire, pour une énergie fixée E , on peut simplement poser,

$$\psi(\mathbf{x}, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(\mathbf{x}), \quad H\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}), \quad (1.11)$$

ou en utilisant explicitement l'opérateur hamiltonien (1.9),

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (1.12)$$

La résolution de (1.12) nécessite la spécification des conditions aux limites (ou de bord). L'origine physique de cette distinction se trouve dans le principe d'incertitude de Heisenberg, lequel stipule d'une part, l'inexistence de la trajectoire,

$$\Delta p\Delta x \gtrsim \hbar, \quad (1.13)$$

où Δx denote l'incertitude de la grandeur x , car il est impossible de fixer à la fois l'impulsion p et la position x avec une précision arbitraire ($\Delta p \rightarrow 0$, $\Delta x \rightarrow 0$), et d'autre part, impose une durée de vie infinie à un état ayant une énergie parfaitement déterminée :

$$\Delta E\Delta t \gtrsim \hbar, \quad (1.14)$$

produit des incertitudes de l'énergie et du temps. Cette dernière relation d'incertitude, montre également que le problème de conditions initiales ne se pose pas pour un système quantique dont l'énergie est fixée à une valeur donnée. On dit que l'état quantique est stationnaire.

1.2.1 Le puits de potentiel

Pour apprécier la différence conceptuelle essentielle entre la dynamique de Newton et la dynamique quantique, on va considérer quelques systèmes simples, comme la particule dans un puits infini ou la particule libre, à partir de ces deux points de vue, classique et quantique.

On considère une énergie potentielle $V(x)$ nulle dans la région $x \in [0, a]$ et $V = \infty$ ailleurs (le mouvement est unidimensionnel selon la coordonnée x). La résolution classique doit tenir compte des conditions aux bords du potentiel en $x = 0$ et $x = a$; on considère que la force infinie à ces points renverse la vitesse de la particule. On obtient une trajectoire sous la forme,

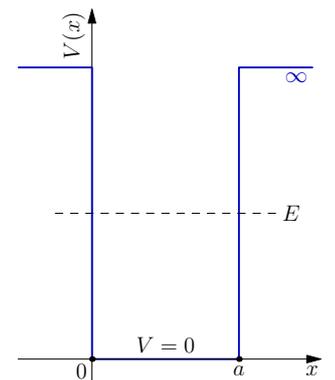
$$x(t) = \begin{cases} v_0 t & 2nT < t \leq (2n + 1)T \\ -v_0 t & (2n + 1)T < t \leq 2(n + 1)T \end{cases} \quad (1.15)$$

avec v_0 la vitesse initiale, $T = a/v_0$ le temps nécessaire pour parcourir la région $V = 0$, et $n = 0, 1, \dots$. L'énergie est liée à la condition initiale : $E = mv_0^2/2$, et elle est conservée au cours du mouvement. Si on avait considéré le cas d'un puits de profondeur finie V_0 , la trajectoire aurait été la même, pourvu que $E < V_0$. Dans le cas contraire ($E > V_0$), le mouvement aurait été simplement celui d'une particule libre (sans influence du potentiel constant par morceaux).

Dans le cas quantique on doit résoudre l'équation de Schrödinger sous la forme (1.12) avec $V = 0$ dans la région d'intérêt :

$$\psi''(x) + k^2\psi(x) = 0, \quad k^2 = 2mE/\hbar^2 \quad (1.16)$$

(les primes désignent la dérivée par rapport à la variable, ici x). La solution de (1.16) comporte deux paramètres arbitraires; pour les déterminer on utilise une information physique, la fonction d'onde doit être continue et normalisable [voir l'équation (1.10)]; or en dehors de la région $V = 0$, on



Puits infini.

doit avoir $\psi = 0$, puisque l'énergie nécessaire pour se trouver dans cette region serait infinie. Les conditions $\psi(0) = \psi(a) = 0$, permettent de trouver la solution sous la forme,

$$\psi(x) = A \sin(k_n x), \quad k_n = n\pi/a, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (1.17)$$

où le coefficient A reste encore à trouver (la linéarité de l'équation implique que la solution dépend d'un paramètre arbitraire, c'est la condition de normalisation qui permet justement de le calculer). Une propriété remarquable de (1.17) est la quantification de l'énergie :

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.18)$$

chaque valeur n représente un *niveau d'énergie*. Cette propriété diffère du cas classique où il suffisait de changer la condition initiale pour changer l'énergie ; on trouve que dans le cas quantique le système ne peut se trouver qu'à des valeurs discretes de l'énergie (1.18), toute autre valeur est interdite.

La condition de normalisation (1.10) s'écrit,

$$1 = A^2 \int_0^a dx \sin^2(\pi n x/a), \quad A = \sqrt{\frac{2}{a}}, \quad (1.19)$$

d'où on constate que la constante de normalisation ne dépend pas du niveau d'énergie n . On a en définitive la fonction d'onde dans tout l'espace :

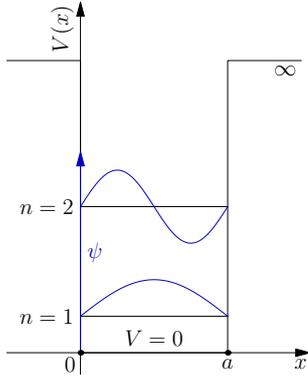
$$\psi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(\pi n x/a), & n = 1, 2, \dots \quad 0 \leq x \leq a \\ 0 & x \text{ ailleurs,} \end{cases} \quad (1.20)$$

Les équations (1.18) et (1.20) complètent la solution du problème quantique. Il se caractérise par la quantification de l'énergie, laquelle résulte à la fois de la nature de la loi dynamique (linéarité de l'équation de Schrödinger) et de la stationnarité des états d'énergie fixée (principe d'incertitude). On remarque également un point fondamental, lequel est une conséquence du caractère probabiliste de la fonction d'onde : la solution mathématiquement envisageable $\psi = 0$ de (1.16), qui correspondrait à un niveau d'énergie avec $E = 0$ ou $n = 0$, est impossible en vertu de la condition de normalisation (1.19). Or, cette condition comporte de l'information sur tout le domaine spatial accessible à la particule, c'est bien une contrainte non-locale. Elle interdit l'état "vide".

On peut aussi comparer le type d'information physique que nous avons obtenu après résolution du problème classique et quantique. En classique nous pouvons demander la position de la particule à l'instant t et sa vitesse ; en quantique nous demanderons plutôt quelle probabilité a la particule de se trouver dans un certain intervalle (x_1, x_2) :

$$P(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} dx |\psi(x)|^2.$$

Cette probabilité est indépendante du temps. Mais en quantique, des nouvelles questions apparaissent. Du fait de la quantification de l'énergie, une question quantique pertinente est de caractériser ses valeurs : sont-elles discrètes, continues ? Pour le puits infini la réponse est l'équation (1.18), qui donne un "spectre" discret de l'énergie.



Puits infini, niveaux d'énergie.

1.2.2 La particule libre

Un deuxième exemple représentatif des phénomènes quantiques élémentaires est celui de la particule libre. En mécanique classique il s'agirait du seul mouvement de translation à vitesse constante. En mécanique quantique, la fonction d'onde d'une particule de masse m et d'énergie E a la forme $\psi(x, t) = Ae^{-iEt/\hbar}\psi(x)$, avec $\psi(x)$ une solution de l'équation $\psi'' + k^2\psi = 0$, avec $k^2 = 2mE/\hbar^2$:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx - iEt/\hbar}, \quad k = k(E) = \sqrt{2mE/\hbar^2}, \quad (1.21)$$

laquelle est une onde plane de nombre d'onde k et de fréquence $\omega = E/\hbar$; on a supposé, pour la normalisation, que la particule se trouve confinée dans un volume (à une dimension) de taille L . Cette dépendance en L constitue une propriété intéressante du système quantique. En effet, on déduit de la relation entre l'énergie de la particule libre et le nombre d'onde, $E = \hbar^2 k^2 / 2m = p^2 / 2m$, où on a identifié le nombre d'onde k à l'impulsion $p = \hbar k$, qu'ayant fixé l'impulsion de la particule, sa localisation devient impossible. La fonction d'onde, c'est-à-dire l'état quantique, dépend à travers L de la taille de tout l'espace disponible. C'est une manifestation du principe d'incertitude sous la forme $\Delta p \Delta x \gtrsim \hbar$ d'impossibilité de trajectoire quantique; l'onde plane possède une quantité de mouvement parfaitement déterminée, sa position est donc impossible à localiser.

L'équation (1.21) est une onde plane, solution d'une équation linéaire (1.8); or toute superposition de solutions d'une équation linéaire est aussi solution. Une forme particulière de superposition d'ondes planes est celle d'un paquet d'ondes, dans lequel l'onde est localisée dans une certaine région de l'espace. On peut supposer par exemple, qu'initialement la fonction d'onde est une gaussienne,

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{(\pi a^2)^{1/4}}e^{-x^2/2a^2}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, 0)|^2 = 1 \quad (1.22)$$

qui représente une particule étendue sur la région de taille caractéristique a dans l'espace (la droite réelle). L'évolution temporelle du paquet d'ondes se calcule en résolvant (1.8),

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t), \quad (1.23)$$

où on a mis $H = p^2/2m$ et $p = -i\hbar d/dx$, avec l'énergie potentielle nulle. Il s'agit d'un problème aux conditions initiales (paquet gaussien à $t = 0$) et aux limites (la fonction d'onde s'annule exponentiellement à l'infini). En utilisant la transformée de Fourier spatiale de (1.8), on obtient une équation en dérivées ordinaires en fonction du temps,

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi_k(t) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi_k(t), \quad (1.24)$$

avec $\psi_k(t)$ la transformée de Fourier de la fonction d'onde, $\psi(x, t)$. Comme

$$\psi_k(0) = (4\pi a^2)^{1/4} e^{-a^2 k^2 / 2}, \quad (1.25)$$

Transformée de Fourier (spatiale)
 $f(x) \rightarrow f_k :$

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} f_k e^{ikx}$$

Transformée de Fourier inverse
 $f_k \rightarrow f(x) :$

$$f_k = \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) e^{-ikx}$$

est la transformée de la condition initiale, on obtient en intégrant (1.24),

$$\psi_k(t) = (4\pi a^2)^{1/4} e^{-a^2 k^2/2 - i\hbar k^2 t/2m}. \quad (1.26)$$

Le calcul de la transformée inverse donne le résultat,

$$\psi(x, t) = \frac{e^{-x^2/2a^2(1+it/\tau)}}{(\pi a^2)^{1/4}(1+it/\tau)^{1/2}}, \quad \tau = ma^2/\hbar, \quad (1.27)$$

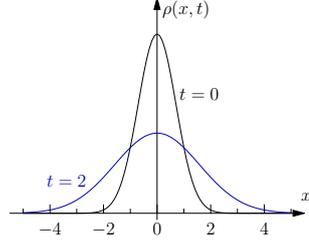
où on a introduit le temps caractéristique τ par convenance. L'expression de la densité de probabilité,

$$\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2 = \frac{e^{-x^2/a^2(1+t^2/\tau^2)}}{(\pi a^2)^{1/2}(1+t^2/\tau^2)^{1/2}}, \quad (1.28)$$

montre que la largeur caractéristique de la gaussienne $l(t)$ évolue au cours du temps selon la loi,

$$l(t) = a\sqrt{1+t^2/\tau^2}, \quad l(t)/a \rightarrow t/\tau \quad (t \rightarrow \infty). \quad (1.29)$$

Pour des temps longs ($t \gg \tau$), la largeur croît pratiquement linéairement avec le temps, et la vitesse caractéristique d'élargissement du paquet est $a/\tau = \hbar/ma$. Si on ajoute une phase $k_0 x$ à la conditions initiale $\psi(x, 0) \rightarrow \psi(x, 0)e^{ik_0 x}$, un calcul similaire conduit au résultat (1.28) avec $x \rightarrow x - \hbar k_0 t/m$, le paquet de probabilité se translate à vitesse constante $v_0 = \hbar k_0/m$. Enfin, on peut faire le calcul explicite des incertitudes en espace $\Delta x = (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)^{1/2}$, et en impulsion $\Delta p = (\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2)^{1/2}$,



Distribution de probabilité d'un paquet gaussien.

Moyenne quantique d'un observable A (opérateur) :

$$\langle A \rangle = \int dx \psi^*(x) A \psi(x)$$

$$\langle \Delta x^2 \rangle (t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) x^2 \psi(x, t), \quad (1.30)$$

$$\langle \Delta p^2 \rangle (t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi(x, t), \quad (1.31)$$

(où on a utilisé le fait que les moyennes sont nulles $\langle x \rangle = 0, \langle p \rangle = 0$). On obtient

$$\langle \Delta p^2 \rangle \langle \Delta x^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \left(1 + \frac{t^2}{\tau^2} \right), \quad (1.32)$$

ce qui signifie que l'incertitude croît avec le temps à partir de l'optimum permis par le principe de Heisenberg à $t = 0$.

Cette croissance de l'incertitude peut être aussi interprétée comme une décroissance de l'information sur la position de la particule, laquelle, bien localisée initialement dans un paquet de taille a , s'étale au cours du temps (c'est l'analogie quantique de la dispersion d'une onde classique). Information et probabilité étant des concepts mathématiques intimement reliés (on peut associer une entropie à une distribution de probabilité), cette interprétation est en accord avec le caractère probabiliste de l'état quantique, dont la fonction d'onde permet de calculer la densité de probabilité $|\psi|^2$. Or, dans le cas où la fonction d'onde possède une phase complexe, le paquet gaussien se déplace à la vitesse $v = \hbar k_0/m$. On peut se demander comment se déplace la densité de probabilité, ou dit autrement, comment se transporte l'information (ici, sur la position de la particule). Un calcul simple, en utilisant l'équation de Schrödinger, conduit à l'équation de conservation de la probabilité :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}, \quad \mathbf{j} = \frac{\hbar}{m} \text{Im} (\psi^* \nabla \psi). \quad (1.33)$$

Pour une onde plane $\psi(x, t) = Ae^{-iEt/\hbar + ik \cdot x}$, on obtient $\rho = |A|^2 = \text{const}$ et $\mathbf{j} = (\hbar/m)\mathbf{k} = \text{const}$, les deux termes de (1.33) s'annulent : résultat un peu paradoxal, puisque la probabilité de trouver la particule est la même partout, mais au même temps la particule se déplace avec une vitesse constante.

1.2.3 Principes quantiques

En résumé, tandis que l'état d'un système classique se laisse définir par un ensemble de paramètres, position et vitesses, à un moment donnée, l'état quantique nécessite la spécification d'un champ d'amplitudes complexes, la fonction d'onde. L'évolution du système des particules classiques, comme toute théorie physique fondée sur la mécanique de Newton, est essentiellement déterministe, ce qui contraste avec la nature probabiliste des phénomènes quantiques.

Les quelques deux systèmes quantiques qu'on vient de discuter, la particule libre et la particule dans un puits de potentiel, ont permis de mettre en évidence les principes quantiques de la mécanique ondulatoire, la partie de la mécanique quantique basée sur l'équation de Schrödinger et la fonction d'onde :

- le principe d'incertitude de Heisenberg, qui stipule l'impossibilité de mesurer avec une précision arbitraire deux observables complémentaires, comme la position et l'impulsion ;
- le principe de superposition, qui est à l'origine de la linéarité de l'équation de la dynamique quantique sur la fonction d'onde ; la fonction d'onde peut être assimilée à un élément d'un espace vectoriel (complexe), l'addition des fonctions d'onde (représentant un état, solution de l'équation de Schrödinger) est aussi une fonction d'onde ;
- le principe de probabilité, l'état quantique est associé à une distribution de probabilité ; la probabilité de mesurer une valeur spécifique d'une grandeur physique (observable) est donnée par le module au carré de la fonction d'onde.

Les principes de la mécanique quantique sont donc l'incertitude, la superposition des états, et la probabilité des observables.

1.3 Notes bibliographiques

Le livre de Kumar [1] contient une introduction vivante et accessible de l'histoire de la mécanique quantique.

Deux livres qui s'adaptent bien au cours sont ceux de Basdevant et Dalibard [2], et de Marchildon [3]. Le premier est assez pédagogique et contient des discussions physiques intéressantes. Le deuxième, un peu plus mathématique et extensif, permet une lecture et un apprentissage individuels.

Pour aller plus loin il convient de consulter les livres de référence de Cohen-Tannudji [4], et de Landau-Lifshitz [5], ou encore l'excellent "Physique Quantique" de Le Bellac [6]. On peut aussi profiter du livre récent, mais assez technique, de Weinberg [7]. Un exposé original, actuel et parfaitement adapté au niveau du cours est le texte de Auletta, Fortunato et Parisi [8], dans lequel les auteurs accordent une place importante aux problèmes de la mesure et

de l'information. Enfin, l'étudiant intéressé par les paradoxes quantiques, l'intrication et les expériences modernes sur l'information quantique, peut consulter avec profit les multiples exemples exposés dans le livre de Serge Haroche, "Exploring the Quantum" [9].

1.4 Compléments et problèmes

1.4.1 Exercices de révision

Exercice 1. On étudie les solutions de l'équation matricielle

$$H |E\rangle = E |E\rangle$$

avec H la matrice,

$$H = \begin{pmatrix} a & b \\ b & c \end{pmatrix}$$

où $a, b, c \in \mathbb{R}$. Calculez les valeurs propres E et les vecteurs propres $|E\rangle$.

Idem pour la matrice

$$H = \begin{pmatrix} a & b & 0 \\ b & a & b \\ 0 & b & a \end{pmatrix}$$

Exercice 2. On définit les vecteurs colonne

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

et les vecteurs ligne

$$\langle +| = (1 \ 0), \langle -| = (0 \ 1),$$

leurs transposés.

1. Montrez qu'ils sont de norme 1 et orthogonaux :

$$\langle +|+\rangle = \langle -|-\rangle = 1, \langle +|-\rangle = \langle -|+\rangle = 0.$$

2. Montrez qu'ils sont une base de \mathbb{R}^2 .

3. Montrez que tout vecteur de \mathbb{R}^2 peut s'écrire comme

$$|v\rangle = \sum_{i=\pm} \langle i|v\rangle |i\rangle$$

4. Calculez

$$|+\rangle \langle +|, |-\rangle \langle -|, \sum_{i=\pm} |i\rangle \langle i|$$

Exercice 3. Trouvez la solution générale $\psi(x)$ des équations différentielles

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + k^2 \psi(x) = 0,$$

dans le deux cas $k > 0$ et $k = i\kappa$ ($\kappa \in \mathbb{R}$); et

$$\frac{d}{dx} \psi(x) + x \psi(x) = 0.$$

Exercice 4. La variable aléatoire x suit la distribution gaussienne

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}l^2} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{2l^2}\right],$$

avec $l > 0$ et x_0 deux constantes. Calculez la valeur moyenne $\langle x \rangle$ et l'écart type $\Delta x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}$. Calculez les points d'inflexion de f . Faites le graphe de f .

Exercice 5. La fonction

$$\psi(x) = A \sin(\pi x/a)$$

est définie dans l'intervalle $x \in I = [0, a]$ avec $a > 0$. Calculez la valeur de $A \in \mathbb{C}$ pour laquelle on vérifie

$$\int_0^a dx |\psi(x)|^2 = 1.$$

Montrez que la fonction $p(x) = |\psi(x)|^2$ est une distribution de probabilité de la variable x dans I . Faites le graphe de la fonction p . Calculez

$$\langle x \rangle, \langle x^2 \rangle, \Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$$

Exercice 6. Écrivez le hamiltonien d'une particule de charge $-e$ dans le potentiel coulombien d'une charge e fixe. Décrivez qualitativement son mouvement en utilisant le potentiel effectif, selon la valeur de l'énergie totale E .

Exercice 7. Une particule de masse m est soumise à une force $\mathbf{F} = -kx\hat{x}$, avec $k > 0$. Trouvez l'énergie potentielle et écrivez le hamiltonien H du système. Décrivez le mouvement de la particule dans l'espace de phase en fonction de son énergie $H = E$.

Exercice 8. L'amplitude $u = u(x, t)$ au point x et au temps t des oscillations d'une corde de longueur L fixée à ses deux extrémités satisfait à l'équation d'onde

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) u(x, t) = 0,$$

où c est la vitesse du son. Trouvez les modes d'oscillation $\psi(x)$ de fréquence ω

$$u(x, t) = \psi(x) e^{-i\omega t}.$$

1.4.2 Phénomènes quantiques : quantification de l'énergie

1. Le corps noir (Planck). On considère une cavité dans laquelle matière et rayonnement sont à l'équilibre thermodynamique à la température T . Du point de vue classique le rayonnement est une superposition d'ondes électromagnétiques de fréquence quelconque ω satisfaisant à la relation $\omega = ck$, avec k le nombre d'onde. Chaque onde peut donc être associée à un oscillateur mécanique dont l'énergie E est proportionnelle au carré de l'amplitude d'oscillation. L'énergie d'une onde prends toutes les valeurs positives $E > 0$ et la densité de probabilité, dépendente de la temperature, est donnée par la loi de Boltzmann :

$$P(E) \sim \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right),$$

où il faut ajouter un facteur de normalisation. Par conséquent, l'énergie moyenne est calculée à l'aide de la formule usuelle :

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^\infty dE e^{-E/k_B T} E}{\int_0^\infty dE e^{-E/k_B T}} = k_B T .$$

Ce résultat est lié au principe thermodynamique de l'équipartition de l'énergie (principe de Jeans).

On s'intéresse à la densité d'énergie par unité de fréquence du rayonnement $\epsilon(\omega, T)$, qui est une fonction de la température. On calcule ϵ comme le nombre d'oscillateurs par unité de volume multiplié par l'énergie de chaque oscillateur. Comme le rayonnement est isotrope le nombre de modes de vecteur d'onde k ne dépend que de sa valeur absolue :

$$\text{Vol} \times 2 \times 4\pi k^2 \frac{dk}{(2\pi)^3} ,$$

le facteur 2 vient de deux polarisations possibles de la lumière. La densité d'énergie est donc,

$$\epsilon(\omega, T) d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega k_B T .$$

L'intégrale sur toutes les fréquences est évidemment divergente, par conséquent la thermodynamique ou les hypothèses sur la lumière doivent être révisées. Einstein proposa de quantifier la lumière en introduisant le concept de « particule de lumière » ou *photon*, dont l'énergie est proportionnelle à la fréquence $E_p = \hbar\omega$. Si l'énergie des oscillateurs ne peut prendre que des multiples entiers de E_p , l'intégrale de la formule thermodynamique doit être remplacée par une somme sur les entiers :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} n \hbar \omega e^{-n \hbar \omega / k_B T} , \quad Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \hbar \omega / k_B T} ,$$

ce qui donne,

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} .$$

On obtient finalement une densité d'énergie,

$$\epsilon(\omega, T) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} f(\omega, T) , \quad f(\omega, T) = \frac{1}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} ,$$

dont l'intégrale sur toute les fréquences, parfaitement convergente, donne la loi de Stefan $\epsilon(T) = (4/c)\sigma T^4$ (avec σ la constante de Stefan-Boltzmann). La fonction $f(E_p, T)$ est la distribution de Bose-Einstein des photons.

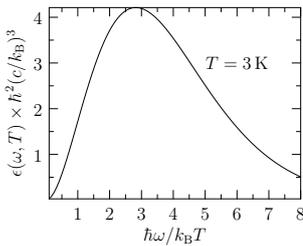
2. L'effet photoélectrique (Einstein). Quand on éclaire la surface d'un métal des électrons peuvent être arrachés en fonction, non pas de l'intensité mais de la fréquence de la lumière incidente. La conservation de l'énergie implique que l'énergie de la lumière absorbée E_p doit être égale à l'énergie totale de l'électron :

$$E_p = \frac{mv^2}{2} + W ,$$

avec W est le travail d'extraction de l'électron (son énergie de liaison dans le matériau). L'expérience montre que $E_p = E_p(\omega)$, est une fonction de la fréquence. La théorie d'Einstein de l'effet photoélectrique est basée sur un concept nouveau dans la physique de début du XXème siècle, celui de particule de lumière ou photon avec $E_p = \hbar\omega$. Avec l'énergie du photon la mesure du potentiel électrique V nécessaire pour freiner les électrons est une simple relation linéaire,

$$eV = \hbar\omega - W ,$$

en accord avec l'expérience ($-e$ est la charge de l'électron). La pente de la droite est la constante de Planck, et l'ordonnée à l'origine le travail W .



Distribution de l'énergie d'un corps noir à $T = 3 \text{ K}$.

3. L'atome de Bohr. Pour expliquer les lignes du spectre atomique de l'hydrogène (observé par exemple dans la lumière du soleil), Bohr supposa le moment angulaire de l'électron quantifié : $L = r \times p = n\hbar$ avec $n = 1, 2, \dots$:

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{n^2\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E(r).$$

La minimisation de $E = E(r)$ donne le rayon de l'orbite r_n et son énergie E_n :

$$r_n = r_1 n^2, \quad E_n = -\frac{\text{Ry}}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots,$$

avec

$$a_0 \equiv r_1 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/e^2 m \approx 53 \text{ pm}$$

le rayon de Bohr, et

$$\text{Ry} = (e^2/4\pi\epsilon_0)^2 m/2\hbar^2 \approx 13.6 \text{ eV}$$

la constante de Rydberg. Les lignes du spectre de fréquence ω correspondent aux différences d'énergie entre deux valeurs de n (niveaux d'énergie), $E_n - E_m = \hbar\omega_{n,m}$.

1.4.3 Exercices

On considère une particule quantique de masse m soumise à un potentiel $V(x)$ ou x est la position. On se propose de calculer la fonction d'onde $\psi(x)$, le spectre d'énergie E et, en particulier pour le spectre continu, le coefficient de transmission $T(E)$. Le calcul de la fonction d'onde nécessite la résolution de l'équation stationnaire de Schrödinger $H\psi = E\psi$

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

avec ψ continue et de dérivée continue. Selon la forme du potentiel l'énergie peut prendre des valeurs continues ou discrètes (spectre d'énergie); pour le spectre continu la fonction d'onde aura la forme d'une onde plane $\psi \sim e^{ikx}$ avec $k = k(E)$; pour des valeurs discrètes (états liés) la fonction d'onde s'annule à l'infini et est normalisable : $\int dx |\psi|^2 = 1$.

1. La marche de potentiel. L'équation de Schrödinger admet des solutions sous la forme d'onde progressive $\psi(x, t) = e^{-i\omega t + ikx}$, avec $\omega = E/\hbar$, d'énergie E et nombre d'onde k . Une question intéressante est celle de la diffusion d'une telle onde par un potentiel, le problème de scattering. Le cas le plus simple est celui de la transmission de l'onde (particule quantique) en présence d'une marche de potentiel,

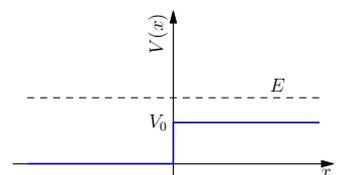
$$V(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0 \\ V_0, & x > 0 \end{cases},$$

avec V_0 une constante qu'on considère dans un premier temps $V_0 < E$. Si on suppose une onde incidente par la gauche ($x < 0$) d'amplitude donnée A , la solution de l'équation de Schrödinger s'écrit,

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + \frac{k-q}{k+q} Ae^{-ikx}, & x \leq 0 \\ \frac{2k}{k+q} Ae^{iqx}, & x > 0 \end{cases},$$

avec $k^2 = 2mE$ et $q^2 = 2m(E - V_0)$. Le coefficient de transmission T est défini par le rapport du courant transmis sur le courant incident [voir l'équation (1.33)] :

$$j_{\text{inc}} = \frac{\hbar k}{m} |A|^2, \quad j_{\text{trans}} = \frac{\hbar q}{m} \frac{4k^2}{(k+q)^2} |A|^2,$$



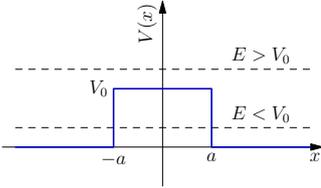
Marche de potentiel.

d'où on obtient

$$T = \frac{4kq}{(k+q)^2}, \quad R = \frac{(k-q)^2}{(k+q)^2}, \quad R+T=1$$

avec R le coefficient de réflexion. La somme des probabilités de transmission et de réflexion donne 1.

Le cas $E < V_0$ correspond à changer $q \rightarrow i\kappa$ dans l'équation de la fonction d'onde, ce qui conduit à $T = 0$ et $R = 1$.



Barrière de potentiel.

2. La barrière de potentiel $V_0 > 0$:

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

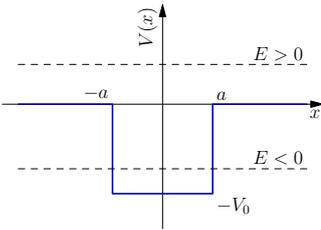
Considérez les cas $E > V_0$ et $E < V_0$. Le coefficient de transmission résulte,

$$\frac{1}{T} = 1 + \frac{V_0^2}{4E(E-V_0)} \sin^2(2qa), \quad E > V_0$$

avec $q = \sqrt{2m(E-V_0)}$, et

$$\frac{1}{T} = 1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0-E)} \sinh^2(2\kappa a), \quad E < V_0$$

avec $\kappa = \sqrt{2m(V_0-E)}$. Trouvez les énergies pour lesquelles le coefficient de réflexion s'annule (dans le cas $E > V_0$).



Puits de potentiel.

3. Le puits de potentiel $V_0 > 0$:

$$V(x) = \begin{cases} -V_0, & |x| \leq a \\ 0, & |x| > a \end{cases}$$

Considérez les cas $E > 0$ et $E < 0$. Dans le cas $E > 0$, montrez que le coefficient de transmission s'écrit,

$$\frac{1}{T} = 1 + \frac{V_0^2}{4E(E+V_0)} \sin^2(2qa), \quad E > 0$$

formule analogue à celle de la barrière de potentiel, avec $q = \sqrt{2m(E+V_0)}$.

Dans le cas $E < 0$ le calcul des états liés nécessite la résolution d'une équation transcendante :

$$q \tan qa = \kappa, \quad q^2 = 2m(V_0 - |E|), \quad \kappa^2 = 2m|E|$$

pour les états pairs, et

$$q \cot qa = -\kappa$$

pour les états impairs.

4. Le potentiel delta. Un cas intéressant de transmission à travers une barrière de potentiel est le potentiel "delta" :

$$V(x) = v_0 \delta(x)$$

où $\delta(x)$ est la fonction de Dirac ayant les propriétés :

$$\delta(x) = \delta(-x), \quad \delta(x)f(x) = f(0),$$

$$\int_a^c dx f(x) \delta(x-b) = f(b),$$

$$\delta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ikx}, \quad \delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{a}{a^2 + x^2},$$

$$\delta(f(x)) = \frac{\delta(x-x_0)}{|f'(x)|_{x=x_0}}$$

avec $a < b < c$, $f(x)$ quelconque, et, dans la dernière équation, x_0 est le seul zéro de f .

L'équation de Schrödinger s'écrit,

$$\left(E + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\right) \psi(x) = v_0 \delta(x) \psi(0)$$

qui donne, par la méthode de la transformée de Fourier,

$$\psi(x) = e^{ipx/\hbar} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} \frac{e^{ikx}}{E - \hbar^2 k^2 / 2m} v_0 \psi(0),$$

avec $p = p(E) = (2mE)^{1/2}$. L'intégrale se calcule par la méthode des résidus, en considérant les contributions des pôles en $k = \pm(2mE/\hbar^2)^{1/2}$ et en choisissant les ondes sortantes :

$$\psi(x) = e^{ipx/\hbar} + \frac{mv_0 e^{ip|x|/\hbar}}{ip\hbar - mv_0}.$$

L'onde transmise est $\psi_t = \psi(x > 0) = te^{ipx/\hbar}$, ce qui donne pour le coefficient de transmission $T = |t|^2$,

$$T(E) = \frac{E}{E + mv_0^2/2\hbar^2}.$$

On peut facilement généraliser le résultat au cas du potentiel attractif $v_0 < 0$. On déduit l'existence d'un unique état lié d'énergie,

$$E = -\frac{mv_0^2}{2\hbar^2},$$

de fonction d'onde

$$\psi(x) = \frac{\sqrt{m|v_0|}}{\hbar} e^{-m|v_0||x|/\hbar^2}.$$

5. Le double potentiel delta. On considère un double puits de potentiel :

$$V(x) = -\frac{\hbar^2 v}{2ma} [\delta(x+a) + \delta(x-a)]$$

où $v > 0$ est une grandeur sans dimensions représentant l'intensité du puits et $2a$ est la distance entre les deux puits. On s'intéresse à l'état de plus basse énergie $E < 0$. La fonction d'onde de cet état est paire.

Trouvez la fonction d'onde $\psi(x)$ et dessinez-la schématiquement.

Démontrez que l'énergie E est solution de

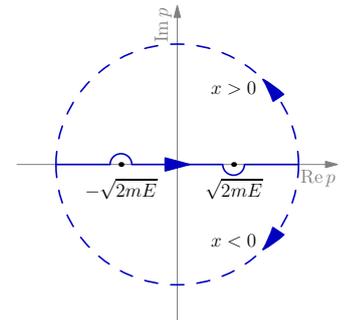
$$\tanh k = \frac{v}{k} - 1, \quad k^2 = \frac{2m|E|a^2}{\hbar^2}.$$

Faites la représentation graphique de cette équation. Estimez la valeur de E dans la limite de $v \gg 1$.

1.4.4 Devoir

L'objectif de ce devoir est de prendre un premier contact avec **L^AT_EX**, logiciel de traitement de textes mathématiques et scientifiques. Pour cela vous allez rédiger un bref compte rendu de l'effet photoélectrique.

Utilisez ce même fichier comme point de départ.



Contours pour le calcul de l'intégrale complexe donnant la fonction d'onde.

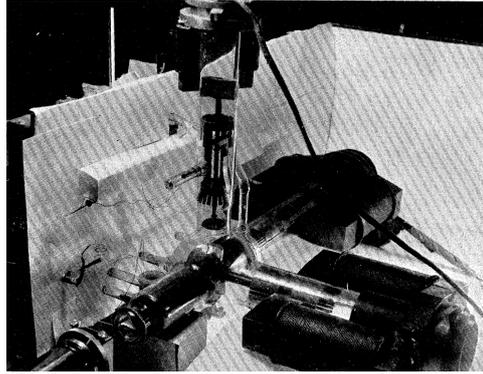


FIGURE 1.1 : Expérience de Millikan [10].

Décrivez l'effet photoélectrique et expliquez la formule d'Einstein

$$eV = \frac{hc}{\lambda} - W,$$

où e est la charge élémentaire, h la constante de Planck, λ la longueur d'onde de la lumière et W le travail d'extraction d'un électron de la surface du métal. Analysez les données expérimentales de Millikan [10] pour trouver h et W (voir la table 1.2 et la Fig. 1.1). Discutez les résultats.

TABLE 1.2 : Effet photoélectrique, données expérimentales de Millikan (1916)

λ (nm)	V (V)
546.1	-2.05
433.9	-1.48
404.7	-1.30
365.0	-0.92
321.6	-0.38

1.4.5 Notions de probabilité

Soit E un ensemble et $E_n \in E$ des sous-ensembles tels que :

$$E = \bigcup_n^N E_n$$

On appelle E l'ensemble des événements. La probabilité d'un événement $P(E_n)$ est une fonction qui assigne un nombre entre 0 et 1 à chaque sous-ensemble de E , et qui possède les propriétés suivantes (axiomes de Kolmogorov) :

- (i) $P(\emptyset) = 0$
- (ii) $P(E) = 1$
- (iii) si $E_1 \cap E_2 = \emptyset$, $P(E_1 \cup E_2) = P(E_1) + P(E_2)$

L'axiome (iii) peut aussi s'écrire :

$$P(E_1 \cup E_2) = P(E_1) + P(E_2) - P(E_1 \cap E_2)$$

pour deux événements quelconques.

Un exemple est une pièce de monnaie : l'ensemble des événements est $E = \{P, F\}$ avec ses éléments pile P et face F. La probabilité P correspond à la notion empirique de fréquence de réalisation d'un événement (P) lors des essais répétés (jets de la pièce) :

$$P(P) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n_P}{n} = \frac{1}{2}$$

où n_P est le nombre de piles sur n jets.

Une variable aléatoire X discrète est un événement qui prend des valeurs numériques x (des entiers par exemple) avec une certaine probabilité :

$$P(X = x) = p(x)$$

$p(x)$ est la distribution de probabilité de la variable aléatoire X . La distribution de probabilité satisfait :

$$0 \leq p(x) \leq 1, \quad \sum_{x \in X} p(x) = 1.$$

L'espérance mathématique de X est donnée par la somme pondérée :

$$E[X] = \sum_x xp(x).$$

Suivant notre exemple, on peut définir $X = 1$ pour l'événement "pile" et $X = -1$ pour l'événement "face". On a donc $p(1) = p(-1) = 1/2$.

Les moments d'ordre n d'une variable aléatoire X sont :

$$\langle x^n \rangle = \sum_x x^n p(x)$$

la somme porte sur toutes les valeurs $x \in X$. Le moment d'ordre un est la valeur moyenne de X :

$$\langle x \rangle = \sum_x xp(x)$$

La variance est le moment d'ordre $n = 2$, $\text{var}(x) = \langle x^2 \rangle$, la dispersion

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

mesure l'écart par rapport à la moyenne ($\Delta x = x - \langle x \rangle$). L'écart type σ (standard deviation en anglais) est défini par :

$$\sigma = \text{std}(x) = \sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle}$$

On examine maintenant le cas des variables aléatoires continues. Si $x \in \mathbb{R}$ on généralise les formules du cas discret : la distribution discrète est substituée par une densité de probabilité $f(x)$:

$$f(x) \geq 0, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) = 1$$

La distribution de probabilité (continue)

$$P(X < x) = F(x) = \int_{-\infty}^x dx f(x), \quad \frac{dF(x)}{dx} = f(x)$$

est une fonction croissante de x . On peut formellement écrire :

$$P(x \leq X \leq x + dx) = f(x)dx$$

Les moments sont donnés par des intégrales sur la densité de probabilité :

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx x^n f(x).$$

L'espérance est donnée par le moment d'ordre un, la moyenne :

$$E[X] = \int_{-\infty}^{\infty} dx x f(x).$$

La densité de probabilité est donnée par

$$G(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}}$$

avec

$$\langle x \rangle = 0, \quad \text{std}(x) = 1$$

est la *distribution gaussienne*.

On dit que

$$X \sim \mathcal{N}(0, 1),$$

suit la loi normale de moyenne 0 et variance 1. Si la valeur moyenne de X est $\langle x \rangle = m$ et son écart type est $\sigma = \sqrt{\langle (x - m)^2 \rangle}$, on a

$$G(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}} \sim \mathcal{N}(m, \sigma).$$

La probabilité conjointe de plusieurs variables aléatoires X, Y, \dots , correspondantes à différents événements, est la fonction $P(X, Y, \dots)$. Si la valeur de la variable aléatoire X dépend de la variable Y , on peut définir la probabilité conditionnelle,

$$P(X|Y) = \frac{P(X, Y)}{P(Y)}$$

qui exprime la probabilité que $X = x$ en sachant que l'événement associé à Y s'est produit.

Deux variables aléatoires sont indépendantes si leur probabilité conjointe est le produit des probabilités de chacune :

$$P(X, Y) = P(X)P(Y)$$

D'une façon équivalente, on écrit :

$$f(x, y) = f(x)f(y)$$

pour la densité de probabilité de deux variables continues. En termes de leur espérance on a,

$$E[XY] = E[X]E[Y]$$

(vous pouvez le démontrer!). Une conséquence immédiate est que la probabilité conditionnelle se réduit à la probabilité $P(X|Y) = P(X)$.

Théorème central limite

Un résultat fondamental de la théorie de probabilité est celui qui établit que la distribution d'une somme des variables aléatoires indépendantes tend vers la distribution gaussienne quand le nombre de variables est grand :

$$Z_N = \frac{1}{\sqrt{N}\sigma} \left(\sum_n^N X_n - Nm \right) \rightarrow \mathcal{N}(0, 1)$$

où les variables X_n sont identiquement distribuées, avec moyenne $\langle X \rangle = m$ et écart type σ .

La démonstration se fait à l'aide de la fonction caractéristique g de la densité f :

$$g_X(t) = E[e^{iXt}]$$

qui est semblable à la transformée de Fourier de f :

$$g_X(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{itx} f(x).$$

(pour la transformée de Fourier on adoptera une convention de signes différente). La transformée inverse donne la densité f à partir de la fonction caractéristique :

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-itx} g_X(t).$$

La fonction caractéristique d'une somme de variables est le produit de fonctions caractéristiques de chaque variable :

$$Y = \sum_n X_n \Rightarrow g_Y(t) = \prod_n g_{X_n}(t).$$

(vous pouvez le démontrer!).

Démonstration. On calcule la fonction caractéristique de Z dans la limite $N \rightarrow \infty$:

$$g_Z(t) = g_Y(t/\sqrt{N})^N$$

avec $Y_n = (X_n - m)/\sigma$ et où on a utilisé l'identité $g_{X/a}(t) = g_X(t/a)$. Vu que l'argument de g est petit dans la limite intéressante, on utilise un développement de Taylor :

$$g(t) = g(0) + g'(0)t + [g''(0) + R(t)] \frac{t^2}{2} = 1 + i\langle x \rangle t + [-\langle x^2 \rangle + R(t)] \frac{t^2}{2}$$

où l'erreur R tend vers zéro pour $t \rightarrow 0$, plus vite que t^2 . Appliquant ce développement à la formule précédente on obtient :

$$g_Z(t) = \left[1 - (1 - R(t/\sqrt{N})) \frac{t^2}{2N} \right]^N$$

En prenant maintenant le ln de deux côtés et en utilisant le développement limité $\ln(1 - x) \approx -x$ on a :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} g_Z(t) = -\frac{t^2}{2} + \lim_{N \rightarrow \infty} R(t/\sqrt{N}) \frac{t^2}{2} = -\frac{t^2}{2},$$

ce qui implique

$$g_Z(t) = e^{-\frac{t^2}{2}},$$

comme on voulait le démontrer. □

Chapitre 2

Les mathématiques des états quantiques

2.1 L'espace de Hilbert, états et opérateurs

On peut considérer naturellement l'état quantique comme un élément d'un espace vectoriel à valeurs dans les complexes, en accord avec le principe de superposition. L'espace des états quantiques est un *espace de Hilbert*, un espace vectoriel sur les nombres complexes, \mathcal{H} . On suppose pour le moment que la dimension de l'espace est finie. On utilise la *notation de Dirac* pour les vecteurs de l'espace de Hilbert : $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, avec ψ une étiquette, généralement utilisée pour designer la nature physique de l'état, et $|\rangle$ un « ket », notation qui définit l'appartenance à l'espace de Hilbert en accord avec les propriétés algébriques de l'état. Si $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ sont deux états (c'est-à-dire deux éléments de \mathcal{H}),

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\psi\rangle = a |\psi_1\rangle + b |\psi_2\rangle \in \mathcal{H}, \quad (2.1)$$

représentation d'un ket par un vecteur colonne.

avec $a, b \in \mathbb{C}$ deux complexes arbitraires, est aussi un état du même espace. Cette propriété de fermeture vis-à-vis de l'addition de vecteurs, définit la *linéarité* de l'espace de Hilbert. Une autre propriété essentielle, le *produit scalaire*, permet d'introduire une métrique (notion de distance ou de norme). Introduire un produit scalaire est nécessaire du point de vue physique pour permettre de traduire mathématiquement le lien existant entre l'état quantique et la probabilité d'un observable (grandeur physique), laquelle peut prendre une valeur particulière parmi un ensemble de valeurs possibles. Les états sont liés aux probabilités et donc doivent être normalisables.

$\langle\psi| = (1 \ 0)$
représentation d'un bra par un vecteur ligne.

Pour chaque « ket » $|\psi\rangle$ d'un espace \mathcal{H} on définit un vecteur de l'espace dual \mathcal{H}^\dagger , un « bra » $\langle\psi|$. L'espace dual est aussi un espace de Hilbert :

$$|\psi\rangle \rightarrow \langle\psi| = \bar{a} \langle\psi_1| + \bar{b} \langle\psi_2| \in \mathcal{H}^\dagger, \quad (2.2)$$

avec \bar{a}, \bar{b} les coefficients complexes conjugués de a, b . L'opération consistant à passer d'un ket vers un bra, s'appelle la *conjugaison hermitique* :

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} e^{i\phi} \\ 1 \end{pmatrix} \rightarrow (|\psi\rangle)^\dagger = \langle\psi| = (e^{-i\phi} \ 1) \quad (|\psi\rangle)^\dagger = \langle\psi|, \quad (2.3)$$

le conjugué hermitique d'un ket de \mathcal{H} est son bra correspondant de \mathcal{H}^\dagger .

elle est notée par le symbole « † », et correspond, dans le langage de matrices à la transposition suivie de la conjugaison complexe. Le produit scalaire d'un bra $\langle\phi|$ et un ket $|\psi\rangle$ est un nombre complexe ayant la propriété (définition) :

$$\langle\phi|\psi\rangle = \overline{\langle\psi|\phi\rangle} \in \mathbb{C}. \quad (2.4)$$

Cette expression permet d'apprécier l'intérêt de la notation de Dirac : le produit scalaire d'un bra $\langle |$ et d'un ket $| \rangle$ donne un « braket » $\langle \rangle$, c'est-à-dire un nombre complexe. Les étiquettes peuvent changer, la signification de la combinaison algébrique reste la même. La succession des bras et kets ne peut pas être altérée sans changer la nature des objets.

Un opérateur A sur l'espace de Hilbert est une application linéaire qui fait correspondre un ket à un autre ket du même espace :

$$A|\psi\rangle = |\phi\rangle \in \mathcal{H}, \quad A(a|\psi_1\rangle + b|\psi_2\rangle) = aA|\psi_1\rangle + bA|\psi_2\rangle. \quad (2.5)$$

Il en découle qu'une expression du type $\langle \phi|A|\psi\rangle \in \mathbb{C}$, est un nombre. On remarque aussi qu'un objet de la forme $|\psi\rangle\langle\phi|$, produit extérieur d'un ket et d'un bra, est un opérateur, pourvu qu'on suppose l'associativité :

$$(|\psi\rangle\langle\phi|)|\alpha\rangle = |\psi\rangle(\langle\phi|\alpha\rangle) = a|\psi\rangle, \quad a = \langle\phi|\alpha\rangle \in \mathbb{C}, \quad (2.6)$$

avec $|\alpha\rangle$ un ket arbitraire. Le produit des opérateurs possède également la propriété d'associativité $(AB)|\psi\rangle = A(B|\psi\rangle)$: le produit avec le ket s'effectue de la droite vers la gauche. Par contre, le produit de deux opérateurs n'est pas en général commutatif : $AB \neq BA$. On définit le commutateur de deux opérateurs A, B en utilisant le symbole « $[\cdot, \cdot]$ »,

$$[A, B] = AB - BA. \quad (2.7)$$

On peut aussi se servir de l'anticommutateur $\{A, B\} = AB + BA$. Il s'ensuit de la linéarité de l'espace de Hilbert que le commutateur satisfait les relations,

$$[A + B, C] = [A, C] + [B, C], \quad [AB, C] = [A, C]B + A[B, C] \quad (2.8)$$

(A, B et C sont des opérateurs quelconques) et,

$$[A, [B, C]] + [C, [A, B]] + [B, [C, A]] = 0, \quad (2.9)$$

(identité de Jacobi) que vous pouvez comparer aux propriétés du produit vectoriel des vecteurs.

Le conjugué hermitique A^\dagger d'un opérateur A est défini par la formule,

$$\overline{\langle\phi|A|\psi\rangle} = \langle\psi|A^\dagger|\phi\rangle \quad (2.10)$$

On dit qu'un opérateur A est hermitien quand il est égal à son conjugué hermitique A^\dagger ,

$$A = A^\dagger, \quad \overline{\langle\phi|A|\psi\rangle} = \langle\psi|A|\phi\rangle. \quad (2.11)$$

Les opérateurs hermitiens forment une classe importante d'opérateurs de la mécanique quantique puisqu'ils représentent les observables physiques. En effet, on déduit immédiatement de (2.11) que la valeur de l'opérateur hermitien A dans l'état $|\psi\rangle$ est réelle :

$$\overline{\langle\psi|A|\psi\rangle} = \langle\psi|A^\dagger|\psi\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle = a \in \mathbb{R},$$

a est la valeur esperée de A dans l'état quantique $|\psi\rangle$. Il est intéressant d'observer que cette équation peut aussi s'écrire

$$A|\psi\rangle = a|\psi\rangle \quad (2.12)$$

$$\langle\psi|\psi\rangle = (e^{-i\phi} \quad 1) \begin{pmatrix} e^{i\phi} \\ 1 \end{pmatrix} = 2$$

le produit scalaire $\langle\psi|\psi\rangle$ (norme de $|\psi\rangle$).

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} (1 \quad 0) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

avec $a, b \in \mathbb{R}$ et $c \in \mathbb{C}$, est une matrice hermitienne de dimension 2×2 .

avec la condition supplémentaire $\langle \psi | \psi \rangle = 1$: l'opérateur A appliqué à l'état $|\psi\rangle$ résulte en une valeur réelle a , multipliée par le même vecteur. Il s'agit d'une équation des *valeurs propres* où a est la valeur propre et $|\psi\rangle$ le vecteur propre, tous les deux associés à l'opérateur A . L'équation (2.12), définie sur un espace de Hilbert, est analogue mathématiquement à l'équation de Schrödinger stationnaire $H\psi = E\psi$, où H est un opérateur différentiel agissant sur la fonction d'onde, laquelle joue le rôle du ket $|\psi\rangle$.

Avant de développer davantage les propriétés des opérateurs hermitiens, on introduit quelques définitions supplémentaires. L'opérateur unité 1 est l'élément neutre de la multiplication des opérateurs $A1 = 1A = A$. L'opérateur inverse A^{-1} de l'opérateur A est tel que

$$A^{-1}A = 1 = AA^{-1}. \quad (2.13)$$

Enfin, l'opérateur U dont son conjugué hermitique est au même temps son inverse, se dit *unitaire*,

$$U = e^{iA}, \quad A = A^\dagger$$

$$U^\dagger U = UU^\dagger = 1, \quad U^\dagger = U^{-1}. \quad (2.14)$$

est une forme typique d'opérateur unitaire U .

Les opérateurs unitaires jouent un rôle central en mécanique quantique. Ils sont associés aux symétries (translations, rotations, changements de coordonnées). Ils préservent le produit scalaire,

$$\langle \phi | \psi \rangle = \langle \phi | U^\dagger U | \psi \rangle = \langle \phi' | \psi' \rangle \quad (2.15)$$

où les primes désignent des états nouveaux, formés à partir des anciens par application d'une transformation unitaire $|\psi'\rangle = U|\psi\rangle$.

2.2 Valeurs et vecteurs propres, base orthonormée

On a vu qu'on pouvait associer à un opérateur hermitien $A = A^\dagger$ un état propre tel que, appliqué à cet état, il donnait une valeur réelle, sa valeur propre. On peut démontrer que l'ensemble de vecteurs propres $|n\rangle$, constitue un ensemble orthogonal d'états,

$$A|n\rangle = a_n|n\rangle, \quad (2.16)$$

avec les a_n des valeurs propres réelles. En effet, pour voir que a_n est réel et que deux états $|n\rangle, |m\rangle$ sont orthogonaux, il suffit de considérer l'équation hermitique conjuguée de (2.16), $\langle m|A = \bar{a}_m\langle m|$, de la multiplier par $|n\rangle$, et de faire de même avec (2.16), en la multipliant par $\langle m|$; après soustraction des deux équations on obtient,

$$(a_n - \bar{a}_m)\langle m|n\rangle = 0.$$

Alors, si $m = n$, on trouve $a_n = \bar{a}_n$ (donc réel), et si $m \neq n$, on a $\langle m|n\rangle = 0$, leur produit scalaire s'annule, c'est-à-dire que les deux vecteurs propres sont orthogonaux. Le problème de trouver les valeurs et vecteurs propres d'un opérateur hermitien, correspond au problème algébrique de *diagonalisation* des matrices. En fait, on peut *représenter* les kets par des vecteurs et les opérateurs par des matrices, une fois qu'on a défini une *base* de l'espace de Hilbert. Or, la construction d'une base, un ensemble complet de vecteurs indépendants, se fait à partir de l'ensemble des vecteurs propres d'un opérateur hermitien.

On suppose donc que l'ensemble de kets $|n\rangle$ forme une base *orthonormée* de l'espace \mathcal{H} , qu'on prend de dimension N ,

$$|n\rangle \in \mathcal{H}, \quad \langle n|m\rangle = \delta_{i,j}, \quad n, m = 1, 2, \dots, N, \quad (2.17)$$

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 1, & \text{si } i = j \\ 0, & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

avec $\delta_{i,j}$ la delta de Kronecker. Tout ket de \mathcal{H} peut s'écrire comme une superposition des kets de la base :

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N \psi_n |n\rangle \quad (2.18)$$

(par la suite on omettra le limites de la somme parce que les propriétés de la décomposition sont indépendantes de la dimension N). Une conséquence immédiate de (2.18) est,

$$\langle n|\psi\rangle = \psi_n, \quad |\psi\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix}, \quad (2.19)$$

avec l'ensemble de coefficients complexes du développement du ket $|\psi\rangle$, on peut former un vecteur colonne qui *représente* $|\psi\rangle$ dans la base $|n\rangle$. Une autre conséquence, en combinant (2.18) et (2.19), est la *décomposition de l'unité*

$$|\psi\rangle = \sum_n \psi_n |n\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\psi\rangle \Rightarrow \sum_n |n\rangle \langle n| = 1, \quad (2.20)$$

ou en termes des projecteurs P_n ,

$$\sum_n P_n = 1, \quad P_n = |n\rangle \langle n|, \quad (2.21)$$

qui est une égalité importante, avec (2.17), permettant de définir un base *complète* de l'espace de Hilbert.

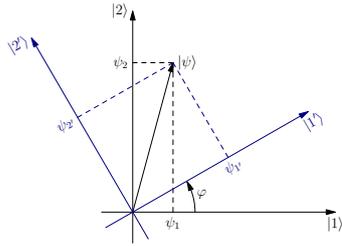
Ainsi comme $\langle n|\psi\rangle$ représente la coordonnée ψ_n du ket $|\psi\rangle$, le produit scalaire,

$$\langle n|A|m\rangle = A_{nm}, \quad A \rightarrow \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

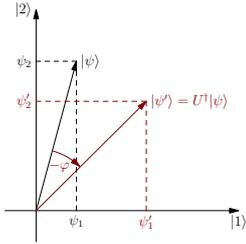
permet de représenter, dans la base $|n\rangle$, un opérateur par une matrice de nombres complexes. Le développement d'un opérateur quelconque A sur une base, équivalant à celui d'un vecteur (2.18), est donc de la forme :

$$A = \sum_{n,m} A_{nm} |n\rangle \langle m|, \quad (2.23)$$

où l'ensemble d'opérateurs $|n\rangle \langle m|$ forment une base de l'espace linéaire des opérateurs. On conclut qu'il est possible de représenter les éléments d'un espace de Hilbert par de vecteurs colonne, et les applications linéaire sur ce même espace, par the matrices. Toutes les opération qu'on peut effectuer avec les vecteurs et les opérateurs de l'espace de Hilbert, peuvent être traduites en termes des coordonnées des vecteurs et des opérateurs (comme par exemple les ψ_n et les A_{nm}).



Changement de base
 $|n'\rangle = U |n\rangle, n = 1, 2.$



Changement d'état équivalent au
 changement de base
 $\psi_{1'} = \psi'_1, \psi_{2'} = \psi'_2.$

L'application linéaire pour passer d'une base orthonormée $|n\rangle$ à une autre base orthonormée $|n'\rangle$ est un opérateur unitaire U :

$$|n'\rangle = U |n\rangle \Rightarrow U = \sum_n |n'\rangle \langle n| . \quad (2.24)$$

On voit qu'effectivement U est unitaire :

$$U^\dagger U = \sum_n \sum_m |n\rangle \langle n'|m'\rangle \langle m| = \sum_n |n\rangle \delta_{n,m} \langle m| = \sum_n |n\rangle \langle n| = 1 .$$

Après un changement de base les coordonnées du ket et les éléments de matrice d'un opérateur sont transformés, selon les formules :

$$|\psi'\rangle = U^\dagger |\psi\rangle, \quad \psi'_n = \sum_k \langle n'|k\rangle \psi_k \quad (2.25)$$

$$A' = U^\dagger A U, \quad A'_{nm} = \sum_{k,l} \langle n'|k\rangle A_{kl} \langle l|m'\rangle . \quad (2.26)$$

Ces deux formules garantissent l'invariance du produit scalaire vis-à-vis des transformations unitaires :

$$\langle \psi|A|\psi\rangle = \langle \psi|U U^\dagger A U U^\dagger|\psi\rangle = \langle \psi'|A'|\psi'\rangle .$$

2.3 Application : les opérateurs de spin

En 1922 Stern et Gerlach [11] découvrirent le spin de l'électron. Ils ont fait passer un faisceau d'atomes d'argent à travers un gradient de champ magnétique. La physique classique prévoit un étalement du faisceau ; le résultat de l'expérience est un faisceau scindé en deux. Les deux faisceaux correspondent, en mécanique quantique, aux deux orientations (projections) du spin de l'électron. Ce résultat illustre le principe de superposition : l'état quantique à la sortie de la source peut être considéré comme étant la superposition de deux états, celui avec le spin « up » qu'on note $|\uparrow\rangle$, et celui avec le spin « down » qu'on note $|\downarrow\rangle$.

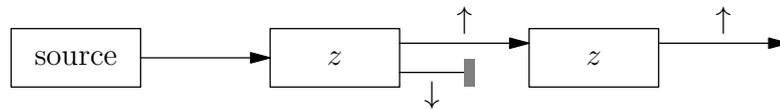


FIGURE 2.1 : Schéma de l'expérience de Stern et Gerlach. Le faisceau d'atomes sortant de la source est dans un état quantique de spin superposition de deux états ayant une composante z de spin en $\hbar/2$ et $-\hbar/2$.

La situation expérimentale, montrée dans la Fig. 2.1, se traduit mathématiquement par une équation à valeurs propres, en termes de l'opérateur S_z correspondant à la composante du spin mesuré selon l'axe z ,¹

$$S_z |\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle, \quad S_z |\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle, \quad (2.27)$$

¹Cette discussion est inspirée de celle du livre de Sakurai, « Modern Quantum Mechanics » [12], elle même basée sur la théorie des mesures sélectives de Schwinger.

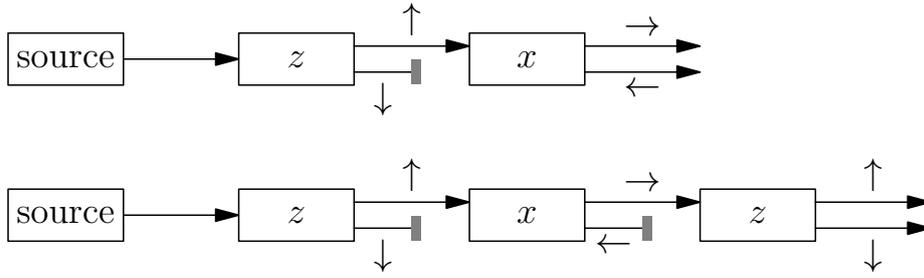


FIGURE 2.2 : Schéma de l'expérience de Stern et Gerlach. Un premier filtre z sélectionne l'état up; on mesure ensuite la composante S_x . Dans le panneau d'en bas, après le filtre x , on ajoute un deuxième en z ; on sélectionne une composante de x , et on mesure z : le résultat est encore deux faisceaux.

dont les valeurs propres sont les moments angulaires (spin) mesurés : $\pm\hbar/2$. Ces équations reflètent la situation expérimentale dans laquelle on a sélectionné l'état de spin up (premier filtre z dans la Fig. 2.1) et qu'on mesure la composante dans la direction filtré (second filtre z) : si le spin est up, le résultat est up (de même avec la situation opposée, de spin down). Les états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ forment une base d'un espace de Hilbert à deux dimensions. On peut donc représenter les kets par des vecteurs colonnes et l'opérateur de spin par des matrices 2×2 , pour chaque composante :

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.28)$$

Les vecteurs de la base sont choisis orthonormés, pour un espace de dimension 2. La dimension de l'espace correspond au nombre de valeurs propres observées expérimentalement. Les quatre éléments de la matrice s'obtiennent par multiplication des équation (2.27) par les bras de la base, $\langle\uparrow|$ et $\langle\downarrow|$; par exemple $\langle\downarrow|S_z|\downarrow\rangle = -\hbar/2$. Dans la base définie par (2.27) l'opérateur est diagonal, avec ses deux valeurs propres sur la diagonale de la matrice. L'espace de Hilbert du spin 1/2 est donc représenté par des vecteurs à deux composantes (complexes en général), et les opérateurs agissant sur ces vecteurs, des matrices complexes 2×2 .

Dans la Fig. 2.2, on montre une séquence de mesures du spin selon différentes composantes du vecteur. Si on fixe la composante z et par la suite on fixe aussi la composante x , le résultat est que la composante z devient indéterminée : c'est un cas du principe d'incertitude, on ne peut pas mesurer les composantes du vecteur de spin. Une composante z contient les deux composantes x , et au même temps, une composante x contient les deux composantes z ; c'est impossible avec les vecteurs réels de l'espace ordinaire. On constate que l'état x du spin S_x est une superposition de états de base du spin z (on note $|x_{\pm}\rangle$ les deux états de S_x); si on remplace x par y on obtient bien évidemment des résultats analogues : les états S_y ($|y_{\pm}\rangle$) sont aussi des superpositions des états de base (qu'on a choisi étant ceux de S_z),

$$|x_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\rangle \pm e^{i\delta_1} |\downarrow\rangle \right) \quad (2.29)$$

$$|y_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\rangle \pm e^{i\delta_2} |\downarrow\rangle \right) \quad (2.30)$$

où on a introduit deux phases à spécifier en accord avec les observations de

l'expérience. Les facteurs $1/\sqrt{2}$ assurent le respect des probabilités :

$$|\langle \uparrow | x_{\pm} \rangle|^2 = 1/2, \quad (2.31)$$

comme cela se déduit de la situation présentée dans la Fig. 2.2 (panneau supérieur). Si maintenant on remplaçait les filtres en z par des filtres en y , on obtiendrait l'équivalent de (2.31) sous la forme,

$$|\langle y_{\pm} | x_{\pm} \rangle|^2 = 1/2, \quad |1 \pm e^{i(\delta_1 - \delta_2)}| = \sqrt{2} \Rightarrow \delta_1 = 0, \quad \delta_2 = \pi/2, \quad (2.32)$$

où le choix de phases permet de respecter l'orientation droite du système de coordonnées (x, y, z) . En substituant ces résultats dans (2.29)-(2.30) on obtient les états propres de S_x, S_y , dans la base de S_z . À partir de ces expressions il est facile d'écrire explicitement les matrices des opérateurs,

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.33)$$

2.4 Compléments et problèmes

2.4.1 Matrices de Pauli

Les matrices de Pauli $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$, sont simplement reliées aux opérateurs du spin $S = 1/2$ de l'électron :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.34)$$

$S = \hbar\sigma/2$. Elle forment une base de l'espace de matrices $M \in \mathbb{C}^{2 \times 2}$:

$$M = a\sigma_0 + \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (2.35)$$

avec σ_0 la matrice identité et $(a, \mathbf{b}) \in \mathbb{C}$ quatre nombres complexes arbitraires. En particulier, si les coefficients sont réels, la matrice M est hermitienne.

À partir des formules explicites, on démontre par calcul direct,

- ▷ $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1, \quad \boldsymbol{\sigma}^2 = 3;$
- ▷ $[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z$ et permutations paires $p_+ = xyz, zxy, yzx$, pour les permutations impaires $p_- = yxz, xzy, zyx$ le signe change $[\sigma_x, \sigma_z] = -2i\sigma_y$, ou en notation tensorielle,

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k, \quad i, j, k = \{x, y, z\}, \quad \boldsymbol{\sigma} \wedge \boldsymbol{\sigma} = 2i\boldsymbol{\sigma} \quad (2.36)$$

avec ε_{ijk} le tenseur complètement antisymétrique de Levi-Civita (il est égal à 1 pour p_+ , -1 pour p_- , et zéro autrement);

- ▷ en général, le produit de deux matrices de Pauli se réduit à une combinaison linéaire de matrices de Pauli :

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} + i\varepsilon_{ijk}\sigma_k,$$

on suppose la convention d'Einstein par laquelle il y a une somme implicite sur les indices répétés ($a_i b_i = \sum_i a_i b_i$).

- ▷ l'anticommutateur est $\{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij};$
- ▷ si $\alpha \in \mathbb{R}$ et $\hat{\mathbf{n}}$ est de module 1, on a,

$$e^{i\alpha\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma}} = \cos(\alpha)\sigma_0 + \sin(\alpha)\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma},$$

$\alpha = \alpha\hat{\mathbf{n}}$ est un angle orienté autour de l'axe de rotation $\hat{\mathbf{n}}$.

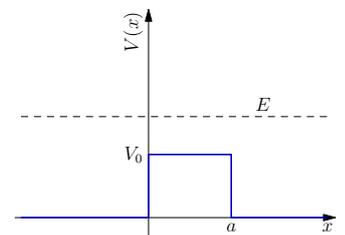
2.4.2 Logiciel de calcul symbolique

La résolution des problèmes à une dimension pour des potentiels constants par morceaux, requiert souvent des longs calculs algébriques. L'utilisation des logiciels de calcul symbolique est particulièrement adaptée à ce type de problèmes. Pour illustrer cette utilisation on considère le problème de la particule traversant une barrière de potentiel : $V(x) = V_0 > 0$ dans l'intervalle $x \in (0, a)$.

Les paramètres physiques sont l'énergie de la particule E , la hauteur de la barrière V_0 et sa largeur a . Avec a l'unité de longueur et \hbar^2/ma^2 l'unité d'énergie, on pose $m = a = \hbar = 1$ et on définit le rapport d'énergies $\varepsilon = E/V_0$. La solution dépend donc de deux paramètres sans dimension ε, V (on note V, V_0 en unités d'énergie). On suppose l'amplitude de la fonction d'onde entrante égale à l'unité. L'amplitude de l'onde réfléchie est r , celle de l'onde transmise t , et dans la barrière on a la superposition de deux ondes d'amplitude C, D .

Definition de variables :

```
1 x = var('x', domain='real')
2 E, V = var('E,V', domain='real')
3 k, q, kappa = var('k,q,kappa', domain='real')
4 r, C, D, t = var('r,C,D,t', domain='real')
```



Barrière de potentiel.

La fonction d'onde sur les trois régions :

```
1 psi(x) = [e**(I*k*x) + r*e**(-I*k*x),
2           C*e**(I*q*x) + D*e**(-I*q*x),
3           t*e**(I*k*x)]
```

Solution du système d'équations linéaires (continuité et continuité de la dérivée de la fonction d'onde) :

```
1 sol = solve([psi(0)[0] == psi(0)[1],
2             diff(psi(x)[0], x).subs(x==0) == diff(psi(x)[1], x).subs(x==0),
3             psi(1)[1] == psi(1)[2],
4             diff(psi(x)[1], x).subs(x==1) == diff(psi(x)[2], x).subs(x==1)],
5             r, t, C, D, solution_dict = True)
```

Amplitude de transmission (avec quelques simplifications) :

```
1 tt=((sol[0][t]*e**(I*k)).simplify_full()*e**(-I*k)
2 tt
```

$$\frac{4kqe^{(-ik+iq)}}{k^2 + 2kq + q^2 - (k^2 - 2kq + q^2)e^{(2iq)}} \quad (2.37)$$

Le coefficient de transmission T est le carré de la valeur absolue de l'amplitude de transmission :

```
1 trans=((tt.real()+I*tt.imag())*(tt.real()-I*tt.imag()))\
```

```
2 simplify_full()
3 trans
```

$$\frac{4k^2q^2}{4k^2q^2 + (k^4 - 2k^2q^2 + q^4)\sin(q)^2} \quad (2.38)$$

On calcule également le coefficient de réflexion R :

```
1 rr = ((sol[0][r]*e**(I*k)).simplify_full()*e**(-I*k)
2 refle = ((rr.real()+I*rr.imag()*(rr.real()-I*rr.imag()))).\
3 simplify_full()
4 refle
```

$$\frac{(k^4 - 2k^2q^2 + q^4)\sin(q)^2}{4k^2q^2 + (k^4 - 2k^2q^2 + q^4)\sin(q)^2} \quad (2.39)$$

et on vérifie que la somme $T + R = 1$,

```
1 (trans + refle).simplify_full()
```

donne effectivement 1.

On exprime maintenant le coefficient de transmission en fonction de l'énergie de la particule $E = \varepsilon V$ et du potentiel de la barrière V ,

```
1 T(epsilon, V) = trans.subs( { k : sqrt(2*epsilon*V), \
2 q : sqrt(2*V*(epsilon-1)) } ).\
3 simplify_full()
4 T(epsilon, V)
```

$$\frac{4\varepsilon(\varepsilon - 1)}{4\varepsilon(\varepsilon - 1) + \sin^2\left[\sqrt{2V(\varepsilon - 1)}\right]} \quad (2.40)$$

formule valable dans l'intervalle $\varepsilon \in (1, \infty)$ ($E > V$).

Si l'énergie de la particule est inférieure à celle de la barrière, il suffit de faire la substitution $q = i\kappa$ dans les formules précédentes pour obtenir le coefficient de transmission dans l'intervalle $\varepsilon \in (0, 1)$:

```
1 tti = ((sol[0][t].subs(q==I*kappa)*e**(I*k)).\
2 simplify_full()*e**(-I*k)
3 transi = ((tti.real()+I*tti.imag()*(tti.real()-I*tti.imag()))).\
4 simplify_full()
5 Ti(epsilon,V) = transi.subs( { k : sqrt(2*epsilon*V), \
6 kappa : sqrt(2*V*(1-epsilon)) } ).simplify_exp()
7 Ti(epsilon,V)
```

$$\frac{16(\varepsilon^2 - \varepsilon)e^{(2\sqrt{2}\sqrt{V}\sqrt{-\varepsilon+1})}}{2(8\varepsilon^2 - 8\varepsilon + 1)e^{(2\sqrt{2}\sqrt{V}\sqrt{-\varepsilon+1})} - e^{(4\sqrt{2}\sqrt{V}\sqrt{-\varepsilon+1})} - 1} \quad (2.41)$$

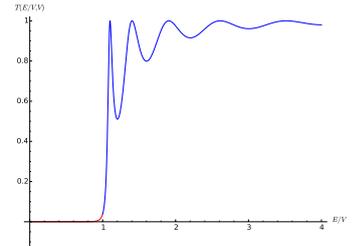
Les formules (2.38) et (2.41) permettent de représenter graphiquement le coefficient de transmission pour toutes les énergies,

```

1 p = plot(T(epsilon, 49), epsilon, 1., 4. )
2 p1 = plot(Ti(epsilon, 49), epsilon, 0., 1. , color = 'red')
3 p2=p1+p
4 show(p2, axes_labels=[ '$E/V$', '$T(E/V, V)$' ],
5     xmin = 0, ymin = -0.1, fontsize = 12, figsize = 4)

```

Nous notons que pour des énergies plus petites que celles de la barrière, la particule a une probabilité non nulle de traverser, c'est l'effet tunnel : effet caractéristique de la mécanique quantique sans équivalent classique. En plus, pour certaines valeurs de l'énergie, la transmission est parfaite $T = 1$; pour ces énergies la barrière est transparente.



Coefficient de transmission d'une barrière de potentiel.

2.4.3 Exercices

- Démontrer l'identité de Baker, jusqu'au deuxième ordre en A :

$$e^A B e^{-A} = B + [A, B] + \frac{1}{2}[A, [A, B]] + \dots$$

avec A, B deux opérateurs quelconques.

Solution. Il suffit de développer les deux exponentielles $e^{\pm A} = 1 \pm A + A^2/2 + \dots$ et d'effectuer les multiplications en respectant l'ordre des opérateurs. Une forme alternative, plus facile, est de définir la fonction $F(t) = e^{tA} B e^{-tA}$ et de calculer les dérivées successives. On obtient le résultat général par récurrence.

- Démontrer la formule

$$e^A e^B = e^{A+B+\frac{1}{2}[A,B]},$$

avec deux opérateurs A, B qui commutent avec leur commutateur.

Solution. On calcule la dérivée de la fonction $F(t) = e^{tA} e^{tB}$, et on intègre l'équation différentielle résultante, sur laquelle on a utilisé l'exercice précédent pour changer l'ordre de facteurs, de sorte d'obtenir $dF/dt \sim F$.

- Soient A et B deux opérateurs hermitiens qui ne commutent pas. Si on prépare un système dans l'état $|a\rangle$, la valeur d'une mesure de A est $A|a\rangle = a|a\rangle$. Si on mesure ensuite B , $B|b\rangle = b|b\rangle$ la valeur de la mesure, b , ne sera connue qu'avec une certaine probabilité (l'état $|b\rangle$ est une superposition des états $|a\rangle$). Cette probabilité est donnée par $|\langle a|b\rangle|^2$. En général pour deux opérateurs incompatibles (qui ne commutent pas entre eux), les résultats de mesures A, B d'un système quantique dans l'état $|\psi\rangle$, auront une dispersion $\langle \Delta A \rangle$ et $\langle \Delta B \rangle$:

$$\langle \Delta A \rangle = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}, \quad \langle \Delta B \rangle = \sqrt{\langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2}.$$

Démontrer la relation d'incertitude :

$$\langle \Delta A \rangle \langle \Delta B \rangle \geq \frac{1}{2}|C|, \quad [A, B] = iC.$$

Solution. On calcule la norme de $(A' + i\lambda B')|\psi\rangle$, où $A' = A - \langle A \rangle$, idem pour B' ; et on minimise le polynôme en λ .

- Montrez que les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont réels. Montrez que les vecteurs propres correspondant à deux valeurs propres différentes sont orthogonaux.
- Trouvez les valeurs propres et les vecteurs propres des matrices de Pauli.
- Quelles conditions doivent remplir les complexes a, b, c, d , pour que la matrice

$$A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = A^\dagger$$

soit hermitienne. Montrez que la matrice hermitienne peut s'écrire comme,

$$A = r \begin{pmatrix} x + y & e^{i\phi} \\ e^{-i\phi} & x - y \end{pmatrix}$$

avec r, ϕ, x, y des paramètres réels. Trouvez les valeurs propres et les vecteurs propres de A .

7. Le hamiltonien d'un système s'écrit $H = H_0 + V$, avec H_0 un système dont on connaît ses états propres, et V une perturbation. On suppose que H_0 possède deux états propres (orthonormaux) qu'on note $|1\rangle$ et $|2\rangle$, tous les deux d'énergie E_0 (valeurs propres de H_0). Dans cette base l'opérateur V possède les éléments de matrice $\langle 1|V|1\rangle = \langle 2|V|2\rangle = 0$ et $\langle 1|V|2\rangle = \langle 2|V|1\rangle = v$. Calculez les niveaux d'énergie et les états propres du système perturbé H (dans la base de H_0).

8. Soient c et c^\dagger deux opérateurs dont l'anti-commutateur satisfait

$$\{c, c\} = \{c^\dagger, c^\dagger\} = 0, \text{ et } \{c, c^\dagger\} = cc^\dagger + c^\dagger c = 1,$$

Soit le hamiltonien

$$H = \epsilon cc^\dagger,$$

avec $\epsilon = \text{const.}$ Démontrez que H est hermitien. Montrez que H^2 s'exprime en fonction de H et calculez les valeurs propres de H .

9. Le commutateur des opérateurs de position x et d'impulsion p est $[x, p] = i\hbar$; démontrez $[x^n, p] = i\hbar n x^{n-1}$; calculez $[f(x), p]$.

10. Soient X et P les opérateurs position et impulsion, respectivement. Calculez le commutateur :

$$\left[X, \exp\left(\frac{iPa}{\hbar}\right) \right].$$

avec a une constante ayant les unités de longueur. Démontrez que dans la représentation position $|x\rangle$,

$$X|x\rangle = x|x\rangle,$$

on a,

$$\exp\left(\frac{iPa}{\hbar}\right)|x\rangle = \text{const. } |x - a\rangle.$$

Quelle est la signification physique de l'opérateur $\exp(iPa/\hbar)$.

11. En mécanique classique le moment cinétique ou moment angulaire est donné par $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$, le produit vectoriel de la position \mathbf{r} (rayon de rotation) et de l'impulsion. En remplaçant l'impulsion par son opérateur $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, on obtient l'opérateur du moment angulaire :

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x,$$

en coordonnées cartésiennes. Montrez que les composantes L_x, L_y, L_z sont des opérateurs hermitiens et calculez leurs commutateurs $[L_i, L_j]$.

Supposez qu'il existe un état propre $|s\rangle$ de L^2 dont la valeur propre est 0. Démontrez que $|s\rangle$ est vecteur propre des opérateurs L_x, L_y, L_z et calculez leurs valeurs propres.

Chapitre 3

Principes de la mécanique quantique

3.1 Postulats

Le cadre conceptuel de la mécanique quantique est basé sur des postulats au contenu essentiellement mathématique. Bien que ces postulats soient en accord avec les observations empiriques, ils ont une portée générale qui dépasse donc leur base expérimentale. Les phénomènes quantiques échappent à la logique formelle, même si on parle de probabilité, les fondements de la mécanique quantique ne peuvent pas s'énoncer en termes probabilistes. En effet, un des piliers de la théorie des probabilités, l'axiome de Kolmogorov :

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B)$$

n'est pas valable en mécanique quantique.¹

Les postulats de la mécanique quantique sont :

1. (Principe de superposition). À un système quantique on associe un espace de Hilbert \mathcal{H} ; l'état du système est un vecteur de cet espace, $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$. Les états quantiques peuvent être interprétés comme des amplitudes de probabilité : si $|\varphi\rangle$ et $|\psi\rangle$ sont deux états, le produit scalaire dans l'espace de Hilbert $|\langle\varphi|\psi\rangle|^2$ est la probabilité de trouver le système dans l'état $|\varphi\rangle$ s'il était dans l'état $|\psi\rangle$, ou vice-versa.
2. (Règle de Born). Les observables et grandeurs physiques correspondent aux opérateurs hermitiens A agissant sur les états de l'espace \mathcal{H} . Si un système quantique est dans un état $|\psi\rangle$, le résultat de la mesure de A est a , valeur propre de A , avec une probabilité $|\langle a|\psi\rangle|^2$, où $|a\rangle$ est l'état propre associé à la valeur propre a :

$$A|a\rangle = a|a\rangle, \quad a = \langle a|A|a\rangle.$$

Si l'état est $|a\rangle$ la mesure de A résulte en a avec probabilité 1 (*collapse* ou *réduction* de la fonction d'onde).

¹Voir sur ce point la discussion de Feynman sur l'expérience d'interférence d'électrons (fentes de Young), dans « Lectures » (vol. 3, ch. 1). En ligne : Feynman Lectures [http://feynmanlectures.caltech.edu/III_toc.html].

3. (Évolution unitaire). La dynamique de l'état $|\psi(t)\rangle$ d'un système quantique, est régie par son Hamiltonien H . Il satisfait l'équation de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (3.1)$$

laquelle assure la préservation des probabilités $\langle \psi | \psi \rangle$. Le hamiltonien peut comporter des termes de couplage du système quantique avec des champs classiques extérieurs. Par contre, (3.1) n'est pas appropriée pour décrire les sous-systèmes d'un système quantique.

À ces axiomes on peut ajouter le principe d'exclusion de Pauli et l'identité de particules pour les systèmes à plusieurs particules, ainsi que le principe de correspondance entre la mécanique classique et la mécanique quantique.

3.2 Observables compatibles

Caractériser un système quantique revient à trouver une base (complète) de son espace de Hilbert (selon le principe de superposition). Or, s'il existe un observable A dont son opérateur commute avec le hamiltonien $[A, H] = 0$, ils auront une base commune. En effet, d'une façon générale pour deux observables quelconques A, B , avec $[A, B] = 0$, une base $|n\rangle$ de A , $A|n\rangle = a_n|n\rangle$, est aussi une base de B . Autrement dit, la matrice $\langle m|B|n\rangle$ est diagonale :

$$0 = \langle m|[A, B]|n\rangle = (a_m - a_n) \langle m|B|n\rangle,$$

implique

$$\langle m|B|n\rangle = \delta_{m,n} \langle n|B|n\rangle.$$

Deux observables qui commutent sont *compatibles* : quelque soit l'ordre de deux mesures successives, le résultat sera le même. Si on désigne un état commun par $|ab\rangle$,

$$A|ab\rangle = a|ab\rangle, \quad B|ab\rangle = b|ab\rangle,$$

on a aussi, $AB|ab\rangle = ab|ab\rangle = ba|ab\rangle = BA|ab\rangle$, et leur différence s'annule.

Par contre, pour deux observables incompatibles $[A, B] \neq 0$, selon la séquence de mesures on peut obtenir de résultats différents. Par exemple la mesure de A pour sélectionner l'état $|a\rangle$, suivie de la mesure de C pour obtenir l'état $|C\rangle$, avec probabilité $|\langle C|a\rangle|^2$, ne donne pas le même résultat que si on fait une mesure intermédiaire d'un autre observable B et on somme sur tous les résultats possibles b_n , $\sum_n |b_n\rangle \langle b_n| = 1$:

$$|\langle C|a\rangle|^2 = \left| \sum_n \langle C|b_n\rangle \langle b_n|a\rangle \right|^2 \neq \sum_n |\langle C|b_n\rangle|^2 |\langle b_n|a\rangle|^2.$$

Ce résultat montre que le processus de mesure quantique est fondamentalement différent des celle sur des systèmes classique : mesurer C après A dépend du fait de mesurer B , quelque soit le résultat de B . La relation,

$$P(c|a) = \sum_b P(c|b)P(b|a)$$

entre les probabilités conditionnelles, n'est pas toujours valable en quantique, en particulier si les observables A, B, C ne sont pas compatibles (il n'existe pas de base commune aux trois opérateurs).²

Le processus de *mesure* en mécanique quantique est fondamentalement différent du processus classique, selon lequel il renseigne sur l'état préalable du système et la valeur de la grandeur testée. La mesure en mécanique quantique sélectionne, parmi la superposition d'états préalables, celui qui est testé. Si la mesure porte sur l'observable associée à l'opérateur A , dont les possibles valeurs mesurées sont les valeurs propres a_n correspondant aux états $|n\rangle$ (possiblement dégénérés), l'état du système peut être considéré comme étant une superposition des états de la base de l'espace de Hilbert $\{|m\rangle, m = 1, 2, \dots\}$, et la mesure comme une projection P_n sur un de ces états $m = n$:

$$|\psi\rangle = \sum_n \psi_n |n\rangle \quad \rightarrow \quad \frac{P_n |\psi\rangle}{\langle \psi | P_n | \psi \rangle^{1/2}}$$

où on a utilisé la propriété $P_n^2 = P_n$, du projecteur sur l'état $|n\rangle$, et où le dénominateur garantit la normalité de l'état obtenu suite à la mesure de $a_n = \langle n | A | n \rangle$. Une des conséquences du fait que la mesure se ramène à effectuer une projection sur un état particulier, est que l'espace de Hilbert du système initialement déployé par la base des $|n\rangle$, est réduit par le processus de mesure au sous-espace de vecteurs propres correspondants à la valeur propre a_n , de dimension égale à sa dégénérescence. Ce rétrécissement de l'espace de Hilbert illustre le caractère irréversible de la mesure quantique : la mesure s'accompagne d'une perte d'information sur l'état précédent au même temps qu'elle fixe l'état suivant. Pourtant il ne faut pas confondre cette irréversibilité avec la réversibilité microscopique des systèmes quantiques.

En effet, considérons deux observables A, B dont la mesure donne deux valeurs possibles $\{\text{VRAI}, \text{FAUX}\}$, et comparons les résultats de la succession causale des mesures A, B et B, A . On obtient, en utilisant les règles des probabilités quantiques, que la mesure de B suivant la mesure de A , avec $A = \text{VRAI}$, est équivalente à la mesure de $A = \text{VRAI}$ suivant la mesure de B , exactement comme en physique classique.³

3.3 Principe de correspondance

L'opérateur unitaire,

$$U(t, t_0) = e^{-iH(t-t_0)/\hbar} \quad (3.2)$$

satisfait à l'équation de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = i\hbar(-i/\hbar) H e^{-iH(t-t_0)/\hbar} = H U(t, t_0)$$

avec la condition initiale $U(t_0, t_0) = 1$. On peut en conséquence écrire,

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle, \quad (3.3)$$

²Voir la discussion sur la compatibilité d'observables dans le livre de Sakurai, p. 29 [12].

³Voir la discussion sur la réversibilité « causale » dans les notes de cours de François David <http://arxiv.org/abs/1211.5627>.

la solution de l'équation de Schrödinger avec condition initiale l'état $|\psi_0\rangle = |\psi(t_0)\rangle$. L'opérateur U translate temporellement l'état quantique, on dit que U est l'opérateur d'évolution de l'état quantique. Puisqu'il est unitaire, il préserve la norme, et donc la probabilité, de l'état quantique. La composition de U avec lui même donne aussi un opérateur U :

$$U(t, t_0) = U(t, t_1)U(t_1, t_0),$$

il forme un groupe dépendant d'un paramètre réel continu t . Un groupe est une structure algébrique fermée par rapport à une règle de composition (ici le produit d'opérateurs) ayant un élément unité (ici $U(t, t) = 1$) et muni d'une inverse : $U(t, t_0)U(t_0, t) = 1$. Les équations (3.1) et (3.2) sont équivalentes. Si on imagine un renversement du temps, ce qui reviendrait à échanger t_0 et t , on peut constater que $U(t_0, t)$ est l'opérateur d'évolution du bra $\langle\psi|$, dont la dynamique suit l'équation de Schrödinger adjointe :

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

La combinaison des deux formes de l'équation de Schrödinger conduit à la loi de conservation de la norme :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 0. \quad (3.4)$$

Les équations (3.19) et (3.4) permettent d'envisager une forme alternative de description de la dynamique quantique, en termes d'évolution non pas de l'état mais de l'observable. En effet, soit A un observable, on constate que sa valeur moyenne dans l'état $\psi(t)$ satisfait la relation,

$$\begin{aligned} \langle A \rangle (t) &= \langle\psi(t)|A|\psi(t)\rangle = \langle\psi(0)|U(0, t)AU(t, 0)|\psi(0)\rangle \\ &= \langle\psi(0)|e^{iHt/\hbar}Ae^{-iHt/\hbar}|\psi(0)\rangle \\ &= \langle\psi(0)|A(t)|\psi(0)\rangle = \langle A(t) \rangle, \end{aligned}$$

où par simplicité on a choisi $t_0 = 0$. L'opérateur dépendant du temps,

$$A(t) = e^{iHt/\hbar}Ae^{-iHt/\hbar} \quad (3.5)$$

est un opérateur de Heisenberg, ou dans la représentation de Heisenberg : la dépendance temporelle de l'état quantique a été transférée à l'observable, tout en conservant la valeur moyenne (observable). L'évolution de l'opérateur dans cette représentation est régie par l'équation de Heisenberg :

$$i\hbar \frac{d}{dt} A(t) = [A(t), H] \quad (3.6)$$

comme on le démontre par dérivation de (3.5). Par comparaison avec l'équation classique de Liouville, cette forme de la dynamique quantique permet d'énoncer le principe de correspondance.

En mécanique classique une fonction quelconque f de variables de l'espace de phase, positions x et impulsions p (en dimensions quelconque), $f(x, p)$ évolue selon

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial f}{\partial p} \frac{dp}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial x} = \{f, H\},$$

où dans la dernière égalité, on a utilisé la définition du crochet de Poisson. En comparant avec l'équation de Heisenberg, on obtient le principe de correspondance :

$$\{\cdot, \cdot\} \leftrightarrow \frac{1}{i\hbar}[\cdot, \cdot]. \quad (3.7)$$

En mécanique quantique on remplace donc le crochet de Poisson entre deux fonctions de l'espace de phases par le commutateur entre les deux opérateurs correspondants. Ce principe permet de *quantifier* un système classique : il suffit de remplacer l'observable classique par un opérateur hermitien, dont l'algèbre du crochet de Poisson est remplacée par celle du commutateur. Par exemple, pour les observables position et impulsion on a

$$\{x, p\} = 1 \leftrightarrow [x, p] = i\hbar. \quad (3.8)$$

Une conséquence immédiate de (3.6) est que dans le cas où l'opérateur A commute avec le hamiltonien $[A, H] = 0$, l'observable A est une intégrale de mouvement ; comme c'est le cas en mécanique classique avec les fonctions de l'espace de phase dont le crochet de Poisson avec le hamiltonien s'annule.

3.4 Représentations

Selon la nature du système quantique, l'espace de Hilbert associé peut avoir une dimension finie, comme dans le cas du spin 1/2, ou infinie, comme pour une particule dans un potentiel $V(x)$. L'opérateur du spin 1/2 agit sur un espace de Hilbert de dimension 2, correspondant aux deux états de spin orthogonaux : les kets $|+\rangle$ (spin up \uparrow) et $|-\rangle$ (spin down \downarrow) forment une base orthonormale, complète, de l'espace de Hilbert de spin :

$$S_z |s\rangle = s \frac{\hbar}{2} |s\rangle, \quad \langle s|s'\rangle = \delta_{ss'}, \quad \sum_s |s\rangle \langle s| = 1, \quad s = \{+, -\}.$$

Dans le cas de l'opérateur de position X , le spectre est continu :

$$X |x\rangle = x |x\rangle, \quad x \in \mathbb{R}, \quad (3.9)$$

puisque chaque point x correspond à un état quantique de position $|x\rangle$ différent. Les conditions d'orthonormalité et de complétude de la base s'écrivent alors,

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x'), \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \langle x| = 1, \quad (3.10)$$

où la somme (comparer à (2.17)) a été remplacée par une intégrale et la delta de Kronecker par celle de Dirac. Un état $|\psi\rangle$ dans l'espace de Hilbert d'une particule dans un potentiel, peut donc s'écrire comme superposition des états $|x\rangle$, de la base position :

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \langle x|\psi\rangle \quad \langle x|\psi\rangle = \psi(x) \in \mathbb{C}, \quad (3.11)$$

où les « coordonnées » $\psi(x)$ sont les amplitudes de probabilité ou simplement, la fonction d'onde de la particule dont la valeur absolue au carré donne la densité de probabilité de la position (comparer à (2.18)). L'espace de

Hilbert est *représenté* par la base $|x\rangle$ de position. L'équation (3.11) établit une correspondance entre l'état quantique $|\psi\rangle$, vecteur de l'espace de Hilbert, et l'ensemble de coordonnées complexes $\psi(x)$: toute opération entre états pourra être traduite en opération entre les coordonnées, d'où le nom de représentation.

D'une façon équivalente on peut définir la base $|p\rangle$ d'impulsion, comme celle dans laquelle l'opérateur impulsion P est diagonal :

$$P |p\rangle = p |p\rangle, \quad p \in \mathbb{R}, \quad (3.12)$$

avec les propriétés,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp |p\rangle \langle p| = 1, \quad \langle p|p'\rangle = \delta(p - p').$$

Dans la *représentation d'impulsion* l'espace de Hilbert d'une particule quantique, est déployé par la base des états $|p\rangle$, d'impulsion définie. Dans cette espace les coordonnées d'un état $|\psi\rangle$ sont données par la fonction $\psi_p = \langle p|\psi\rangle$.

Le lien entre la représentation position et la représentation impulsion est donnée par la relation,

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}, \quad (3.13)$$

que l'on peut motiver par le calcul suivant : on a

$$\delta(x - x') = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ik(x-x')} = \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{e^{-ipx'/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$

mais aussi, en utilisant la décomposition de l'unité dans la base des impulsions $\int dp |p\rangle \langle p| = 1$,

$$\delta(x - x') = \langle x|x'\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x|p\rangle \langle p|x'\rangle,$$

ce qui permet d'identifier (3.13). On a par conséquent,

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x|p\rangle \langle p|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{ipx/\hbar} \psi_p, \quad (3.14)$$

formule semblable à la transformée de Fourier, à une constante de normalisation près.

L'opérateur impulsion dans la base de position est donnée par les éléments de matrice,

$$\begin{aligned} \langle x|P|x'\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x|P|p\rangle \langle p|x'\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp p \langle x|p\rangle \langle p|x'\rangle = \\ &= \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{ipx/\hbar} e^{-ipx'/\hbar} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x'), \end{aligned} \quad (3.15)$$

ce qui correspond bien à l'identification habituelle de l'opérateur impulsion $P = -i\hbar d/dx$, comme opérateur différentiel.

Une conséquence intéressante de ce résultat est qu'il permet de calculer le commutateur des opérateurs position X et impulsion P :

$$\begin{aligned}\langle x|XP|x'\rangle &= -xi\hbar \frac{\partial}{\partial x} \delta(x-x') \\ \langle x|PX|x'\rangle &= -x'i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \delta(x-x'),\end{aligned}$$

et, en faisant la différence,

$$\langle x|[X,P]|x'\rangle = -(x-x')i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \delta(x-x') = i\hbar \delta(x-x')$$

ce qui conduit à l'expression du commutateur,

$$[X,P] = i\hbar, \quad (3.16)$$

résultat qui coïncide avec celui obtenu en évoquant le principe de correspondance (3.8).

Le produit scalaire de deux états $|\psi\rangle$ et $|\phi\rangle$, peut être explicitement calculé en représentation position,

$$\langle \phi|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle \phi|x\rangle \langle x|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi^*(x)\psi(x), \quad (3.17)$$

à partir de leurs fonctions d'onde $\psi(x)$ et $\phi(x)$, respectivement. Un développement similaire peut se faire en base impulsion.

Une base particulièrement importante, et utile pour les applications, est celle des vecteurs propres $|\phi_E\rangle$ du hamiltonien H ,

$$H|\phi_E\rangle = E|\phi_E\rangle$$

où E est le spectre d'énergie du système quantique. Si le spectre d'énergie est discret, on note les états d'énergie E_n par les kets $|n\rangle$, ils forment une base :

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad \langle m|n\rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |n\rangle \langle n| = 1, \quad |\psi\rangle = \sum_n \psi_n |n\rangle \quad (3.18)$$

avec $|\psi\rangle$ un état quelconque. Si le spectre est continu, la somme devient une intégrale sur toutes les énergies. Par exemple, en représentation position, la fonction d'onde au point x et au temps t est,

$$\psi(x,t) = \langle x|\psi(t)\rangle = \int dE \psi_E(t) \langle x|\phi_E\rangle = \int dE \psi_E(t) \phi_E(x)$$

où $\phi_E(x)$ sont les fonctions d'onde des états d'énergie fixe E , et $\psi_E(t)$ les amplitudes de probabilité des états d'énergie E au temps t .

3.5 Symétries

On a vu au chapitre 2 que les changements de repère étaient régis par un opérateur unitaire U , et qu'ils étaient équivalents à une redéfinition des vecteurs à l'aide de U^\dagger . On peut naturellement se demander quelles sont les conséquences sur la dynamique de la transformation,

$$|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle = U|\psi\rangle. \quad (3.19)$$

Propriété de la dérivée de la delta de Dirac :

$$x \frac{d}{dx} \delta(x) = -\delta(x)$$

où U est un opérateur unitaire indépendant du temps. En insérant cette transformation dans l'équation de Schrödinger (sur l'espace de Hilbert),

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi'\rangle = UHU^\dagger |\psi'\rangle = H' |\psi'\rangle, \quad H' = UHU^\dagger. \quad (3.20)$$

Si H, U sont des opérateurs compatibles, $[H, U] = 0$,

$$H' = UHU^\dagger = H \quad (3.21)$$

l'équation de Schrödinger reste inchangée après la transformation :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi'\rangle = H' |\psi'\rangle,$$

par conséquent la dynamique ainsi que le système quantique sont *invariants* vis-à-vis de la transformation opérée par U . On dit que le système quantique possède une *symétrie*.

Exemples de transformations spatiales associées à des symétries sont le changement de signe de coordonnées (réflexion), la translation et la rotation :

- ▷ Parité $P|x\rangle = |-x\rangle$ où $|x\rangle$ est le ket position, labellisé par le vecteur position $x \in \mathbb{R}^3$.
- ▷ Translation $T_a|x\rangle = |x + a\rangle$, avec $a \in \mathbb{R}^3$ un paramètre continu.
- ▷ Rotation autour de l'axe \hat{n} d'angle θ , $R_{\hat{n}}(\theta)|x\rangle = |O_{\hat{n}}(\theta)x\rangle$ où R est un opérateur sur l'espace de Hilbert (dont la base est $|x\rangle$) et O est un opérateur qui agit sur \mathbb{R}^3 (matrice de rotation). La rotation dépend aussi d'un paramètre continu, l'angle $\theta \in \mathbb{R}$, en plus de deux paramètres qui permettent de déterminer la direction \hat{n} (vecteur unitaire).

On remarque que les opérateurs P, T, R ont les propriétés algébriques d'un *groupe*. Par exemple le produit de deux translations est aussi une translation :

$$T_a T_b = T_{a+b};$$

la translation T_{-a} est l'inverse de la translation T_a , puisque

$$T_a T_{-a} = 1,$$

où $1 = T_0$ est l'élément unité : la translation qui ne change pas l'état quantique $|x\rangle$.

Observons quelques propriétés de l'opérateur de parité (leur démonstration est immédiate) :

$$P^2 = 1, \quad P = P^{-1}, \quad P|\pm\rangle = \pm 1|\pm\rangle,$$

où ± 1 sont les deux valeurs propres de P , de vecteurs propres $|\pm\rangle$, respectivement. Pour une particule dans un potentiel paire ($[H, P] = 0$), les fonctions d'onde pourront être classifiées en deux catégories, paires et impaires, correspondant à des niveaux d'énergie différents (pour un spectre non dégénéré).

On cherche maintenant l'opérateur unitaire associé aux symétries de translation et de rotation. Il est plus simple de commencer par la translation en une dimension, et par la suite de généraliser à plusieurs dimensions et à d'autres symétries dépendantes des paramètres continus. L'idée c'est

de décomposer la translation du point x au point $x + a$, en N pas tels que $a = N\Delta x$ et de faire la limite $N \rightarrow \infty$. On fait l'hypothèse que l'opérateur $T_{\Delta x}$ est proche de l'unité pour $\Delta x \rightarrow 0$,

$$T_{\Delta x} |x\rangle = |x + \Delta x\rangle = (1 - i\Delta x K) |x\rangle,$$

où K est un opérateur hermitien. En effet, comme $T_{\Delta x}$ est unitaire, on a,

$$1 = T_{\Delta x}^\dagger T_{\Delta x} = (1 + i\Delta x K^\dagger)(1 - i\Delta x K) = 1 + i(K^\dagger - K) \Rightarrow K^\dagger = K.$$

On vérifie aussi que composer deux translations de Δx est équivalent à une translation de $2\Delta x$,

$$T_{\Delta x} T_{\Delta x} = (1 - i\Delta x K)(1 - i\Delta x K) = 1 - i(2\Delta x)K = T_{2\Delta x}$$

(on travaille à l'ordre $O(\Delta x)$). En généralisant, on trouve :

$$T_a = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - i\frac{a}{N}K\right)^N = e^{-iaK}, \quad T_a |x\rangle = |x + a\rangle \quad (3.22)$$

où l'exponentielle d'un opérateur A est définie par la série,

$$\exp(A) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^n}{n!} = 1 + A + \frac{A^2}{2} + \dots$$

On a donc l'expression de l'opérateur de translation comme un opérateur unitaire $T_a = e^{iK a}$, l'exponentielle de l'opérateur hermitien K . On va montrer que cet opérateur est relié à l'opérateur d'impulsion P .

Calculons maintenant le commutateur $[X, T_{\Delta x}]$:

$$X T_{\Delta x} |x\rangle = X |x + \Delta x\rangle = (x + \Delta x) |x + \Delta x\rangle = x |x\rangle - i\Delta x X K |x\rangle,$$

où on a utilisé $X |x\rangle = x |x\rangle$; en plus,

$$T_{\Delta x} X |x\rangle = x |x + \Delta x\rangle = x(1 - i\Delta x K) |x\rangle = x |x\rangle - i\Delta x K X |x\rangle =$$

En faisant la différence on obtient $[X, T_{\Delta x}] = \Delta x$, et

$$[x, K] = i \quad (3.23)$$

Comparant ce résultat avec le commutateur $[X, P] = i\hbar$ (équations (3.8) ou (3.16)), on conclut $K = P/\hbar$. Donc le générateur des translations des états quantiques est,

$$T_a |x\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{a} \cdot \mathbf{P}\right) |x\rangle = |x + \mathbf{a}\rangle \quad (3.24)$$

pour un point $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$. La généralisation de (3.23) à trois dimensions s'écrit :

$$[X_i, P_j] = i\delta_{i,j}, \quad i, j = x, y, z, \quad (3.25)$$

relation qui nous donne le commutateur quantique entre les opérateurs de position et d'impulsion, en accord avec le principe de correspondance (3.8).

En représentation position, la fonction d'onde se transforme comme,

$$\hat{T}_a \psi(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | T_a | \psi \rangle = \langle \mathbf{x} - \mathbf{a} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{x} - \mathbf{a}), \quad (3.26)$$

où le circonflexe est employé pour indiquer que l'opérateur est en représentation position et agit sur les fonctions de \mathbf{x} .

Une rotation $R_{\mathbf{n}}(\theta)$ d'angle $\Delta\theta$ autour d'un axe \mathbf{n} transforme un point de l'espace \mathbf{x} en un nouveau point

$$\mathbf{x}' = \mathbf{x} + \Delta\theta \mathbf{n} \wedge \mathbf{x} \quad (3.27)$$

telle que, en développant à l'ordre un en $\Delta\theta$, on peut écrire :

$$R_{\mathbf{n}}(\Delta\theta) |\mathbf{x}\rangle = |\mathbf{x} + \Delta\theta \mathbf{n} \wedge \mathbf{x}\rangle = |\mathbf{x}\rangle - \frac{i}{\hbar} \Delta\theta (\mathbf{n} \wedge \mathbf{x}) \cdot \mathbf{P} |\mathbf{x}\rangle ,$$

où on a utilisé l'opérateur de translation à l'ordre $O(\Delta\theta)$. Après un réarrangement du produit mixte, la dernière expression peut s'écrire comme :

$$R_{\mathbf{n}}(\Delta\theta) |\mathbf{x}\rangle = \left(1 - \frac{i}{\hbar} \Delta\theta \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{L} \right) |\mathbf{x}\rangle , \quad \mathbf{L} = \mathbf{X} \wedge \mathbf{P} , \quad (3.28)$$

où on a remplacé la variable \mathbf{x} par son opérateur pour définir l'opérateur de *moment angulaire* \mathbf{L} , $\mathbf{x} |\mathbf{x}\rangle = \mathbf{X} |\mathbf{x}\rangle$. Par analogie avec le calcul de $T_{\mathbf{a}}$, on déduit que l'opérateur de rotation s'écrit,

$$R_{\mathbf{n}}(\theta) |\mathbf{x}\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \theta \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{L}\right) |\mathbf{x}\rangle = |O_{\hat{\mathbf{n}}}(\theta)\mathbf{x}\rangle , \quad (3.29)$$

dont l'action sur un ket de position est d'effectuer une rotation d'angle θ autour d'un axe de direction $\hat{\mathbf{n}}$; on peut donc représenter l'opérateur R par la matrice de rotation O .

3.6 Compléments et problèmes

3.6.1 Interférence à un photon

Un des principes fondamentaux de la mécanique quantique permet d'envisager l'état d'un système comme superposition des états d'une base quelconque. La démonstration expérimentale du principe de superposition pourrait se faire par l'interférence d'une particule avec elle-même, comme par exemple dans le cas d'une particule pouvant emprunter deux chemins à travers deux fentes, avant d'arriver sur un écran. Selon la mécanique quantique à la sortie de l'écran ayant les fentes, l'amplitude de probabilité (état) de la particule est la somme des amplitudes correspondantes aux différents chemins. Par conséquent, on doit observer sur l'écran (détecteur) une distribution de probabilité de position semblable à celle de l'interférence d'Young pour les ondes. Cette expérience peut être réalisée relativement facilement avec un photon et un interféromètre de Mach-Zehnder : le photon peut suivre les deux bras de l'appareil avant d'être collecté par un détecteur (voir la figure). Le point important est de s'assurer que la source émet des photons à un taux suffisamment faible pour que, durant un laps de temps donné, seul un photon puisse se trouver dans l'interféromètre.

On considère donc une source capable de fournir des photons uniques. On suppose que les photons sont dans un état $|0\rangle$ à l'entrée de l'interféromètre de Mach-Zehnder. Après un premier séparateur (lame séparatrice) deux états

sont possibles, un transmis $|T\rangle$ et un réfléchi $|R\rangle$, correspondant aux branches R et T (comme marqué dans la figure),

$$|0\rangle = r |R\rangle + t |T\rangle,$$

où les amplitudes,

$$r = \sqrt{R}e^{i\phi_r}, \quad t = \sqrt{T}e^{i\phi_t},$$

sont liées aux coefficients de réflexion R et de transmission T . Pour un séparateur parfait il n'y a pas de pertes, par conséquent les phases ϕ_r, ϕ_t et les coefficients R, T satisfont les conditions

$$\phi_r - \phi_t = \pm \frac{\pi}{2}, \quad R + T = 1.$$

Les deux branches R et T sont collectées par un deuxième séparateur et réfléchies ou transmises sur les détecteurs D et D',

$$|R\rangle = e^{i\delta_r}(r |D\rangle + t |D'\rangle), \quad |T\rangle = e^{i\delta_t}(t |D\rangle + r |D'\rangle),$$

où $\delta_{r,t}$ sont les phases associées aux longueurs parcourues par R (ℓ_R) et T (ℓ_T) en unités de longueur d'onde du photon λ , leur différence $\delta = \delta_r - \delta_t = 2\pi(\ell_R - \ell_T)/\lambda$, correspond au déphasage entre les deux chemins. On déduit immédiatement les probabilités de détecter le photon en D :

$$P_D = |\langle D|0\rangle|^2 = R^2 + T^2 - 2RT \cos \delta \quad (3.30)$$

et en D' :

$$P_{D'} = |\langle D'|0\rangle|^2 = 2RT(1 + \cos \delta) \quad (3.31)$$

ou dans le cas où $R = T = 1/2$,

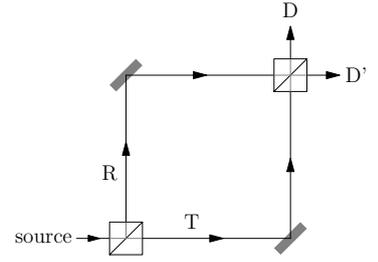
$$P_D = \frac{1}{2}(1 - \cos \delta), \quad P_{D'} = \frac{1}{2}(1 + \cos \delta). \quad (3.32)$$

Ce résultat nous montre que le photon interfère avec lui même, donnant un signal sinusoïdal sur les détecteurs : en particulier, si les chemins sont identiques, le photon est toujours détecté par D' (voir la figure). Le comportement d'un seul photon est donc comparable à celui d'une onde électromagnétique. Cependant, une différence apparaît si on modifie le dispositif pour détecter le chemin suivi par le photon, par exemple en utilisant sa polarisation. Si le premier séparateur agit de manière à transmettre une polarisation horizontale et à réfléchir la polarisation verticale, on trouve

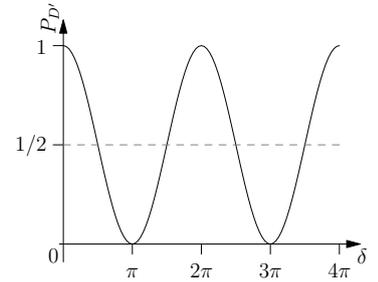
$$P_D = |\langle D, V|0\rangle|^2 + |\langle D, H|0\rangle|^2 = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}, \quad P_{D'} = \frac{1}{2},$$

(V et H représentent les deux états de polarisation, et on a pris $R = T = 1/2$) où on a considérés les états composés $|D, V\rangle$ et $|D, H\rangle$ pour tenir compte de la polarisation (idem pour D'). Le photon arrive donc avec une probabilité 1/2 sur chaque détecteur : il n'y a plus d'interférence.⁴

En conclusion, l'expérience de l'interférence d'un photon corrobore le principe de superposition des états et leur interprétation comme des amplitudes de probabilité. Elle nous montre en outre, la réduction de l'état quantique : la mesure du chemin suivi (par exemple, par l'observation de l'état de polarisation du photon, utilisé comme étiquette du chemin), détruit la superposition qui donnait lieu à l'interférence.



Interféromètre de Mach-Zehnder avec une source de photons.



Probabilité de détection d'un photon en fonction du déphasage. La ligne brisée correspond au cas où au moyen de la polarisation on mesure le chemin suivi par le photon.

⁴Voir le papier [13] pour une discussion accessible des expériences de laboratoire avec un ou deux photons. La physique de l'interférence à un photon dans un appareil de Mach-Zehnder est semblable à l'expérience de deux fentes; voir la discussion de Feynman [14] (Vol. 3).

3.6.2 Superposition et intrication

Dans un papier célèbre Einstein, Podolsky et Rosen [15] montrèrent par une expérience de pensée que, sur la base des principes de

- réalité : les valeurs probabilistes mesurées doivent correspondre à des grandeurs ayant, avant toute mesure, des valeurs déterminées ;
- et de localité : les événements sans lien causal ne peuvent pas se influencer ;

la mécanique quantique ne peut pas constituer une description complète du monde physique. Or, Bell établit un théorème [16] démontrant que ces deux principes conduisent à une inégalité entre probabilités en contradiction avec les prévisions de la mécanique quantique et susceptible de vérification expérimentale. Cela signifie que dans les systèmes quantiques existent des corrélations entre des mesures non liées causalement (par exemples appartenant à des cônes de lumière séparés, dans le sens de la relativité restreinte) et que les mesures ne correspondent pas nécessairement à des valeurs préexistantes des grandeurs physiques.

Nous allons considérer un système quantique consistant en deux sous-systèmes 1 et 2 identiques pouvant être dans l'état $|0\rangle$ ou $|1\rangle$, par exemple deux spins. On suppose que le système, avant mesure, est dans l'état intriqué,

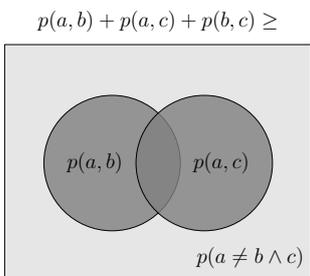
$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |11\rangle)$$

avec $|00\rangle = |0\rangle \otimes |0\rangle$ un état, parmi les quatre, de la base du système complet. On choisit⁵ de mesurer trois propriétés a, b, c , par exemple le spin selon trois directions différentes, de 1 et 2 pouvant aussi prendre deux valeurs. Si le système est tel que les mesures de deux propriétés doivent donner de résultats identiques, les résultats possibles se réduisent à :

$$(110), (001), (101), (010), (011), (100), (000), (111),$$

où on note par (abc) les valeurs de trois propriétés. Cette condition implique que la probabilité $p(a, a)$ de trouver 1 et 2 avec la valeur a est $p(a, a) = 1$ (si le spin 1 a la direction a , le spin 2 a la même direction avec la probabilité 1). De même $p(b, b) = p(c, c) = 1$. Du point de vue classique (les trois propriétés ont des valeurs bien déterminées est la mesure d'une n'influe pas sur la mesure de l'autre) les probabilités de mesurer la même valeur de la propriété a de 1 et de la propriété b de 2, qu'on note $p(a, b)$, idem pour $p(a, c)$ et $p(b, c)$, doit satisfaire l'inégalité :

$$p(a, b) + p(a, c) + p(b, c) \geq 1.$$



La démonstration peut se faire à l'aide des diagrammes de Venn [18] (voir la figure). Le point est que si a est différent de b et c , forcément $b = c$: (100) et (011) ; donc la probabilité que $b = c$ est plus grande que la probabilité que $a \neq b$ et c .

Nous allons maintenant exhiber, dans le cas quantique, un contrexemple.

⁵Voir l'article de Mermin [17].

Pour cela on choisit les états suivants,

$$\begin{aligned} a : |a_0\rangle &= |0\rangle, \\ |a_1\rangle &= |1\rangle, \\ b : |b_0\rangle &= \frac{1}{2}|0\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|1\rangle, \\ |b_1\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{2}|1\rangle - \frac{1}{2}|0\rangle, \\ c : |c_0\rangle &= \frac{1}{2}|0\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2}|1\rangle, \\ |c_1\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{2}|1\rangle + \frac{1}{2}|0\rangle, \end{aligned}$$

lesquels satisfont aux conditions $p(a, a) = p(b, b) = p(c, c) = 1$ et chaque pair est orthogonal. Un calcul direct conduit à,

$$p(a, b) = p(a, c) = p(b, c) = 1/4 \Rightarrow p(a, b) + p(a, c) + p(b, c) = 3/4 < 1$$

une contradiction.

Nous concluons que les hypothèses de réalisme et localité doivent être abandonnées. Une série d'expériences remarquables conduites par Aspect [19] et son groupe à Orsay, ont montré d'une façon convaincante l'exactitude des prédictions quantiques.

3.6.3 Exercices

1. Opérateur de translation et potentiel périodique. Une particule de masse effective m , typiquement un électron de conduction dans un métal, est soumise à un potentiel périodique de période a :

$$V(x) = V(x + a)$$

où a est une échelle microscopique de l'ordre de la taille du réseau cristallin. Le hamiltonien $H = p^2/2m + V(x)$ commute avec l'opérateur de translation

$$[T_a, H] = 0, \quad T_a f(x) = f(x + a)$$

avec f une fonction quelconque de la position x . Il existe donc une base commune aux deux opérateurs compatibles H et T_a :

$$H\psi(x) = E\psi(x), \quad T_a\psi(x) = \lambda\psi(x)$$

- Calculez les valeurs propres λ de l'opérateur T_a . Utilisez le fait qu'une translation de a suivie d'une translation de $-a$ est équivalent à l'identité : $T_a T_{-a} = 1$; déduisez la formule,

$$T_a\psi(x) = e^{iqa}\psi(x)$$

où q est un paramètre réel arbitraire.

- Montrez que la fonction d'onde doit s'écrire sous la forme,

$$\psi(x) = e^{iqx}u_q(x)$$

avec $u_q(x) = u_q(x + a)$ une fonction périodique de période a (théorème de Bloch).

On considère le potentiel périodique de Kronig-Penney,

$$V(x) = \frac{\hbar^2 v}{2ma} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - na)$$

où le paramètre adimensionnel v mesure l'intensité du potentiel.

- ▶ Montrez que la solution de l'équation de Schrödinger $H\psi(x) = E\psi(x)$, est de la forme,

$$\psi_n(x) = A_n \sin[k(x - na)] + B_n \cos[k(x - na)],$$

avec, comme conséquence du théorème de Bloch, les conditions

$$A_{n+1} = e^{iqa} A_n, \quad B_{n+1} = e^{iqa} B_n,$$

sur les constantes d'intégration; ici $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$.

- ▶ Utilisez la condition de continuité aux points $x = na$ entre les régions n et $n + 1$ et la condition de saut de la dérivée :

$$\psi'_{n+1}(na) - \psi'_n(na + a) = v\psi_n(na)$$

pour montrer que le système homogène d'équations pour (A_n, B_n)

$$\begin{aligned} -e^{iqa} \sin(ka)A_n + e^{iqa} \cos(ka)B_n &= B_n \\ kae^{iqa} \cos(ka)A_n + kae^{iqa} \sin(ka)B_n - kaA_n &= vB_n \end{aligned}$$

a une solution non triviale si le déterminant de la matrice de coefficients s'annule :

$$\cos(qa) = \cos(ka) + v \frac{\sin(ka)}{2ka} = g(k).$$

- ▶ Montrez que l'équation précédente n'a de solution que pour des valeurs de k (et donc de l'énergie E), à l'intérieur de bandes; déterminez les limites des premières bandes interdites $\cos(qa) = \pm 1 = g(k)$ (voir la figure).

2. Valeur d'un opérateur dans un état. Soit ψ_n l'amplitude de probabilité pour qu'un système à l'état $|\psi\rangle$ se trouve à l'état $|n\rangle$ après une mesure de la grandeur A . Montrez la formule de la valeur moyenne $\langle \psi | A | \psi \rangle$ est équivalente à la formule des probabilités

$$\langle A \rangle = \sum_n a_n p_n = \langle \psi | A | \psi \rangle, \quad A |n\rangle = a_n |n\rangle,$$

avec $\psi_n = \langle n | \psi \rangle$ et $p_n = |\psi_n|^2$.

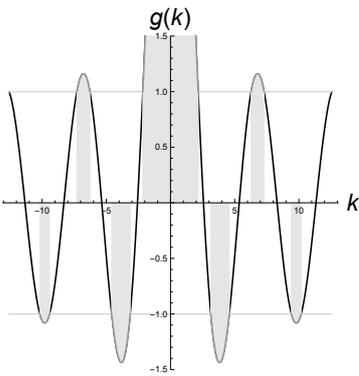
3. Opérateur densité. On considère N sous-systèmes d'un système quantique \mathcal{H} , dont $n_i, i = 1, 2, \dots, k$, sont à l'état $|i\rangle$, avec

$$\sum_{i=1}^k n_i = N,$$

les états $|i\rangle$ sont normalisés mais ne forment pas une base de \mathcal{H} . La description d'un tel ensemble, se fait convenablement à l'aide de l'opérateur *matrice de densité* :

$$\rho = \sum_i p_i |i\rangle \langle i| = \sum_i p_i P_i, \quad p_i = \frac{n_i}{N}, \quad i = 1, 2, \dots, k,$$

où p_i est la probabilité qu'un système sélectionné aléatoirement appartienne au sous-ensemble n_i (on suppose $N \gg 1$ grand), et $P_i = |i\rangle \langle i|$, le projecteur sur l'état $|i\rangle$. Un ensemble ayant la propriété que tous ses sous-ensembles sont dans



Bandes d'énergie d'une particule dans un potentiel périodique (en gris les bandes interdites).

le même état $|i\rangle$, c'est-à-dire $p_i = 1, p_j = 0 (i \neq j)$, est dit *pur* : sa matrice densité se réduit à un seul terme, le projecteur sur l'état pur $|i\rangle \langle i|$.

Soit $|n\rangle$ une base complète de \mathcal{H} , $\sum_n |n\rangle \langle n| = 1$. On définit la trace $\text{Tr}A$ de l'opérateur A comme la somme des éléments diagonaux de la matrice,

$$\text{Tr}A = \sum_n \langle n|A|n\rangle .$$

Démontrez les propriétés suivantes de la matrice densité :

- 3.1 $\langle A \rangle = \text{Tr}[\rho A]$, où la valeur moyenne d'un opérateur quelconque A , est $\sum_i p_i \langle i|A|i\rangle$;
 - 3.2 ρ est hermitien ($\rho = \rho^\dagger$);
 - 3.3 ρ est normalisé, $\text{Tr}\rho = 1$;
 - 3.4 ρ est un projecteur si le système est pur, $\rho^2 = \rho$;
 - 3.5 si tous les $n_i = 1/k, i = 1, 2, \dots, k$, la matrice densité est proportionnelle à la matrice identité $\rho = (1/k)1$;
 - 3.6 pour un ensemble mixte $\text{Tr}\rho^2 \leq 1$ (l'égalité pour un état pur).
4. Matrices d'opérateurs. L'espace de Hilbert associé aux états de polarisation d'un photon a dimension 2 : la base étant formée par les états (orthonormales) $|1\rangle$ et $|2\rangle$ correspondants à deux polarisations rectilignes selon deux directions orthogonales.
 - 4.1 Trouvez la représentation matricielle de l'opérateur I qui a $|1\rangle, |2\rangle$ comme vecteurs propres, de valeurs propres 1, -1 , respectivement.
 - 4.2 Idem pour l'opérateur I_θ , ayant la valeur propre 1 dans l'état $|\theta+\rangle = \cos\theta |1\rangle + \sin\theta |2\rangle$, et -1 dans un état orthogonal $|\theta-\rangle$.
 - 4.3 Idem pour l'opérateur O correspondant aux états de polarisation circulaire $|\pm\rangle = (|1\rangle \pm i|2\rangle)/\sqrt{2}$ avec les valeurs propres ± 1 .
 5. Représentation impulsion. Une particule de masse m est soumise à une force f constante. Montrez que l'équation de Schrödinger en base impulsion s'écrit :

$$\left(\frac{p^2}{2m} - i\hbar \frac{d}{dp} \right) \psi_E(p) = E\psi_E(p)$$

où $\psi_E(p)$ est la fonction d'onde (en représentation p) et E l'énergie. Trouvez la solution de cette équation différentielle de *premier* ordre. Comment passe-t-on en représentation x , pour trouver la fonction d'onde $\psi_E(x)$?

6. Précession du spin. Un spin dans un champ magnétique dirigé selon z a un hamiltonien qui peut s'écrire comme

$$H = -\frac{J}{\hbar} S_z,$$

avec J l'énergie d'interaction avec le champ. L'état initial du spin est un état propre de $S_x = (\hbar/2)\sigma_x$:

$$|\psi(t)\rangle = a(t) |\uparrow\rangle + b(t) |\downarrow\rangle, \quad a(0) = b(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

On s'intéresse à l'évolution du vecteur spin $\langle S \rangle$ dans l'état $|\psi\rangle$ dans les représentations de Schrödinger et de Heisenberg.

- Calculez l'évolution de l'état $|\psi\rangle = |\psi(t)\rangle$ en résolvant l'équation de Schrödinger. Déduisez la valeur de $\langle S \rangle (t)$.

- Démontrez que, dans la représentation de Heisenberg, l'équation de mouvement du spin est,

$$\hbar \dot{S}_x = JS_y$$

$$\hbar \dot{S}_y = -JS_x$$

$$\hbar \dot{S}_z = 0$$

(le point dénote la dérivée par rapport au temps).

- Trouvez la solution du système précédent $\langle S(t) \rangle$ dans l'état $|\psi\rangle = |\psi(0)\rangle$ et comparez les deux solutions.

Chapitre 4

États liés

4.1 L'oscillateur harmonique

En mécanique classique, le hamiltonien d'un oscillateur harmonique comporte un terme d'énergie cinétique, quadratique dans l'impulsion, et un terme d'énergie potentielle proportionnelle au carré du déplacement de la particule x par rapport à sa position d'équilibre $x = 0$:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad (4.1)$$

il dépend d'un paramètre, la fréquence¹ ω ayant les dimensions de l'inverse d'un temps. Les surfaces d'énergie constante $H(x, p) = E$ sont des cercles dans l'espace de phase (x, p) de rayon $\sqrt{2E}$; ce qui implique, en particulier, que les trajectoires sont périodiques.

Le système quantique correspondant possède le même hamiltonien avec les variables de l'espace de phase remplacées par des opérateurs position X et impulsion P ,

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}X^2,$$

satisfaisant à la règle de commutation :

$$[X, P] = i\hbar.$$

Contrairement au cas classique, l'oscillateur quantique possède un système d'unités naturel, basé sur ses paramètres physiques. Avec la constante de Planck \hbar , la masse de l'oscillateur m , et la fréquence ω , on peut former le système d'unités :

$$M = m, \quad L = (\hbar/m\omega)^{1/2}, \quad T = 1/\omega, \quad \text{nergie} = \hbar\omega. \quad (4.2)$$

Dans ce système d'unités on a $\hbar = \omega = m = 1$. Le hamiltonien et le commutateur deviennent,

$$H = \frac{1}{2}(P^2 + X^2), \quad [X, P] = i. \quad (4.3)$$

Les trajectoires périodiques de l'oscillateur classique, correspondront, dans le cas quantique, aux états liés.

¹Strictement la fréquence est $\omega/2\pi$; par brièveté on utilise le mot « fréquence » aussi pour la pulsation.

Nous nous proposons de résoudre l'équation des valeurs propres de H :

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle, \quad (4.4)$$

avec E_n l'énergie de l'état $|n\rangle$, qu'on suppose normalisé. Mais avant de commencer le calcul, nous constatons que le principe d'incertitude $\langle \Delta X^2 \rangle \langle \Delta P^2 \rangle \geq \hbar^2/4$ interdit un état propre d'énergie nulle (et donc avec $\langle \Delta E \rangle = 0$, que n'est possible que si les incertitudes en x et p s'annulent simultanément). Il doit donc avoir, dans le spectre quantique, une valeur propre positive correspondante au minimum d'énergie (l'état fondamental). Par exemple, supposons que $\Delta x \sim a$, on a $\Delta p \sim \hbar/a$, et l'énergie en fonction de l'incertitude de position a s'écrit :

$$E(a) = \hbar^2/2ma^2 + m\omega^2 a^2/2.$$

Le minimum de cette fonction se trouve pour $a = \sqrt{\hbar/m\omega}$:

$$\min_a E(a) = \frac{\hbar\omega}{2}.$$

Cette estimation d'ordre de grandeur de l'énergie de l'état fondamental de l'oscillateur quantique s'avère exacte, comme le calcul va le démontrer.

Bien que l'équation de Schrödinger (4.4) admette une solution exacte (en représentation position, comme on le verra plus tard) en termes de polynômes de Hermite, il est remarquable qu'une solution complète, purement algébrique, puisse être dérivée à partir de la seule connaissance du commutateur (4.3) (c'est-à-dire sans référence explicite à l'équation de mouvement). En effet, on introduit les opérateurs de annihilation (a) et de destruction (a^\dagger), adjoints l'un de l'autre mais non self-adjoints, par les formules :

$$a = \frac{X + iP}{\sqrt{2}}, \quad a^\dagger = \frac{X - iP}{\sqrt{2}}, \quad [a, a^\dagger] = 1 \quad (4.5)$$

où la valeur du commutateur résulte du commutateur position-impulsion.

Remplaçant (4.13) dans (4.3) on obtient,

$$H = a^\dagger a + \frac{1}{2} = N + \frac{1}{2}, \quad N = a^\dagger a. \quad (4.6)$$

Les états propres du hamiltonien, les kets $|n\rangle$ de la formule (4.4), sont aussi vecteurs propres de l'opérateur N ; on définit ses valeurs propres n par :

$$N |n\rangle = n |n\rangle, \quad n \geq 0$$

Les valeurs propres de N sont forcément positifs, puisque sa valeur espérée $\langle \psi | N | \psi \rangle$ dans n'importe quel état, est la norme d'un ket $\langle \psi | N | \psi \rangle = |a | \psi \rangle|^2 \geq 0$. Avec ces définitions, les valeurs de l'énergie sont

$$H |n\rangle = (N + \frac{1}{2}) |n\rangle = (n + \frac{1}{2}) |n\rangle \Rightarrow E_n = n + \frac{1}{2}.$$

Nous allons maintenant démontrer que n est entier positif $n = 0, 1, 2, \dots$ et qu'il existe un état $|0\rangle$ tel que,

$$H |0\rangle = N |0\rangle + \frac{1}{2} |0\rangle = \frac{1}{2} |0\rangle, \quad N |0\rangle = 0.$$

L'état $|0\rangle$ correspond par conséquent à l'état de plus basse énergie, ou état fondamental.

On remarque d'abord, que

$$Na |n\rangle = a(N-1) |n\rangle = (n-1)a |n\rangle \Rightarrow a |n\rangle = c_1 |n-1\rangle \quad (4.7)$$

et, d'une façon analogue,

$$a^\dagger |n\rangle = c_2 |n+1\rangle. \quad (4.8)$$

Or, partant d'un état quelconque $|m\rangle$, $N|m\rangle = m|m\rangle$, on obtient une suite d'états propres de N par application successive de l'opérateur d'annihilation a :

$$Na^n |m\rangle = (m-n)a^n |m\rangle, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

avec éventuellement $m-n$ devenant négatif pour un n suffisamment grand. Or ceci serait en contradiction avec la condition de positivité des valeurs propres de N . En effet, la formule précédente montre que $m-n$ est valeur propre de N , avec vecteur propre $a^n |m\rangle$. Par conséquent, la condition $m-n \geq 0$, $n \in \mathbb{N}$, ne peut être satisfaite que si lui-même est un entier, $m \in \mathbb{N}$. En particulier, l'état $|0\rangle$ défini par

$$|0\rangle \equiv a^m |m\rangle$$

satisfait

$$N|0\rangle = 0 \Rightarrow Na|0\rangle = (-1)a|0\rangle \Rightarrow a|0\rangle = 0,$$

puisque N est non négatif : l'état $|0\rangle$ existe et il est non dégénéré. En passant à la base position, on peut trouver la fonction d'onde correspondante

$$\varphi_0(x) = \langle x|0\rangle, \quad a|0\rangle = 0 \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial x} + x \right) \varphi_0(x) = 0, \quad (4.9)$$

où nous avons utilisée la représentation x des opérateurs dans $a = (X+iP)/\sqrt{2}$. La solution normalisée de la fonctions d'onde de l'état fondamental est donc,

$$\varphi_0(x) = \frac{e^{-x^2/2}}{(\pi)^{1/4}}. \quad (4.10)$$

Nous avons donc démontré que le spectre de l'oscillateur harmonique est constitué de niveaux labellisés par un entier,

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.11)$$

(où on a rétabli les unités SI), avec l'état $n = 0$, l'état fondamental (4.10). La construction des états excités (les états au-dessus de l'état fondamental), se fait à l'aide de l'opérateur de création, par application successive partant de l'état fondamental,

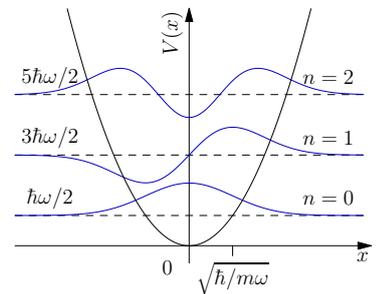
$$|n\rangle = \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle, \quad (4.12)$$

où on a fait usage de (4.8) :

$$|c_2|^2 = |a^\dagger |n\rangle|^2 = \langle n|aa^\dagger|n\rangle = (n+1) \Rightarrow c_2 = \sqrt{n+1}.$$

(à un facteur de phase près, qu'on peut supposer égal à 1). Un calcul analogue donne :

$$a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle, \quad a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle. \quad (4.13)$$



Potentiel harmonique, niveaux d'énergie et fonctions propres pour $n = 0, 1, 2$.

Les fonctions d'onde des états excités s'obtiennent par application successive de l'opérateur différentiel de premier ordre associé à l'opérateur de création $a^\dagger = (Q - iP)/\sqrt{2}$:

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{(\pi)^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(-\frac{\partial}{\partial x} + x \right)^n e^{-x^2/2} = \frac{1}{(\pi)^{1/4}} \frac{e^{-x^2/2}}{\sqrt{2^n n!}} H_n(x), \quad (4.14)$$

où $H_n(x)$ sont les polynômes de Hermite :

$$H_0(x) = 1, \quad H_1(x) = 2x, \quad H_2(x) = 4x^2 - 2, \dots$$

ou, pour un n quelconque,

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

Dans les unités SI, les fonctions d'onde s'écrivent :

$$\varphi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-m\omega x^2/2\hbar} H_n(\sqrt{m\omega/\hbar} x). \quad (4.15)$$

Un résultat identique pour les niveaux d'énergie (4.11) et les états propres (4.15) est obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$:

$$\frac{\hbar}{m\omega} \frac{d^2}{dx^2} \psi + \left(\frac{2E}{\hbar\omega} - \frac{m\omega}{\hbar} x^2 \right) \psi = 0 \Rightarrow E = E_n, \quad \psi = \varphi_n(x), \quad (4.16)$$

dans les unités SI. En effet, la substitution $\psi(x) = e^{-x^2/2} f(x)$ dans (4.16) conduit à l'équation différentielle (en unités réduites)

$$f''(x) - 2x f'(x) + 2(E - 1/2) f(x) = 0$$

dont les solutions physiques, pour lesquelles ψ est exponentiellement décroissante à l'infini $\psi \sim e^{-x^2/2} \rightarrow 0$, correspondent précisément à f proportionnelle aux polynômes de Hermite,

$$f(x) = \text{const. } H_n(x)$$

avec $n = E - 1/2 = 0, 1, 2, \dots$ (voir exercices).

En résumé nous avons trouvé que l'espace de Hilbert de l'oscillateur harmonique est discret, dont chaque état est labellisé par un nombre naturel. Il admet par conséquent, une base d'états $|n\rangle$, qu'on peut représenter par la base vectorielle canonique,

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \end{pmatrix}, \dots, \quad |n\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ \vdots \end{pmatrix}, \dots \quad \langle m, n \rangle = \delta_{mn} \quad (4.17)$$

Dans cette base le hamiltonien est une matrice diagonale, avec, dans la diagonale, les énergies E_n :

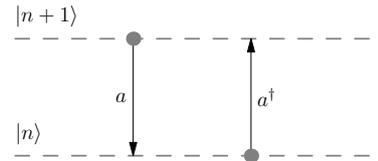
$$H = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 3 & & \\ & & 5 & \\ & & & \ddots \end{pmatrix}. \quad (4.18)$$

Il est immédiat de trouver les éléments de matrice des opérateurs d'annihilation et de création dans la base (4.17),

$$a = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix}, \quad a^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \\ \vdots & & & & \ddots \end{pmatrix}, \quad (4.19)$$

à partir de relations (4.13) : $\langle n|a|n+1\rangle = \sqrt{n}$ et $\langle n+1|a^\dagger|n\rangle$ sont les seuls éléments de matrice non nuls.

Du point de vue de l'équation de Schrödinger, le spectre d'énergie discret apparaît mathématiquement comme conséquence de la normalisation de la fonction d'onde, laquelle impose une décroissance suffisamment rapide de la fonction d'onde pour $x \rightarrow \infty$. Les états propres correspondent aux différents modes d'oscillation et les énergies, aux fréquences propres (discrètes). Cependant, une autre interprétation est possible, basée sur l'approche algébrique. Les valeurs propres, c'est-à-dire les naturels $n = 1, 2, \dots$, de l'opérateur N , représentent les états excités, au-dessus de l'état fondamental $n = 0$ de l'oscillateur. Les opérateurs a et a^\dagger changent l'état, soit en l'abaissant d'un niveau, soit en l'incrémentant d'un niveau, respectivement. On peut donc imaginer que l'état $|n\rangle$ correspond à n excitations, on utilise le mot quasi-particule en matière condensée, et que l'opérateur a détruit une quasi-particule, tandis que a^\dagger l'ajoute : d'où les dénominations de annihilation et de création. Ce point de vue s'avère particulièrement utile dès que le système quantique comporte un grand nombre de particules identiques.



Opérateurs d'annihilation a et de création a^\dagger entre deux états d'énergie.

4.2 Système à deux niveaux, résonance magnétique

Un système quantique à deux états correspond à un espace de Hilbert de dimension deux. Le hamiltonien le plus général possible peut donc être représenté par une matrice :

$$H = \begin{pmatrix} E_0 + v_0 & v_1 - iv_2 \\ v_1 + iv_2 & E_0 - v_0 \end{pmatrix} = E_0\sigma_0 + \mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (4.20)$$

avec $\mathbf{v} = (v_0, v_1, v_2)$, $\boldsymbol{\sigma}$ le vecteur de matrices de Pauli (2.34) et σ_0 la matrice identité 2×2 . Nous pouvons imaginer que E_0 représente un niveau d'énergie dégénéré, v_0 une énergie liée à une perturbation qui enlève la dégénérescence et sépare les deux niveaux, et v_1, v_2 permettent des transitions entre les deux niveaux, comme par exemple sous l'action d'un champ extérieur qui peut éventuellement dépendre du temps.

Le paradigme du système à deux niveaux est le spin 1/2, caractéristique des fermions composant l'atome, l'électron, le proton ou le neutron. Le spin est à l'origine des propriétés magnétiques de la matière, comme le ferromagnétisme ou le paramagnétisme. Le ferromagnétisme résulte de l'alignement spontané sur une direction donnée des spins (ou plus précisément, des moments magnétiques, lesquels sont proportionnels au spin), tandis que le paramagnétisme se caractérise par l'apparition d'une aimantation spontanée du matériau, sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Se sont des

manifestations macroscopiques d'une propriété microscopique, le spin, qui n'a pas d'équivalent classique, comme par exemple le moment angulaire associé au mouvement orbital des électrons.

Classiquement, l'énergie d'interaction d'un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ avec un champ magnétique \boldsymbol{B} est proportionnelle à leur produit scalaire; tenant compte de la relation $\boldsymbol{\mu} = \gamma \boldsymbol{S} = \pm(g\mu_B/\hbar)\boldsymbol{S}$ entre le moment magnétique et le spin \boldsymbol{S} , où $\mu_B = q\hbar/2m$ est le magnéton de Bohr, g le facteur gyromagnétique ($\gamma = \pm gq/2m$ est le rapport gyromagnétique), et le signe dépend du signe de la charge électrique q (pour l'électron on a $\mu_B = e\hbar/2m_e = 9.274 \times 10^{-24}$ JT⁻¹, $g \approx 2$), on obtient

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B} = \mp \frac{g\mu_B}{\hbar} \boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{S} \quad (4.21)$$

où la deuxième égalité est valable en mécanique quantique, avec $\boldsymbol{S} = (\hbar/2)\boldsymbol{\sigma}$ pour une particule de spin 1/2.

Un spin dans un champ magnétique constant $\boldsymbol{B} = B_0\hat{z}$ acquiert un mouvement de précession à la fréquence de Larmor $\omega_0 = \gamma B_0$ (voir le problème 6. de la section 3.6). Si on ajoute un champ magnétique perpendiculaire au champ B_0 variable dans le temps $\boldsymbol{B}_\perp = \boldsymbol{B}_\perp(t)$, un phénomène de résonance apparaît : si la fréquence ω d'excitation du champ $\boldsymbol{B}_\perp \sim e^{i\omega t}$ est proche de la fréquence de précession ω_0 le couplage du champ avec le spin s'intensifie au point de pouvoir renverser sa direction. La résonance modifie donc la réponse inductive du matériau, permettant de mesurer, en particulier, le facteur gyromagnétique g .

Nous allons donc étudier le mouvement du spin (en fait l'évolution des états de spin et leurs probabilités dans le temps) pour un champs magnétique,

$$\boldsymbol{B} = (B_1 \cos \omega t, B_1 \sin \omega t, B_0)$$

qui tourne à la fréquence ω autour de l'axe z dans le sens trigonométrique; dans les expériences l'amplitude du champ perpendiculaire est très petite par rapport au champ statique $B_1 \ll B_0$. Le hamiltonien s'écrit,

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2}\hbar\omega_0\sigma_z + \frac{1}{2}\hbar\omega_1(\sigma_x \cos \omega t + \sigma_y \sin \omega t) \\ &= \frac{1}{2}\hbar\omega_0\sigma_z + \frac{1}{2}\hbar\omega_1(e^{-i\omega t}\sigma_+ + e^{i\omega t}\sigma_-) \end{aligned} \quad (4.22)$$

$$= H_0 + H_1(t) \quad (4.23)$$

où

$$\sigma_+ = \frac{1}{2}(\sigma_x + i\sigma_y) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_- = \frac{1}{2}(\sigma_x - i\sigma_y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

voir la section 2.4.1 pour un résumé des propriétés de matrices de Pauli, dont on fera un usage intensif par la suite. La deuxième expression est utile pour vérifier que si on se place dans un repère qui tourne avec le champ \boldsymbol{B}_\perp , le dernier terme du hamiltonien H_1 devient stationnaire. En effet, l'opérateur de rotation d'un angle ωt , autour de z est $e^{-i\omega t S_z/\hbar}$,

$$R(t) = e^{-i\omega t \sigma_z/2} = \sigma_0 \cos \frac{1}{2}\omega t - \sigma_z i \sin \frac{1}{2}\omega t. \quad (4.24)$$

Sous l'action de cet opérateur, les vecteurs de la base de H $|s\rangle = |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$, vont se synchroniser avec la rotation du champ,

$$|\hat{s}\rangle = R(t) |s\rangle \quad (4.25)$$

(on note par un accent circonflexe le repère tournant). Un état quelconque $|\psi\rangle$ se transforme par la rotation opposée :

$$|\hat{\psi}\rangle = R^\dagger(t) |\psi\rangle, \quad (4.26)$$

Par conséquent, l'équation de Schrödinger

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

s'écrit en termes des grandeurs dans le repère tournant, comme

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} R |\hat{\psi}\rangle = \frac{\hbar\omega}{2} \sigma_z R |\hat{\psi}\rangle + i\hbar R \frac{\partial}{\partial t} |\hat{\psi}\rangle = H_R |\hat{\psi}\rangle.$$

En multipliant à gauche par R^\dagger , la dernière égalité peut s'écrire,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\hat{\psi}\rangle = H_R |\hat{\psi}\rangle, \quad H_R = -\frac{\hbar\omega}{2} \sigma_z + R^\dagger(t) H R(t). \quad (4.27)$$

Nous allons maintenant vérifier que le hamiltonien effectif H_R dans le repère tournant ne dépend pas explicitement du temps. On constate que le hamiltonien associé à l'interaction avec le champ constant est invariant $H_0 = R^\dagger(t) H_0 R(t)$, puisque R commute avec σ_z . Pour trouver la transformation $\hat{H}_1 = R^\dagger H_1 R$ on doit trouver la règle de transformation des opérateurs $\sigma_\pm \rightarrow \hat{\sigma}_\pm = R^\dagger \sigma_\pm R$. À cette fin le plus simple est d'étudier l'évolution de $\hat{\sigma}_\pm$:

$$\frac{d}{dt} \hat{\sigma}_\pm = \dot{R}^\dagger \sigma_\pm R + R^\dagger \sigma_\pm \dot{R} = \frac{i\omega}{2} R^\dagger [\sigma_z, \sigma_\pm] R = \pm \hbar\omega \hat{\sigma}_\pm$$

qu'on intègre pour obtenir,

$$\hat{\sigma}_\pm(t) = e^{\pm i\omega t} \sigma_\pm. \quad (4.28)$$

On a utilisé la relation de commutation des matrices de Pauli $[\sigma_x, \sigma_y] = 2\sigma_z$ (et permutations paires) pour calculer le commutateur

$$[\sigma_z, \sigma_\pm] = 2\sigma_\pm.$$

En remplaçant (4.28) dans (4.27), on arrive à l'expression du hamiltonien effectif dans le repère tournant :

$$H_R = \frac{1}{2} \hbar(\omega_0 - \omega) \sigma_z + \frac{1}{2} \hbar\omega_1 \sigma_x, \quad (4.29)$$

où on a utilisé $\sigma_x = \sigma_+ + \sigma_-$. Il est effectivement indépendant du temps.

L'évolution d'un état quelconque dans le repère tournant est gouvernée par l'opérateur unitaire $U(t) = e^{-iH_R t/\hbar}$. Il est convenable, pour trouver une forme explicite de l'exponentielle d'un opérateur, d'exprimer H_R sous la forme :

$$H_R = \frac{\hbar\Omega}{2} \hat{n} \cdot \sigma, \quad (4.30)$$

avec \hat{n} un vecteur de norme un. En identifiant cette expression avec l'expression précédente (4.29) on vérifie :

$$\Omega = \sqrt{\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2}, \quad \hat{n} = \frac{1}{\Omega} (\omega_1, 0, \omega_0 - \omega)$$

En effet, avec H_R donné par (4.30), l'opérateur d'évolution dans le repère tournant, peut s'écrire :

$$\hat{U}(t) = e^{-i\Omega t \hat{n} \cdot \sigma} = \cos \frac{1}{2} \Omega t - i \hat{n} \cdot \sigma \sin \frac{1}{2} \Omega t \quad (4.31)$$

forme qui permet un calcul aisé de probabilités.

Nous sommes intéressés notamment par la probabilité de basculement d'un spin initialement dans l'état up $|\uparrow\rangle$; au bout d'un temps t son état (dans le repère tournant) est $|\hat{\psi}(t)\rangle = U(t)|\uparrow\rangle$. La probabilité de le retrouver dans l'état $|\downarrow\rangle$ est,

$$P_-(t) = |\langle \downarrow | \hat{\psi}(t) \rangle|^2 = |\langle \downarrow | \hat{U}(t) | \uparrow \rangle|^2 = |\langle \downarrow | U(t) | \uparrow \rangle|^2, \quad (4.32)$$

où, dans la dernière égalité on a utilisé l'invariance du produit scalaire vis-à-vis de la transformation unitaire R , $\hat{U} = R^\dagger U R$, comme on peut le constater en regardant la formule de changement de base (4.25).

On commence par le calcul de (4.32) dans le cas *résonant*, c'est-à-dire pour $\omega = \omega_0$. Dans ce cas, le premier terme de H_R s'annule et l'opérateur d'évolution est simplement

$$U(t) = \sigma_0 \cos \frac{\omega_1 t}{2} - \sigma_x i \sin \frac{\omega_1 t}{2},$$

ce qui conduit immédiatement au résultat :

$$P_-(t) = \sin^2 \frac{\omega_1 t}{2}. \quad (4.33)$$

On voit que pour les temps $t_n = (n + 1/2)\pi$ avec $n = 0, 1, 2, \dots$ le spin est renversé avec probabilité 1.

Le calcul de la probabilité P_- dans le cas hors résonance est similaire :

$$P_-(t) = \frac{\omega_1^2}{\Omega^2} \sin^2 \frac{\Omega t}{2}. \quad (4.34)$$

Cependant, à la différence du cas résonant, la probabilité n'atteint pas 1, mais son maximum diminue avec le déphasage $\delta = \omega_0 - \omega$ comme $1/\delta^2$ pour δ grand ($\delta \gg \omega_1$). Les oscillations de la probabilité P_- sont connues comme les *oscillations de Rabi*.

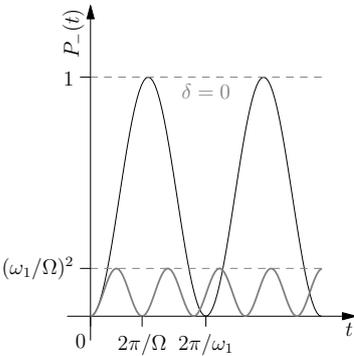
4.3 Compléments et problèmes

- Oscillateur harmonique. Soit $|n\rangle$, $n = 0, 1, \dots$ la base des états propres du hamiltonien de l'oscillateur harmonique. Trouvez les éléments de matrice des opérateurs de position X et d'impulsion P . Vous pouvez utiliser les formules

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

des opérateurs d'annihilation a et de création a^\dagger . Travaillez en unités réduites.

- Un oscillateur quantique se trouve dans une superposition $|\varphi\rangle$ d'états $|0\rangle$ et $|1\rangle = a^\dagger |0\rangle$. Trouvez les amplitudes de ces deux états qui maximisent la valeur moyenne de l'opérateur position X , calculée dans cet état, qu'on denote $\langle \varphi_- |$. Faites le même calcul pour trouver l'état $|\varphi_+\rangle$ qui maximise la valeur moyenne de P . Travaillez en unités réduites. Quelle est la valeur moyenne de l'énergie dans ces deux états.



Probabilité de basculement du spin dans le cas résonant ($\delta = 0$) et non résonant.

3. Théorème du viriel. Soit un oscillateur dans un état propre d'énergie $|E\rangle$, $H|E\rangle = E|E\rangle$. Montrez que dans cet état, les valeurs moyennes de l'énergie cinétique et potentielles sont égales. Vous pouvez d'abord calculer le commutateur $[H, XP]$.
4. Considérez l'oscillateur harmonique d'une particule chargée dans un champ électrique extérieur \mathcal{E} . Le hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 + e\mathcal{E}x = H_0 + H_1. \quad (4.35)$$

Trouvez les paramètres sans dimension qui contrôlent le système et travaillez ensuite dans les unités basées sur ces paramètres. Calculez exactement les niveaux d'énergie. *Solution* il suffit de compléter le carré et de comparer le hamiltonien résultant avec celui d'un oscillateur sans champ électrique.

5. Soient X et P les opérateurs position et impulsion d'un oscillateur harmonique quantique de masse m et de fréquence ω . Nous allons travailler dans la représentation de Heisenberg, dans laquelle les opérateurs sont fonctions du temps. Montrez que la fonction de corrélation, valeur moyenne dans l'état $|0\rangle$ du produit $X(t)X(0)$, est donnée par

$$\langle X(t)X(0) \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} e^{-i\omega t}.$$

Solution. Vous pouvez essayer une méthode directe par intégration des équations de mouvement :

$$\dot{X}(t) = \frac{1}{i\hbar}[X(t), H], \quad \dot{P}(t) = \frac{1}{i\hbar}[P(t), H].$$

Cependant, il est beaucoup plus facile de passer des opérateurs X, P aux opérateurs a et a^\dagger , et de calculer leur évolution temporelle. Utilisez des grandeurs sans dimension et rétablissez les unités SI à la fin des calculs.

6. États cohérents de l'oscillateur quantique. Un état cohérent α est un état propre de l'opérateur d'annihilation a :

$$a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle.$$

Il correspond à une superposition d'états propres de l'opérateur N , $|n\rangle$, telle qu'un oscillateur dans cet état est proche de l'état classique. L'idée est de suivre l'état fondamental à l'aide d'une transformation de Galilée, de telle façon à avoir le maximum de probabilité au point où, au temps t , se trouve la particule classique. Montrez que l'opérateur

$$G(v) = e^{ivX - i\omega t P}$$

implémente une transformation de Galilée :

$$G^\dagger(v)XG(v) = X + vt, \quad G^\dagger(v)PG(v) = P + v,$$

en unités $m = \omega = \hbar = 1$. Vérifiez que G est unitaire. Montrez ensuite que G peut s'écrire sous la forme :

$$G = G(\alpha) = e^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a},$$

avec les définitions $x = vt, p = v$ et

$$\alpha = \frac{x + ip}{\sqrt{2}} \in \mathbb{C}.$$

Étudiez la transformation de Galilée de l'opérateur a d'annihilation et démontrez la relation $G^\dagger a G = a + \alpha$. Montrez enfin que $|\alpha\rangle = G(\alpha)|0\rangle$, ce qui implique :

$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} e^{\alpha a^\dagger} |0\rangle.$$

Finalement, à partir de la formule précédente vous pouvez trouver tous les états cohérents en base $|n\rangle$:

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle ,$$

expression qui montre que l'état cohérent $|\alpha\rangle$ est bien une superposition d'états propres du hamiltonien (ou, d'une façon équivalente, de l'opérateur N).

7. Electron libre dans un champ magnétique uniforme. On considère un électron dans un champ vecteur $\mathbf{A} = (-B_z y, 0, 0)$ (ce qui donne un champ magnétique constant dans la direction z). Résoudre l'équation de Schrödinger

$$H\psi = \frac{1}{2m} [(p_x - eB_z y)^2 + p_y^2 + p_z^2] \psi = E\psi$$

pour trouver les énergies E et la fonction d'onde ψ sous la forme :

$$\psi(x, y, z) = e^{i(p_x x + p_z z)/\hbar} u(y).$$

Montrez que $u(y)$ est la fonction d'onde d'un oscillateur harmonique de position d'équilibre $y_0 = p_x/eB_z$ et de fréquence $\omega = eB_z/m$ (la fréquence cyclotron). Les niveaux d'énergie sont donc,

$$E_N(p_z) = (N + 1/2)\hbar\omega + \frac{p_z^2}{2m},$$

avec $N = 0, 1, \dots$ les *niveaux de Landau*.

8. L'hamiltonien d'un système quantique à deux niveaux d'énergie s'écrit

$$H = E_0\sigma_z + J\sigma_x$$

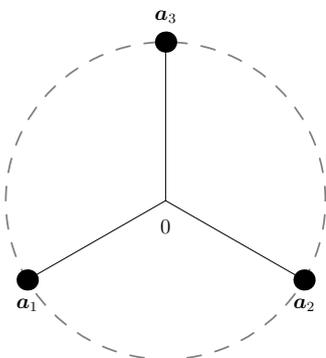
où σ_x et σ_z sont des matrices de Pauli, et E_0, J des constantes d'énergie. Calculez les niveaux d'énergie et les états propres de H (dans la base de H_0). Dessinez les énergies propres pour E_0 fixe, en fonction de J (pensez à utiliser E_0 comme unité d'énergie).

9. Molécule triatomique. Une molécule est constituée de trois atomes identiques placés aux sommets d'un triangle équilatère, à une distance a du centre de gravité qu'on suppose fixe. On adopte un système de coordonnées avec le centre de gravité à l'origine, le triangle occupant le plan (x, z) avec l'atome sur le sommet 3 dans la direction z . Un électron se partage entre les trois atomes. La forme du hamiltonien de l'électron est

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_{n=1,2,3} V(|\mathbf{x} - \mathbf{a}_n|)$$

avec \mathbf{a}_n les positions des atomes ($|\mathbf{a}_n| = a$). Montrez qu'une rotation de $2\pi/3$ autour du centre de masse, laisse H invariant. Montrez que la réflexion $(x \rightarrow -x, y \rightarrow y, z \rightarrow z)$, laisse aussi le hamiltonien invariant. Trouvez la forme explicite de matrices de rotation R et de réflexion I .

Nous cherchons les états d'énergie de la molécule. Soient $|n\rangle$, avec $n = 1, 2, 3$, les états correspondants à l'électron localisé au voisinage de l'atome n , qu'on suppose orthonormaux. Écrivez dans cette base la forme la plus générale du hamiltonien, en respectant les symétries imposées par R et I . Résolvez le problème des valeurs et vecteurs propres simultanés de paires (H, R) et (H, I) .



Chapitre 5

Moment angulaire

5.1 Algèbre du moment angulaire

Lors de l'étude des symétries dans l'espace de Hilbert, nous avons relié par la formule (3.29), l'opérateur R de rotation à la matrice O . Nous avons aussi constaté que pour obtenir le commutateur entre les opérateurs de position et d'impulsion il suffisait de considérer une translation infinitésimale. Dans le cas de la rotation, la rotation infinitésimale est assurée par l'action sur le vecteur x de $\Delta\theta\hat{n} \wedge x$, action qui peut être exprimée à l'aide des matrices (O_x, O_y, O_z) telles que,

$$\begin{pmatrix} \Delta x' \\ \Delta y' \\ \Delta z' \end{pmatrix} = -i\Delta\theta O_i \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \quad i = x, y, z,$$

[voir (3.27)], correspondent aux rotations autour des axes cartésiens :

$$O_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad O_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad O_z = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.1)$$

Un calcul direct des commutateurs donne $[O_x, O_y] = iO_z$ et ses permutation paires, ce qui se traduit en terme de l'opérateur du moment angulaire par la règle :

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z, \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y, \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x, \quad (5.2)$$

ou, d'une façon plus condensée :

$$[L_i, L_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} L_k, \quad \mathbf{L} \wedge \mathbf{L} = i\hbar \mathbf{L}$$

avec ε_{ijk} le tenseur complètement antisymétrique de Livi-Civita [on somme sur l'indice répété k , voir (2.36)]. Notre objectif maintenant est de déterminer les valeurs propres et les vecteurs propres de l'opérateur du moment angulaire, en nous basant sur les relations de commutation. Le premier obstacle découle des ses relations elles mêmes, car elles montrent qu'il n'existe pas de base commune aux trois composantes de \mathbf{L} : ils sont des opérateurs incompatibles. Par contre, on vérifie par un calcul direct que la valeur absolue L^2 commute avec une quelconque composante :

$$[L^2, L_z] = 0, \quad (5.3)$$

ce qui implique qu'il existe une base commune aux opérateurs compatibles L^2 et L_z . En effet, pour le démontrer on introduit les opérateurs

$$L_+ = L_x + iL_y, \quad L_- = L_x - iL_y,$$

qui satisfont les règles de commutation :

$$[L_+, L_-] = 2L_z, \quad [L_{\pm}, L_z] = \mp \hbar L_{\pm}, \quad L_+L_- = L^2 - L_z(L_z - \hbar) \quad (5.4)$$

Ces règles permettent de calculer,

$$[L^2, L_z] = [L_+L_-, L_z] = [L_+, L_z]L_- + L_+[L_-, L_z] = -\hbar L_+L_- + \hbar L_+L_- = 0.$$

Notons par $|lm\rangle$ les vecteurs de la base commune de L^2 et L_z :

$$L^2 |lm\rangle = \hbar^2 l(l+1) |lm\rangle, \quad L_z |lm\rangle = \hbar m |lm\rangle \quad (5.5)$$

où nous avons défini les valeurs propres en fonction de deux paramètres, pour le moment arbitraires, l et m , que nous voulons déterminer. Il est commode de travailler avec les unités $\hbar = 1$, dans lesquelles le moment angulaire est mesuré en unités de \hbar . Voyons d'abord comment L_{\pm} agissent sur les états $|lm\rangle$:

$$L^2 L_{\pm} |lm\rangle = L_{\pm} L^2 |lm\rangle = l(l+1) L_{\pm} |lm\rangle,$$

puisque $[L^2, L_{\pm}] = 0$,

$$L_z L_{\pm} |lm\rangle = (L_{\pm} L_z \pm L_{\pm}) |lm\rangle = (m \pm 1) L_{\pm} |lm\rangle$$

puisque $[L_z, L_{\pm}] = \pm L_{\pm}$. On déduit que le ket $L_{\pm} |lm\rangle$ est un vecteur propre de L_z avec valeurs propres $m \pm 1$. D'une façon équivalente, on a :

$$L_+ |lm\rangle = c_+ |l, m+1\rangle, \quad L_- |lm\rangle = c_- |l, m-1\rangle, \quad (5.6)$$

dont les constantes c_{\pm} sont déterminées par la condition de normalisation :

$$|L_{\pm} |lm\rangle|^2 = \langle lm | L_{\mp} L_{\pm} |lm\rangle = \langle lm | L^2 - L_z(L_z \mp 1) |lm\rangle \leq 0$$

ce qui conduit, en supposant $\langle lm | lm\rangle = 1$, aux deux conditions,

$$l(l+1) - m(m-1) \leq 0, \quad l(l+1) - m(m+1) \leq 0 \Rightarrow -l \leq m \leq l, \quad (5.7)$$

ainsi qu'aux équations (en unités SI)

$$\begin{aligned} L_+ |lm\rangle &= \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} |l, m+1\rangle, \\ L_- |lm\rangle &= \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} |l, m-1\rangle. \end{aligned} \quad (5.8)$$

La valeur de m est donc bornée par celle de $l \leq 0$ (L^2 est positif). Or, comme on vient de le voir L_+ augmente de une unité la valeur de m , tandis que L_- la diminue d'une unité ; il doit donc exister des entiers n_+ et n_- tels que le vecteur propre $(L_{\pm})^{n_{\pm}} |lm\rangle$ de L_z

$$L_z (L_{\pm})^{n_{\pm}} |lm\rangle = (m \pm n_{\pm}) (L_{\pm})^{n_{\pm}} |lm\rangle$$

correspond à une valeur propre $m \pm n_{\pm}$ qui dépasse les bornes $\pm l$. Il faut par conséquent que la succession s'arrête, et donc qu'il existe des n_{\pm} pour lesquels

$$l = m + n_+, \quad -l = m - n_- \Rightarrow 2l = n_+ + n_- \in \mathbb{N}.$$

Nous avons donc démontré que l ne peut prendre que des valeurs demi-entiers positifs :

$$l = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots \quad -l \leq m \leq l. \quad (5.9)$$

Il est important de remarquer que le résultat (5.9), ainsi que les équations définissant l'action des opérateurs sur les états $|lm\rangle$, (5.5) et (5.8), sont des conséquences exclusives de la forme algébrique des relations de commutation (5.2). Nous avons vu par exemple, que l'opérateur S de spin 1/2 satisfait les mêmes règles de commutation. En fait, qu'il s'agisse du spin S , du moment angulaire L ou du moment orbital total $J = S + L$, on trouve des formules analogues portant sur les valeurs et vecteurs propres du module au carré des vecteurs et de leur composante selon un axe (choisie arbitrairement comme l'axe z , parfois appelé axe de quantification). Les valeurs de l pour le moment angulaire, ou de s pour le spin, dépendent des propriétés des états quantiques (la fonction d'onde) vis-à-vis de rotations. Concernant le moment angulaire L , on impose l'invariance de la fonction d'onde par rapport à une rotation de 2π autour de l'axe z . Nous allons voir que cette symétrie impose l entier, $l = 0, 1, 2, \dots$

On remarque également que l'espace de Hilbert d'un état de moment angulaire l , est un espace de dimension finie $2l + 1$. Un spin 1/2 a un espace de Hilbert de dimension $2 = s(s + 1)$, un orbital atomique de moment $l = 1$, l'orbital p , est de dimension 3.

On signale enfin, que les propriétés du moment angulaire associées au principe d'exclusion de Pauli, selon lequel deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique, permettent d'expliquer, en grande partie, la structure électronique des atomes telle qu'elle se manifeste par le tableau périodique des éléments de Mendeleïev.

5.2 Harmoniques sphériques

En représentation position l'opérateur du moment angulaire $L = \mathbf{x} \wedge \mathbf{p}$ et sa valeur absolue L^2 s'écrivent, en utilisant $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, en coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) ,

$$\begin{aligned} L_x &= i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ L_y &= i\hbar \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \phi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ L_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}, \end{aligned} \quad (5.10)$$

et

$$L^2 = \hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \hbar^2 r^2 \nabla^2, \quad (5.11)$$

ce qui implique que les vecteurs propres de L^2 sont reliés aux fonctions propres du laplacien angulaire :

$$-\frac{L^2}{\hbar^2} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}.$$

Les fonctions d'onde en coordonnées sphériques, paramétrées par la paire l, m , se définissent par le braket

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \langle \theta, \phi | lm \rangle, \quad (5.12)$$

dont les équations à valeurs propres sont,

$$L_z Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \phi), \quad L^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (5.13)$$

En utilisant l'équation (5.10) de la composante z du moment angulaire, on déduit que les solutions de la première équation (5.13), sont des fonctions de la forme $Y_{lm}(\theta, \phi) = e^{im\phi} f(\theta)$, avec f déterminée par la deuxième équation. La condition d'invariance de la fonction d'onde, $Y_{lm}(\theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi + 2\pi)$, impose m entier, et donc

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad |m| \leq l.$$

Une propriété importante des fonctions (5.12) est qu'elles permettent de trouver une famille de solutions de l'équation de Laplace $\nabla^2 \psi(r, \theta, \phi) = 0$ régulières en $r = 0$, de la forme

$$\psi(r, \theta, \phi) = r^l Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Car, en remplaçant dans le laplacien on obtient, pour la partie radiale [le premier terme de (5.11)] $l(l+1)r^{l-2}$, formule identique et de signe contraire à celle du terme angulaire, calculée à partir de l'équation des valeurs propres (5.13).

La construction des harmonique sphériques peut se faire d'une manière semblable à la construction des états d'énergie de l'oscillateur harmonique, pour lequel nous avons utilisé la fonction d'onde de l'état fondamental et l'opérateur de création pour obtenir les états excités. Un rôle semblable aux opérateurs a et a^\dagger est joué par L_- et L_+ ,

$$L_\pm = e^{\pm i\phi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (5.14)$$

comme on peut le voir par les équations (5.8). Étant donné par exemple l'état $|ll\rangle$, auquel l'application de L_+ donne zéro $L_+ |ll\rangle = 0$,

$$e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) e^{il\phi} f(\theta) = 0$$

par application successive de L_- on peut obtenir l'ensemble d'états $|lm\rangle$, $-l \leq m \leq l$. La solution de l'équation précédente est

$$f(\theta) = c_{ll} \sin^l \theta,$$

à une constante de normalisation près, c_{ll} , qu'on détermine par la condition de normalisation des états $\langle \theta, \phi | lm \rangle$. L'état $|l, l-1\rangle$ est donc obtenu à partir de

$$\langle \theta, \phi | l, l-1 \rangle = c_{ll} e^{-i\phi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) e^{il\phi} \sin^l \theta$$

ou

$$Y_{l,l-1} = c_{l,l-1} e^{i(l-1)\phi} \sin^{l-1} \theta \cos \theta.$$

Par itération, et après quelques manipulations algébriques,¹ on obtient les harmoniques sphériques :

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = c_{lm} e^{im\phi} \sin^{-m} \theta \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^{l-m} \sin^{2l} \theta \quad 0 \leq m \leq l \quad (5.15)$$

avec les constantes de normalisation

$$c_{lm} = \frac{(-1)^m}{2^l l!} \left(\frac{(l+m)!(2l+1)}{4\pi(l-m)!} \right)^{1/2}.$$

Pour les $m < 0$ on utilise la relation,

$$Y_{l,-m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \phi), \quad m > 0. \quad (5.16)$$

La forme des constantes c_{lm} garantie l'orthonormalité des harmoniques sphériques :

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (5.17)$$

Si on y ajoute la relation de fermeture :

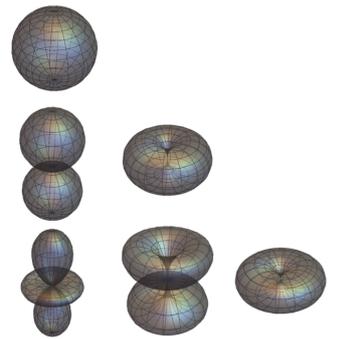
$$\sum_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta', \phi') = \delta(\theta - \theta') \delta(\phi - \phi') \quad (5.18)$$

on déduit que toute fonction des angles sphériques peut s'écrire comme superposition des Y :

$$f(\theta, \phi) = \sum_{lm} f_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (5.19)$$

Les expressions explicites des harmoniques sphériques pour les premières valeurs de l , $l = 0, 1, 2$ sont

$$\begin{aligned} Y_{00}(\theta, \phi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ Y_{10}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{20}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ Y_{2,\pm 1}(\theta, \phi) &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{2,\pm 2}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \end{aligned} \quad (5.20)$$



Valeur absolue des harmoniques sphériques $|Y_{lm}(\theta, \phi)|$ pour $(l, m) = (0, 0), (1, 0), (1, \pm 1)$, et $(2, 0), (2, \pm 1), (2, \pm 2)$.

La figure montre le graphe des ces harmoniques sphériques en fonction des angles θ, ϕ .

¹Voir le livre de Cohen-Tannoudji et al. [4], chapitre IV, complément A.

5.3 Potentiel central

Le mouvement d'une particule quantique dans un potentiel à symétrie sphérique est décrit par le hamiltonien

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r) \quad (5.21)$$

(en représentation position et en coordonnées sphériques (r, θ, ϕ)). Le fait que l'interaction ne dépend que du rayon r , et non des variables angulaires, permet d'écrire la fonction d'onde $\psi = \psi(r, \theta, \phi)$ comme un produit,

$$\psi(r, \theta, \phi) = f(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (5.22)$$

et de séparer les variables. L'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$, pour cette fonction d'onde est,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[f''(r) + \frac{2}{r} f'(r) \right] + V_{\text{eff}}(r)f(r) = Ef(r) \quad (5.23)$$

où nous avons introduit le potentiel effectif

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r),$$

et noté les dérivées radiales par des primes. Dans le cas de l'atome de l'hydrogène ou des ions avec un seul électron, le potentiel effectif contient, en plus du terme dû au moment angulaire, l'interaction coulombienne de l'électron avec le proton :

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (5.24)$$

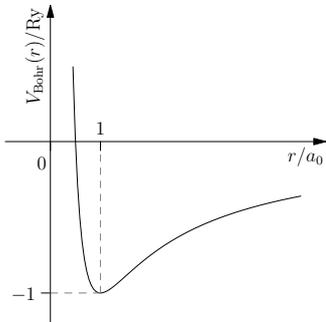
où nous avons ajouté la charge du noyau Ze (avec $Z = 1$ pour l'hydrogène, $Z > 1$ pour d'autres ions hydrogénoïdes).

Par analogie avec le modèle de Bohr, dans lequel le potentiel effectif :

$$V_{\text{Bohr}}(r) = \text{Ry} \left(\frac{a_0^2}{r^2} - \frac{2a_0}{r} \right),$$

possède un minimum au rayon de Bohr $r = a_0$ d'énergie $E_1 = -\text{Ry}$ un Rydberg, on s'attend à ce que l'atome d'hydrogène possède une série d'états liés aux énergies négatives $E < 0$. On remarque toutefois que le potentiel de Bohr diffère du potentiel effectif quantique par sa dépendance sur le moment angulaire en $l(l+1)$. Le principe d'incertitude interdit un état quantique au minimum de l'énergie potentielle, ce qui reviendrait à fixer simultanément l'énergie potentielle et l'énergie cinétique. Nous pouvons donc réduire les dimensions en utilisant la masse de l'électron m (ou masse effective du problème à deux corps) comme unité de masse, le rayon de Bohr a_0/Z comme unité de longueur et enfin le Rydberg $Z^2\text{Ry}$ comme unité d'énergie (en tenant compte du facteur Z de charge) :

$$a_0/Z = \hbar^2/mq^2, \quad Z^2\text{Ry} = q^2/2a_0, \quad q^2 = Ze^2/4\pi\epsilon_0.$$



Potentiel (effectif) de l'atome de Bohr $V(r) = 1/r^2 - 2/r$. La ligne grise représente le potentiel quantique V_{eff} pour $l = 1$.

L'équation pour la fonction radiale (5.23) s'écrit dans ce système d'unités,

$$f''(\rho) + \frac{2}{\rho}f'(\rho) + \left[-\frac{1}{4} + \frac{n}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] f(\rho) = 0, \quad (5.25)$$

ou

$$\rho = \frac{2r}{n}, \quad n = \frac{1}{\sqrt{-E}},$$

avec n un nombre à déterminer, en principe un réel pour les niveaux d'énergie négative $E < 0$ correspondants aux états liés, et avec f' la dérivée de f par rapport à ρ .

Il est facile d'identifier le comportement asymptotique de f : pour les petits $\rho \ll 1$ on peut négliger les termes en $O(1)$ et $O(1/\rho)$,

$$f''(\rho) - \frac{l(l+1)}{\rho^2} = 0 \Rightarrow f(\rho) \sim \rho^l;$$

et pour les grands $\rho \gg 1$, on peut ne retenir que le bilan du terme constant avec la dérivée deuxième,

$$f''(\rho) - \frac{f(\rho)}{4} = 0 \Rightarrow f(\rho) \sim e^{-\rho/2},$$

la solution en $e^{\rho/2}$, étant divergente ne correspond pas à un état quantique. Regroupant les deux comportements, près de l'origine et près de l'infini, l'ansatz $f(\rho) = \rho^l e^{-\rho/2} w(\rho)$ conduit à une équation différentielle pour la fonction $w(\rho)$ de la forme,

$$\rho w'' + (2l + 2 - \rho)w' + (n - l - 1)w = 0, \quad (5.26)$$

qu'on peut comparer à l'équation du polynôme de Laguerre généralisés L_q^p :

$$xy'' + (p + 1 - x)y' + qy = 0 \Rightarrow y = L_q^p(x), \quad (5.27)$$

pour conclure que la fonction radiale est proportionnelle aux polynômes de Laguerre $f \sim L$. En effet, la solution générale de (5.26) s'exprime par des fonctions hypergéométrique, lesquelles ne divergent pas exponentiellement vite à l'infini que pour des valeurs entiers positifs de $q = n - l - 1$:

$$n = 1, 2, \dots \quad 0 \leq l \leq n - 1 \quad (5.28)$$

ce qui implique des niveaux d'énergie discrets :

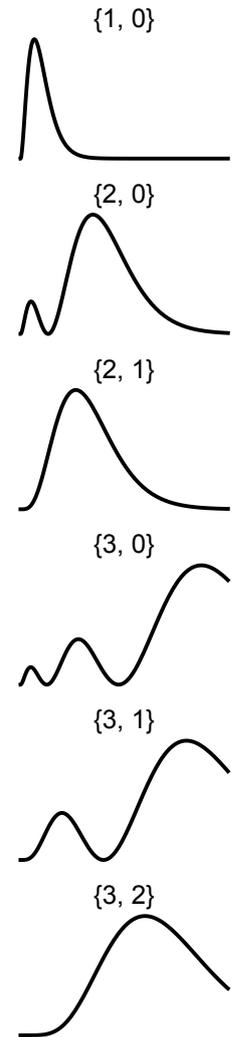
$$E = -\frac{1}{n^2}. \quad (5.29)$$

Dans ce cas la solution hypergéométrique se réduit à un polynôme. La fonction radiale s'écrit enfin comme $f = R_{nl}(r)$:

$$R_{nl}(r) = c_{nl} \left(\frac{2}{n} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2r}{n} \right)^l e^{-\frac{r}{n}} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{n} \right) \quad (5.30)$$

avec la constante assurant la bonne normalisation de l'état quantique,

$$c_{nl} = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}.$$



Densité de probabilité $r^2 R_{nl}^2(r)$ pour quelques valeurs de $\{n, l\}$, avec $m = 0$.

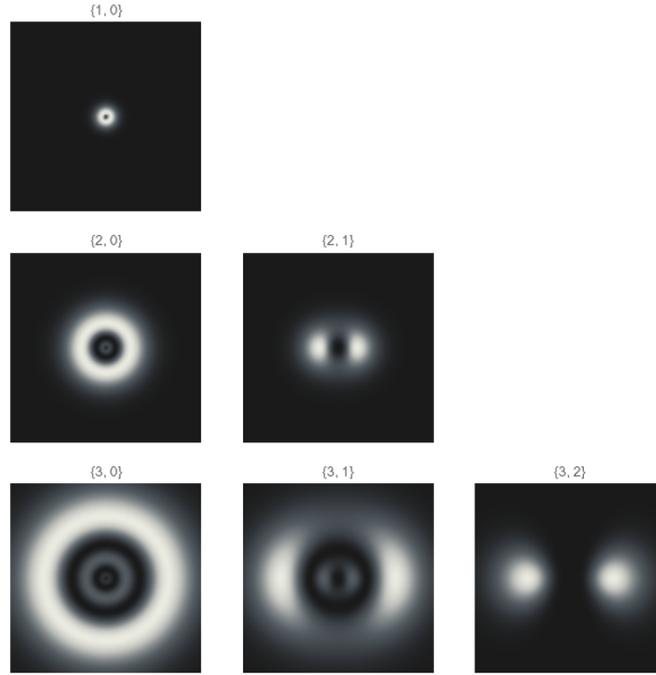


FIGURE 5.1 : Densité de probabilité $r^2 |R_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)|^2$, dans le plan xz , pour quelques valeurs de $\{n, l\}$, avec $m = 0$. Le côté du carré est de $2 \times 20 a_0$.

En unités SI :

$$R_{nl}(r) = c_{nl} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) \quad (5.31)$$

et les niveaux d'énergie correspondants sont,

$$E_n = -\frac{Z^2 \text{Ry}}{n^2}. \quad (5.32)$$

Les premiers fonctions radiales sont :

$$R_{10} = 2e^{-r}, \quad R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-r/2} \left(1 - \frac{r}{2} \right), \quad R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} e^{-r/2} r. \quad (5.33)$$

L'équation (5.32) reproduit avec une précision remarquable les données spectroscopiques de l'atome d'hydrogène (séries spectrales de Lyman et de Balmer). Pour les énergies positives le spectre de l'atome d'hydrogène est continu ; il correspond aux états de l'atome ionisé, où l'électron de valence est libre.

La fonction d'onde de l'électron d'un atome d'hydrogène est caractérisé par trois nombres quantiques n, l, m , nommés principal, azimuthal ou orbital et magnétique, respectivement :

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \langle r\theta\psi | nlm \rangle = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \psi) \quad (5.34)$$

où $|nlm\rangle$ est une base de l'espace de Hilbert des états liés. Chaque niveau d'énergie de nombre principal n est dégénéré $2l + 1$ fois, avec l le nombre orbital $0 \leq l \leq n - 1$, selon les différentes valeurs de m , le nombre quantique magnétique ; la dégénérescence totale des premiers n niveaux est n^2 :

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (5.35)$$

L'action d'un champ extérieur, comme un champ électrique ou un champ magnétique, peuvent révéler la structure fine des lignes spectrales en levant la dégénérescence et séparent les lignes d'un même l . Outre la dégénérescence orbitale, y il a une dégénérescence de spin : chaque niveau $|nlm\rangle$ possède deux possibles polarisations du spin, ce qui ajoute un facteur 2 à la formule (5.35), $2n^2$.

5.4 Compléments et problèmes

1. Soit $[L_{\pm} = L_x \pm iL_y]$. Calculez les commutateurs $[L_+, L_-]$, $[L^2, L_{\pm}]$, et $[L_z, L_{\pm}]$. Calculez les produits L_+L_- et L_-L_+ .
2. Utilisez les résultats précédents pour montrer que $[L^2, L_z] = 0$
3. En utilisant le commutateur de x et p en représentation position, trouvez le commutateur entre les composantes du moment angulaire : $[L_x, L_y] = i\hbar L_z$, etc. Travaillez en coordonnées cartésiennes.

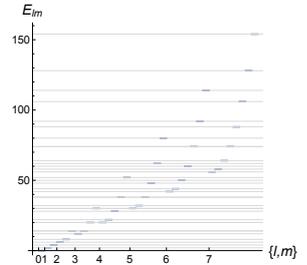
4. Calculez le spectre d'énergie de rotation d'une molécule décrite par le hamiltonien

$$H = \frac{L^2}{2I} - \alpha L_z$$

Même question pour le système :

$$H = \frac{L_x^2 + L_y^2}{2I_1} + \frac{L_z^2}{2I_2}$$

Faites un schéma du spectre ($I_1 > I_2$).



5. Une fonction d'onde a la forme $\psi(r, \theta, \varphi) = g(r, \theta) \sin 2\varphi \cos \varphi$. Quelles sont les possibles valeurs de la mesure de la composante L_z du moment angulaire ?
6. Soit $\psi(x) = (x + y + 3z)/r$ la fonction d'onde d'une particule. À l'aide des harmoniques sphériques $\langle \theta, \phi | l, m \rangle = Y_{l,m}(\theta, \phi)$, montrez que dans la base $|l, m\rangle$, l'état quantique correspondant est

$$|\psi\rangle = N(3\sqrt{2}|1, 0\rangle + (1 + i)|1, -1\rangle + (i - 1)|1, 1\rangle). \quad (5.36)$$

- Calculez la constante N de normalization avec la condition $\langle \psi | \psi \rangle = 1$
- Calculez la probabilité $P(l, m) = |\langle l, m | \psi \rangle|^2$, pour $l = 0, 1$.

Vous pouvez exprimer x, y, z en fonction des Y , en utilisant les formules

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad (5.37)$$

$$Y_{1,1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\phi} \sin \theta, \quad (5.38)$$

$$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{-i\phi} \sin \theta. \quad (5.39)$$

7. Trouvez les états avec $m = 0, \langle \theta \phi | l 0 \rangle$. Ils sont solution de l'équation aux valeurs propres de L^2 avec (on pose $\hbar = 1$)

$$-\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) f(\theta) = l(l + 1)f(\theta)$$

ou en faisant le changement de variable $z = \cos \theta$,

$$(1 - z^2)f''(z) - 2zf'(z) + l(l + 1)f(z) = 0$$

Cherchez une solution sous la forme d'une série

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$$

et montrez que, pour avoir une solution bornée, la récurrence doit s'arrêter à un ordre donné, dépendant de l . La solution ainsi obtenue est reliée aux polynômes de Legendre $f(z) = P_l(\cos \theta)$:

$$P_l(z) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (1 - z^2)^l, \quad P_l(z) = 2^l \sum_{n=0}^l \binom{l}{n} \binom{l+n-1}{l} z^n$$

8. Calculez la fonction d'onde d'une particule libre en coordonnées sphériques.
9. Utilisez le problème précédent pour trouver la fonction d'onde d'une particule dans une boîte sphérique de rayon a . Trouvez la valeur de l'énergie de l'état fondamental.
10. Démontrez que les états d'énergie d'un oscillateur sphérique :

$$V(r) = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 .$$

sont discrets, avec $E = \hbar \omega (2n + l + 3/2)$. Trouvez la fonction d'onde angulaire et radiale en suivant un calcul similaire à celui de l'atome d'hydrogène.

Aide : Si vous voulez aller plus loin, sachez que la solution de l'équation de Kummer,

$$zw''(z) + (c - z)w'(z) - aw(z) = 0$$

régulière en $z = 0$ est la fonction hypergéométrique $F(a, c; z)$; son comportement asymptotique est $|z| \rightarrow \infty$:

$$F(a, c; z) \sim \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(c - a)} e^{\pm i\pi a} z^{-a} + \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} e^z z^{a-c},$$

avec Γ la fonction Gamma d'Euler. Pour $a = -n$ entier négatif, $F(-n, c; z)$ est un polynôme de degré n .

Chapitre 6

Méthodes d'approximation

6.1 Méthode variationnelle

La méthode variationnelle permet de calculer une approximation de l'énergie de l'état fondamental d'un système quantique décrit par un hamiltonien H à partir d'un état test $|a\rangle$ dépendant des paramètres $a = \{a_1, a_2, \dots\}$. La validité de la méthode découle de l'inégalité, valable pour un état $|a\rangle$ arbitraire,

$$\frac{\langle a|H|a\rangle}{\langle a|a\rangle} \geq E_0, \quad (6.1)$$

où E_0 est l'énergie de l'état fondamental $|0\rangle$. En effet, si les kets $|n\rangle$ forment une base de vecteurs propres de H , on vérifie

$$|a\rangle = \sum a_n |n\rangle, \quad \langle a|H|a\rangle = \sum |a_n|^2 E_n \geq E_0 \sum |a_n|^2 = E_0 \langle a|a\rangle,$$

où on a utilisé le fait que les états d'énergie E_n sont par définition supérieurs à l'état fondamental, $E_n \geq E_0$. L'intérêt de l'inégalité (6.1) réside dans la possibilité d'interpréter le label a comme un ensemble de paramètres dont la fonction d'onde

$$\psi(x) = \psi_a(x) = \langle x|a\rangle \quad (6.2)$$

dépend, qu'on peut choisir pour approximer au mieux $\langle x|0\rangle$, la fonction d'onde exacte de l'état fondamental, elle-même inconnue. Par conséquent, si la forme de la fonction $\psi = \psi_a(x)$ est judicieusement choisie, en fonction de la physique du problème, on peut obtenir une bonne approximation de l'énergie de l'état fondamental par simple minimisation sur l'ensemble des paramètres :

$$E = \min_a \frac{\langle \psi_a|H|\psi_a\rangle}{\langle \psi_a|\psi_a\rangle} \geq E_0. \quad (6.3)$$

Soit par exemple une particule dans un potentiel quartique :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{J}{a^4} x^4 \quad (6.4)$$

avec a et J une longueur et une énergie, respectivement. Avec \hbar^2/ma^2 comme unité d'énergie, H se réduit à,

$$H = \frac{p^2}{2} + \lambda x^4, \quad \lambda = \frac{ma^2 J}{\hbar^2}$$

où λ est un paramètre sans dimensions. L'expression asymptotique de l'équation de Schrödinger pour $x \rightarrow \infty$ est de la forme

$$\psi'' - 2\lambda x^4 \psi = 0$$

où on a négligé le terme d'énergie E ; cette équation détermine la décroissance à l'infini de la fonction d'onde $\psi(x)$. La solution, toujours dans la limite $x \rightarrow \infty$, est

$$\psi(x) \sim e^{-\sqrt{2\lambda}|x|^3/3}.$$

Comme le calcul des intégrales contenant cette fonction ne peuvent pas se faire analytiquement, il convient de l'approximer par un polynôme, en laissant un paramètre libre b :

$$\psi_b(x) = \sqrt{\frac{315}{256b^9}}(x^2 - b^2)^2, \quad -b \leq x \leq b$$

et zéro à l'extérieur de l'intervalle; ici le coefficient assure la normalisation de la fonction test ψ_b :

$$\int_{-b}^b dx |\psi_b(x)|^2 = 1.$$

L'énergie associée à cet état est donnée par (6.3),

$$E(b) = \int_{-b}^b dx \psi_b(x) \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \lambda x^4 \right) \psi_b(x) = \frac{3}{2b^2} + \frac{3\lambda}{143} b^4$$

fonction du paramètre b , qu'on choisit par minimisation $b^6 = 143/4\lambda$, ce qui après substitution dans $E(b)$, résulte finalement en

$$E = \frac{9}{2 \times 286^{1/3}} \lambda^{1/3} = 0.68 \left(\frac{\hbar^2 J}{m^2 a^4} \right)^{1/3} \quad (6.5)$$

où, pour la dernière égalité on a rétabli les unités SI. Un calcul numérique précis donne un facteur numérique de 0.67.

6.2 Méthode des perturbations

Nous allons considérer un système quantique de hamiltonien H qui peut être séparé en une partie H_0 exactement soluble, et en une partie λV , avec $\lambda \ll 1$ un paramètre adimensionnel petit,

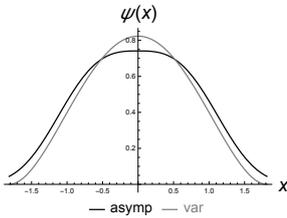
$$H = H_0 + \lambda V, \quad (6.6)$$

H_0 est le système non perturbé, et V est le hamiltonien de la perturbation. L'idée de la méthode de perturbation est de construire les états propres et les énergies de H par approximations successives en puissances du petit paramètre λ , à partir de la base d'états $|n\rangle$ et des énergies ε_n du système non perturbé

$$H_0 |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle. \quad (6.7)$$

Nous donc allons chercher les vecteurs $|N\rangle$ et valeurs E_n propres de H ,

$$H |N\rangle = E_n |N\rangle, \quad (6.8)$$



Forme de la fonction d'onde asymptotique comparée à l'approximation polynomiale.

sous la forme des séries,

$$\begin{aligned} E_n &= \varepsilon_n + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ |N\rangle &= |n\rangle + \lambda |N^{(1)}\rangle + \lambda^2 |N^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (6.9)$$

où les indices entre parenthèses correspondent à l'ordre de l'approximation. Nous commençons par le cas non dégénéré, dans lequel chaque valeur propre ε_n correspond à un unique vecteur propre $|n\rangle$. La base de H_0 est orthonormée; nous pouvons aussi supposer $\langle n|N^{(i)}\rangle = 0$ ($i = 1, 2, \dots$). Après substitution de (6.9) dans (6.8), on obtient à l'ordre λ :

$$(H_0 - \varepsilon_n) |N^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - V) |n\rangle . \quad (6.10)$$

En multipliant cette équation d'abord par $\langle n|$, nous obtenons la première correction de l'énergie :

$$E_n^{(1)} = \langle n|V|n\rangle ; \quad (6.11)$$

en la multipliant ensuite par $\langle m|$ (avec $m \neq n$), nous obtenons,

$$(\varepsilon_m - \varepsilon_n) \langle m|N^{(1)}\rangle = -\langle m|V|n\rangle$$

qu'on peut compléter par l'unité $\sum_m |m\rangle \langle m| = 1$ pour déduire la correction de l'état propre à l'ordre 1 :

$$|N^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m|V|n\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} |m\rangle . \quad (6.12)$$

À l'ordre suivant, en λ^2 , l'équation (6.8) donne,

$$(H_0 - \varepsilon_n) |N^{(2)}\rangle = E_n^{(2)} |n\rangle + (E_n^{(1)} - V) |N^{(1)}\rangle . \quad (6.13)$$

En suivant la même méthode nous obtenons, après multiplication à gauche par $\langle n|$, l'expression $E_n^{(2)} = \langle n|V|N^{(1)}\rangle$; ou, en substituant dans celle-ci l'équation (6.12), et en observant que $\langle n|N^{(1)}\rangle = 0$, nous aboutissons à

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} . \quad (6.14)$$

Les équations (6.11) et (6.14) sont le principaux résultats de la théorie des perturbations indépendantes du temps. Elles peuvent se résumer dans la formule :

$$E_n = \varepsilon_n + \lambda \langle n|V|n\rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} . \quad (6.15)$$

L'utilisation pratique de la méthode de perturbation est simple : on résout d'abord le problème à valeurs propres du hamiltonien non perturbé pour avoir la forme explicite des niveaux d'énergie et des vecteurs propres ε_n et $|n\rangle$; pour ensuite calculer la correction en λ par la formule (6.11); si celle-ci s'avère être nulle (cela dépend de la forme de V), on passe à l'ordre suivant et on calcule $E_n^{(2)}$ à l'aide de (6.14). L'effet physique d'une petite perturbation sur un niveau non dégénéré est de déplacer le niveau d'énergie d'une grandeur de l'ordre de λ ou de λ^2 , sans affecter qualitativement les propriétés du système non perturbé.

Si l'état d'énergie $\varepsilon_n = \varepsilon$ est dégénéré D fois, la perturbation V introduit un effet physique intéressant, la *levée de dégénérescence*, qui change qualitativement les propriétés du système original H_0 . Pour trouver les niveaux d'énergie perturbés il suffit de considérer le sous-espace de dimension D , dans lequel la forme du hamiltonien dans la base $|n\rangle$, est

$$H_D = \begin{pmatrix} \varepsilon + \lambda v_{11} & \lambda v_{12} & \cdots & \lambda v_{1D} \\ \lambda v_{21} & \varepsilon + \lambda v_{22} & \cdots & \\ \vdots & & \ddots & \\ \lambda v_{D1} & & & \varepsilon + \lambda v_{DD} \end{pmatrix} = \varepsilon 1_D + \lambda V_D$$

avec 1_D la matrice unité et V_D la perturbation dans le sous-espace D , et de résoudre le problème de valeurs et vecteurs propres. Les états d'énergie au premier ordre de la théorie de perturbation d'un état dégénéré, sont donc les racines E du polynôme caractéristique :

$$\det(\lambda V_D - E 1_D) = 0, \quad E = E_{n1}, \dots, E_{nD}. \quad (6.16)$$

6.3 L'effet d'un champ électrique sur l'atome d'hydrogène

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont dégénérés ; pour chaque valeur du nombre quantique principal n , les états de différents moments angulaire l et m possèdent la même énergie. Selon la formule (5.35) la dégénérescence du niveau n est de n^2 . Un champ électrique extérieur, du fait de la brisure de symétrie de rotation du potentiel coulombien, peut en principe lever la dégénérescence des ces niveaux. Considérons le hamiltonien de l'atome d'hydrogène H_0 de l'équation (5.21), perturbé par un champ électrique $\mathcal{E}\hat{z}$ dirigé selon z :

$$H = H_0 + er \cos \theta \mathcal{E} \quad (6.17)$$

où $d = -er \cos \theta = -ez$ est le moment dipolaire. Le paramètre sans dimensions mesurant le couplage de l'électron avec le champ est $\lambda = ea_0\mathcal{E}/Ry = 2ea_0^3\mathcal{E}/q^2$; dans les unités rayon de Bohr a_0 , Rydberg $Ry = e^2/8\pi\epsilon_0 a_0$ le hamiltonien (6.17) s'écrit :

$$H = \frac{p^2}{2} - \frac{2}{r} + \lambda z. \quad (6.18)$$

Nous allons nous intéresser d'abord à l'état fondamental ($n = 1$), dont l'énergie $\varepsilon_1 = -1$ est non dégénérée. Comme la perturbation est une fonction impaire des coordonnées, la correction de l'énergie au premier ordre de la série de perturbation s'annule :

$$E_{100}^{(1)} = \langle 100 | Y_{10} | 100 \rangle = 0$$

où on a utilisé $\cos \theta \sim Y_{10}$ et le fait que $|Y_{lm}|^2$ est paire,

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_{lm}^* Y_{10} Y_{lm} = \int d\Omega |Y_{lm}|^2 Y_{10} = 0$$

(Ω est l'angle solide). Remarquez que cet argument n'est pas valable pour les états excités puisqu'ils sont dégénérés.

Au second ordre le décalage d'énergie est

$$E_{100}^{(2)} = \lambda^2 \sum_{n>1,lm} \frac{|\langle nlm|z|100\rangle|^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_n}. \quad (6.19)$$

Même s'il est possible d'obtenir une valeur exacte de la somme par une méthode astucieuse, il est instructif de trouver une solution approchée. Une borne supérieure de la valeur absolue $|E^{(2)}|$ de la somme découle du fait que $-\varepsilon_1 + \varepsilon_2 > -\varepsilon_1 + \varepsilon_n$ ($\varepsilon_n < 0$) :

$$- \sum_{n>1,lm} \frac{|\langle nlm|z|100\rangle|^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_n} < \frac{1}{|\varepsilon_1 - \varepsilon_2|} \sum_{n>1,lm} \langle 100|z|nlm\rangle \langle nlm|z|100\rangle,$$

laquelle peut être transformée en

$$\frac{\langle 100|z^2|100\rangle - |\langle 100|z|100\rangle|^2}{|\varepsilon_1 - \varepsilon_2|}$$

en utilisant la relation de complétude $\sum |nlm\rangle \langle nlm| = 1$. D'autre part, le premier terme de la somme ($n = 2, l = 1$) est plus petit en valeur absolue que la somme elle-même, ce qui nous donne une borne inférieure (le terme $n = 2, l = 0$ est nul). En définitive nous obtenons :

$$\lambda^2 \frac{|\langle 210|z|100\rangle|^2}{|\varepsilon_1 - \varepsilon_2|} < |E_{100}^{(2)}| < \lambda^2 \frac{\langle 100|z^2|100\rangle - |\langle 100|z|100\rangle|^2}{|\varepsilon_1 - \varepsilon_2|}. \quad (6.20)$$

Le calcul explicite des intégrales donne $\langle 100|z|100\rangle = 0$, $\langle 100|z^2|100\rangle = (1/3) \langle 100|r^2|100\rangle = 1$ et enfin

$$|\langle 210|z|100\rangle|^2 = \frac{2^{15}}{3^{10}} \approx 0.55,$$

lesquels une fois substitués dans (6.20), donnent le résultat final :

$$0.55 \times \frac{8}{3} \alpha \mathcal{E}^2 < -E_{100}^{(2)} < \frac{8}{3} \alpha \mathcal{E}^2, \quad \alpha = 4\pi\epsilon_0 a_0^3 \quad (6.21)$$

où le coefficient α est la polarisabilité de l'atome, et où on a rétabli les unités SI. La valeur exacte du décalage d'énergie de l'état fondamental est $-\mathcal{E}^2 = (9/4)\alpha\mathcal{E}^2$, résultat qui se trouve bien dans l'intervalle des valeurs donnés par l'estimation (6.21). Nous voyons que le dipole électrique crée par le champ électrique \mathcal{E} introduit un décalage vers les énergies négatives de l'état fondamental. La symétrie sphérique de l'état non perturbé $|100\rangle$ acquiert un moment dipolaire caractérisé par la polarisabilité α , dont la valeur numérique est en bon accord avec la valeur mesurée expérimentale ($\alpha/4\pi\epsilon_0 = 6.67 \times 10^{-31} \text{ m}^3$ à comparer au résultat de perturbation $\approx 4 \times 10^{-31} \text{ m}^2$).

Abordons maintenant le cas dégénéré, en particulier la perturbation dipolaire du premier état excité ($n = 2$). Même si $\langle nlm|Y_{10}|nlm\rangle = 0$ une contribution de la perturbation au premier ordre est possible. Le hamiltonien projeté dans le sous-ensemble $n = 2$ des 4 niveaux dégénérés, dont la base est $\{|200\rangle, |210\rangle, |211\rangle, |21-1\rangle\}$, est représenté par la matrice :

$$H_D = \begin{pmatrix} \varepsilon_2 & \Delta & 0 & 0 \\ \Delta^* & \varepsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix} = \varepsilon_2 \mathbf{1}_D + V_D, \quad (6.22)$$

où $\varepsilon_2 = -1/4$,

$$\Delta = \lambda \langle 200|z|210 \rangle = \Delta^* = -3\lambda,$$

et où nous avons utilisé les *règles de sélection* :

$$\langle n'l'm'|z|nlm \rangle \neq 0, \quad \text{si } l' - l = \pm 1, \quad m' - m = 0,$$

qu'on peut vérifier en inspectant les intégrales sur les sphériques harmoniques ($z \sim Y_{10}$), mais dont la théorie générale nécessite de connaître les théorèmes d'addition des moments angulaires. Le calcul de Δ nécessite l'évaluation de l'intégrale,

$$\langle 200|z|210 \rangle = \left[\int_0^\infty r^2 dr R_{20}(r)R_{21}(r) \right] \left[\int_{4\pi} d\Omega Y_{00}^* r \cos \theta Y_{10} \right]$$

avec,

$$\frac{1}{4\sqrt{3}} \int_0^\infty dr r^4 \left(1 - \frac{r}{2}\right) e^{-r} = -3\sqrt{3}$$

et

$$\sqrt{3} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta = 1/\sqrt{3}.$$

De la forme de la matrice nous déduisons que la perturbation ne peut lever la dégénérescence que de deux sous-niveaux. La diagonalisation du bloc 2×2 supérieur de la matrice V , cf. (6.22),

$$V = \begin{pmatrix} 0 & \Delta \\ \Delta & 0 \end{pmatrix}$$

donne les nouveaux niveaux :

$$E_- = \varepsilon_2 - |\Delta|, \quad E_+ = \varepsilon_2 + |\Delta|, \quad |\Delta| = 3ea_0\mathcal{E}, \quad (6.23)$$

obtenues par résolution de l'équation $\det(V - E1_2) = 0$ (Δ en unités SI). Les vecteurs propres correspondants sont

$$v_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad v_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (6.24)$$

proprement normalisés. Le champ électrique sépare donc les 4 niveaux ε_2 en 3 niveaux $\{E_-, \varepsilon_2, E_+\}$, dont la valeur intermédiaire est deux fois dégénérée.

6.4 Perturbation dépendante du temps

Quand un système décrit par un hamiltonien H_0 est perturbé par un potentiel dépendant du temps $V(t)$, les propriétés du système total,

$$H = H_0 + V(t),$$

subissent un changement qualitatif, puisqu'il sera possible d'induire une transition entre différents niveaux d'énergie du système non perturbé ε_n . En effet, un système dont le hamiltonien est indépendant du temps se trouvant initialement dans un état propre (et donc stationnaire), reste dans cet état. Cependant, si à un temps $t_0 = 0$, on ajoute une perturbation, par exemple :

$$H = H_0 + V\Theta(t)$$

avec Θ la fonction de heaviside, une transition entre l'état initial, disons $|0, t = 0\rangle$, et un état final à temps t , disons $|n\rangle$, est possible avec probabilité,

$$P_{0n}(t) = |\langle n|0, t\rangle|^2.$$

Essayons de le voir dans le cas d'un système à deux niveaux :

$$H = \epsilon\sigma_z + V\sigma_x\Theta(t),$$

avec $\pm\epsilon$ le spectre non perturbé, et V l'intensité de la perturbation (aussi une énergie, $V \ll \epsilon$). Pour $t > 0$ les niveaux d'énergie sont, calculées par diagonalisation de la matrice H ,

$$E_{\pm} = \pm\sqrt{\epsilon^2 + V^2} \approx \pm\left(\epsilon + \frac{V^2}{2\epsilon}\right),$$

et les vecteurs propres,

$$|+\rangle = \frac{(E_+ - \epsilon)|0\rangle + V|1\rangle}{\sqrt{(E_+ - \epsilon)^2 + V^2}}, \quad |-\rangle = \frac{V|0\rangle + (E_- + \epsilon)|1\rangle}{\sqrt{(E_- + \epsilon)^2 + V^2}}$$

Par conséquent, les probabilités de transition entre l'état $|0\rangle$ à $t < 0$ et les états $|\pm\rangle$ à $t > 0$, sont,

$$P_{0+}(t) = |\langle +|0, t\rangle|^2 = \frac{(E_+ - \epsilon)^2}{(E_+ - \epsilon)^2 + V^2},$$

et

$$P_{0-}(t) = |\langle -|0, t\rangle|^2 = \frac{V^2}{(E_- + \epsilon)^2 + V^2},$$

indépendantes du temps (le changement du hamiltonien se fait, dans ce cas particulier, instantanément). Dans le cas limite $V \ll \epsilon$, on a,

$$|+\rangle \approx |1\rangle, \quad |-\rangle \approx -|0\rangle,$$

et,

$$P_{0,1}(t) \approx \frac{V^2}{4\epsilon^2} \ll 1.$$

On verra que ce résultat coïncide avec celui prévu par la théorie de perturbation au premier ordre.

6.5 Compléments et problèmes

1. Montrez que si $|\psi_\lambda\rangle$ est un état qui diffère d'une grandeur d'ordre λ de l'état fondamental $|\psi_0\rangle$, l'énergie $E(\lambda) = \langle \psi_\lambda | H | \psi_\lambda \rangle$ diffère de E_0 , l'énergie de l'état fondamental, d'une grandeur d'ordre λ^2 .
2. Estimez l'énergie de l'état fondamental d'un oscillateur quartique :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \lambda x^4.$$

par la méthode variationnelle. Utilisez comme ansatz une fonction d'onde gaussienne; comparez le résultat avec celui de (6.5).

3. Une particule est soumise à l'action d'un potentiel central,

$$V(r) = -\frac{4\hbar^2}{3ma^2} e^{-r/a}$$

Avec $\psi(r; \alpha) \sim \exp(-\alpha r/a)$ comme fonction test, calculez la valeur de α qui minimise l'erreur sur l'énergie de l'état fondamental.

4. Calculez les niveaux d'énergie du hamiltonien

$$H = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & b & 0 \\ b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}.$$

Comparez le résultat avec celui de la théorie des perturbations ($b \ll 1$ petit).

5. Une particule dans une boîte [$V_0(x) = 0$, $0 \leq x \leq a$ et $V_0(x) = \infty$ ailleurs] est perturbée par un potentiel $V(x) = -\lambda \sin(\pi x/a)$. Calculez approximativement l'énergie de l'état fondamental.
6. Une particule dans une boîte [$V(x) = 0$, $-L/2 \leq x \leq L/2$ et $V(x) = \infty$ ailleurs] est perturbée par un potentiel $V(x) = v$, $-a/2 \leq x \leq a/2$, avec $v > 0$ et $a < L$. Calculez les niveaux d'énergie en perturbation.
7. Un oscillateur harmonique H_0 de masse m et fréquence ω est perturbé par un potentiel V quartique en x .

$$H = H_0 + V = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 + gx^4.$$

où g est la constante de couplage.

- ▶ Trouvez le paramètre adimensionnel λ de couplage, dans les unités naturelles de H_0 ; travaillez par la suite dans ce système d'unités (dans lequel H_0 ne contient aucun paramètre).
 - ▶ Calculez par perturbation les niveaux d'énergie du hamiltonien. Utilisez les opérateurs a et a^\dagger pour calculer les éléments de matrice $\langle m|V|n \rangle$ de la perturbation $V \sim x^4$.
 - ▶ Discutez la limite de validité, selon le niveau d'énergie, de la série de perturbation.
8. Une particule de masse m se trouve dans un puits de potentiel bidimensionnel infini [$V_0(x, y) = 0$ si $0 \leq x, y \leq a$ et infini ailleurs]. Calculez les énergies du niveau fondamental et du premier niveau excité en présence d'une perturbation $V(x, y) = vx^2$ ($0 \leq x \leq a$). Tenez compte d'éventuelles dégénérescences. Faites le graphe des niveaux d'énergie sans et avec perturbation et discutez l'effet de celle-ci.
9. Un atome d'hydrogène se trouve dans un champ magnétique extérieur constant \mathbf{B} de faible intensité; le potentiel de la perturbation est

$$V = \frac{e}{m} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}$$

où \mathbf{L} est le moment angulaire orbital de l'électron. Nous négligeons par simplicité, l'effet dû au spin (effet Zeeman). Calculez le déplacement des énergies ε_n des états $|nlm\rangle$. Discutez la levée de dégénérescence de ces niveaux. Remarquez que vous pouvez choisir un axe de quantification dans la direction du champ extérieur.

Bibliographie

- [1] Manjit Kumar. *Quantum, Einstein, Bohr and the Great Debate about the Nature of Reality*. Icon Books, 2008.
- [2] Jean-Louis Basdevant and Jean Dalibard. *Mécanique Quantique*. École Polytechnique, 2006.
- [3] Louis Marchildon. *La Mécanique Quantique*. De Boeck, 1999.
- [4] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. *Mécanique Quantique*. Hermann, Paris, 1973.
- [5] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Quantum Mechanics*, volume Course of Theoretical Physics, vol. III. Pergamon Press, New York, Oxford, 1977.
- [6] Michel Le Bellac. *Physique Quantique*. EDP Sciences, CNRS, Paris, 2007.
- [7] Steven Weinberg. *Lectures on Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, 2013.
- [8] G. Auletta, M. Fortunato, and G. Parisi. *Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, 2009.
- [9] Serge Haroche and Jean-Michel Raimond. *Exploring the Quantum*. Oxford University Press, 2006.
- [10] R. A. Millikan. A Direct Photoelectric Determination of Planck's h . *Phys Rev*, 7 :355–388, March 1916. doi:10.1103/PhysRev.7.355. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.7.355>.
- [11] Walther Gerlach and Otto Stern. Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld. *Z. Für Phys.*, 9(1) :349–352, 1922. doi:10.1007/BF01326983. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01326983>.
- [12] J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1994.
- [13] B. J. Pearson and D. P. Jackson. A hands-on introduction to single photons and quantum mechanics for undergraduates. *Am. J Phys*, 78 : 471–484, May 2010. doi:10.1119/1.3354986.
- [14] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands. *The Feynman Lectures on Physics*. Addison-Wesley, Reading, 1963. URL <http://www.feynmanlectures.caltech.edu>.

- [15] A. Einstein, B. Podolsky, and N. Rosen. Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete? *Phys Rev*, 47 : 777–780, May 1935. doi:10.1103/PhysRev.47.777. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.47.777>.
- [16] John S Bell et al. On the einstein-podolsky-rosen paradox. *Physics*, 1(3) : 195–200, 1964.
- [17] N David Mermin. Is the moon there when nobody looks? Reality and the quantum theory. *Phys. Today*, 38(4) :38–47, 1985.
- [18] Lorenzo Maccone. A simple proof of Bell’s inequality. *Am J Phys*, 81 (11) :854–859, 2013. URL <http://scitation.aip.org/content/aapt/journal/ajp/81/11/10.1119/1.4823600>.
- [19] Alain Aspect, Philippe Grangier, and Gérard Roger. Experimental Realization of Einstein-Podolsky-Rosen-Bohm Gedankenexperiment : A New Violation of Bell’s Inequalities. *Phys Rev Lett*, 49 :91–94, July 1982. doi:10.1103/PhysRevLett.49.91. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.91>.