

UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY

LICENCE DE PHYSIQUE - 3^{ÈME} ANNÉE

PARCOURS PHYSIQUE ET APPLICATIONS

Physique Quantique

AURÉLIEN GRABSCH - SOPHIE KAZAMIAS – ANURADHA JAGANNATHAN –
FABIAN ZOMER

Table des matières

1	Introduction historique	5
2	Mécanique ondulatoire	6
2.1	Description des états : la fonction d'onde	6
2.1.1	Mesure de la position de la particule	6
2.1.2	Les ondes planes	7
2.2	Paquets d'onde	8
2.3	Équation de Schrödinger	11
2.4	États stationnaires	12
2.5	Exemples pour des potentiels simples à 1D	13
2.5.1	Potentiel constant	13
2.5.2	Barrière de potentiel finie	13
2.5.3	Barrière de potentiel infinie	14
3	Outils mathématiques et formalisme de la physique quantique	15
3.1	Espace de Hilbert	15
3.2	Les opérateurs	17
3.2.1	Opérateur position	19
3.2.2	Opérateur impulsion	19
3.2.3	Projecteur, relation de fermeture	20
3.3	Ensemble complet d'observables qui commutent	23
4	Postulats de la physique quantique	25
5	L'oscillateur harmonique	30
5.1	Première approche	31
5.2	Formalisme des opérateurs création et annihilation	32
6	Le moment cinétique	35
6.1	Moment cinétique en physique classique	35
6.2	Moment cinétique en physique quantique	36
6.2.1	Introduction et relations de commutation	36
6.2.2	Valeurs propres et vecteurs propres	37
6.2.3	Opérateurs \hat{J}_{\pm} et quantification	38
6.3	Le cas particulier du moment orbital	40
6.3.1	Considérations générales	40
6.3.2	Harmoniques sphériques	42
7	Spin et addition de moments cinétiques	44
7.1	L'expérience de Stern et Gerlach : spin de l'électron	44
7.1.1	Analyse classique	44
7.1.2	Résultat expérimental et interprétation quantique	46
7.2	Addition de moments cinétiques	47
7.2.1	Base des états non couplés	49
7.2.2	Base des états couplés	49
7.2.3	Valeurs possibles	50

8	L'atome d'hydrogène	53
8.1	Généralités sur le problème à deux corps	53
8.2	Résolution de l'équation de Schrödinger, quantification	54
8.3	Fonctions d'ondes	55
8.3.1	État fondamental	56
8.3.2	États excités	57
9	Théorie des perturbations stationnaires	58
9.1	Cadre général	58
9.2	Valeur propre de \hat{H}_0 non dégénérée	58
9.2.1	Correction à l'ordre 1 aux énergies	59
9.2.2	Correction à l'ordre 1 aux états	59
9.2.3	Correction à l'ordre 2 aux énergies	59
9.3	Valeur propre de \hat{H}_0 dégénérée	60
9.4	Exemple	60

1 Introduction historique

Voir le cours d'introduction.

2 Mécanique ondulatoire

2.1 Description des états : la fonction d'onde

En mécanique classique, la trajectoire d'une particule de masse m est décrite par sa position au cours du temps $\vec{r}(t)$. De cette trajectoire, on peut déduire la vitesse de la particule $\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}$, ainsi que son impulsion (ou quantité de mouvement) $\vec{p} = m\vec{v}$. L'énergie de cette particule est alors $E = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{potentielle}}$.

Une particule quantique présentant un caractère ondulatoire, la notion de trajectoire n'a plus de sens. Schrödinger a alors introduit la *fonction d'onde* $\psi(\vec{r}, t)$, afin de décrire l'aspect ondulatoire des objets quantiques. La fonction d'onde décrit **complètement** l'état de la particule.

Max Born donne à la fonction d'onde une interprétation probabiliste : $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ représente la densité de probabilité de présence d'une particule à l'instant t . C'est-à-dire qu'au temps t , la probabilité de trouver une particule dans un volume $d^3\vec{r}$ autour du point \vec{r} est donnée par :

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

On dit que $\psi(\vec{r}, t)$ est l'amplitude de la densité de probabilité dP . Pour que $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ soit une densité de probabilité, elle doit être normalisée :

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

Propriétés mathématiques de la fonction d'onde :

- ψ peut être complexe : $\psi(\vec{r}, t) = A(\vec{r}, t)e^{i\theta(\vec{r}, t)}$, avec $A, \theta \in \mathbb{R}$;
- ψ est de carré sommable : $\int |\psi|^2 d\tau = 1$;
- ψ est continue, ψ' et ψ'' existent.

Remarque : Si deux fonctions d'onde ne diffèrent que par un facteur de phase ($\psi_2 = e^{i\alpha}\psi_1$), alors elles décrivent le même état.

2.1.1 Mesure de la position de la particule

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

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

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

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

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

2.1.2 Les ondes planes

Expression de ψ ?

Rappel : Les ondes planes vérifient l'équation des ondes (1D) :

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0,$$

dont les solutions sont :

$$y(x, t) = A \cos(kx - \omega t) + B \sin(kx - \omega t),$$

avec le vecteur d'onde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ où λ est la longueur d'onde et $\omega = 2\pi\nu$, avec ν la fréquence. Cette onde se propage à la vitesse $v = \lambda\nu = \frac{\omega}{k}$.

Peut-on utiliser des ondes planes pour décrire des particules ? On rappelle **l'hypothèse de de Broglie** : à une particule qui a une quantité de mouvement $p = mv$, on peut associer une onde de longueur d'onde $\lambda = \frac{h}{p}$. On tente alors :

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

où A est une constante. En comparant avec la solution de l'équation des ondes, on voit que ψ décrit une onde se déplaçant à la vitesse $v = \frac{\omega}{k}$.

L'hypothèse de de Broglie implique

$$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$

On a également la formule de Planck :

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

En se basant sur ces relations, on introduit l'**opérateur impulsion** :

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

ainsi que l'opérateur énergie (que l'on dénommera plus tard *Hamiltonien*) :

$$\hat{H} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}.$$

Ces deux opérateurs ont été introduits de telle sorte que pour une onde plane :

$$\hat{p}\psi = p\psi, \quad \hat{H}\psi = E\psi.$$

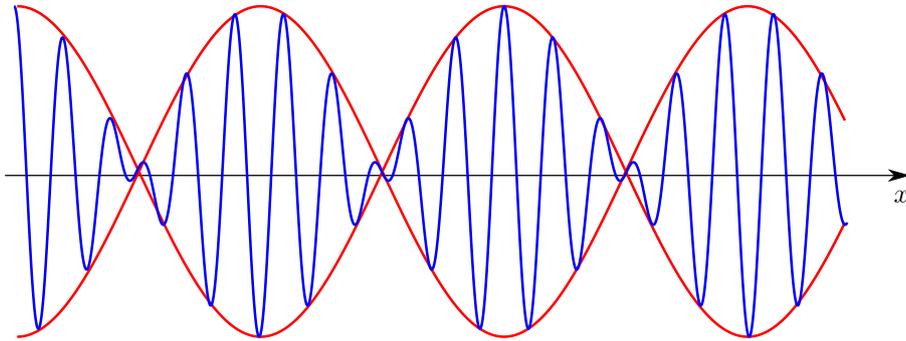
Cependant, une onde plane ne peut représenter une particule physique car ψ **n'est pas normalisable** : $|\psi|^2 = |A|^2$, donc $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx$ ne converge pas.

2.2 Paquets d'onde

Nous avons vu qu'une onde plane ne permet pas de décrire une particule car elle n'est pas normalisable. Mais nous pouvons essayer d'exprimer une fonction d'onde physique en terme d'ondes planes. Par exemple, considérons la somme de deux ondes planes :

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= e^{i(k_1x - \omega t)} + e^{i(k_2x - \omega t)}, \\ &= 2e^{-i\omega t} e^{ikx} \cos\left(\Delta k \frac{x}{2}\right),\end{aligned}$$

avec $\Delta k = k_1 - k_2$ et $k = \frac{k_1 + k_2}{2}$. On observe un phénomène de battements, c'est-à-dire que ψ oscille à l'intérieur d'une enveloppe sinusoïdale.



On a :

$$|\psi(x, t)|^2 = 4 \cos^2\left(\Delta k \frac{x}{2}\right).$$

$|\psi|^2$ présente des maxima et des minima, mais n'est toujours pas normalisable.

La solution ? On introduit un *paquet d'onde* :

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int a(k) e^{i(kx - \omega t)} dk.$$

Il s'agit d'une transformée de Fourier.

Transformée de Fourier : rappels mathématiques :

Définition de la TF 1D :

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

Transformée inverse :

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

En 3D :

$$\text{TF}[f(\vec{r})] = \tilde{f}(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} f(\vec{r}) d^3\vec{r}.$$

Inverse :

$$\text{TF}^{-1}[\tilde{f}(\vec{k})] = f(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \tilde{f}(\vec{k}) d^3\vec{k}.$$

Quelques propriétés :

Linéarité :

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

Conjugaison :

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

Relation de Parseval-Plancherel :

$$\int f(\vec{r})g(\vec{r})^* d^3\vec{r} = \int \tilde{f}(\vec{k})\tilde{g}(\vec{k})^* d^3\vec{k}.$$

En particulier, en prenant $f = g$:

$$\int |f(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int |\tilde{f}(\vec{k})|^2 d^3\vec{k}.$$

Changement d'échelle (1D) :

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

Dérivation :

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

$$\text{TF} \left[\frac{d^n f}{dx^n} \right] = (ik)^n \tilde{f}.$$

Nous allons réécrire le paquet d'onde sous la forme :

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

La relation de Parseval-Plancherel donne :

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

Lors d'une mesure de l'impulsion, la probabilité de la trouver dans un volume $d^3\vec{p}$ entourant la valeur \vec{p} est :

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

$\tilde{\psi}$ est l'amplitude de la densité de probabilité dans l'espace des impulsions. On peut donc déduire la moyenne et la dispersion :

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

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

Des propriétés des TFs, on en déduit :

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

Ce sont les *relations d'incertitude d'Heisenberg*. Plus le support de ψ est localisé autour de x_0 , plus celui de $\tilde{\psi}$ est étalé, et vice-versa.

Exemple : le paquet d'onde Gaussien

On considère un paquet d'onde Gaussien (par exemple pour $t = 0$) :

$$\psi(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/4}} e^{-\frac{x^2}{4\sigma^2}}.$$

Rappels mathématiques : intégrales Gaussiennes :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}.$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma}} dx = \sqrt{2\pi\sigma}.$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma} + xy} dx = \sqrt{2\pi\sigma} e^{\frac{\sigma y^2}{2}}.$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{x^2}{2\sigma}} dx = 0.$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{2\sigma}} dx = \sigma \sqrt{2\pi\sigma}.$$

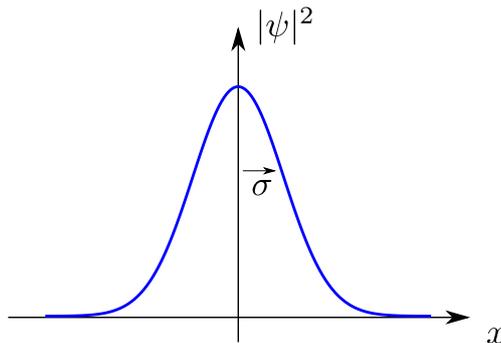
Cette dernière relation implique :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{2\sigma}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma}} dx} = \sigma.$$

On a bien :

$$\int |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx = 1.$$

ψ est un paquet d'onde de (demi-)largeur $\Delta x = \sigma$.



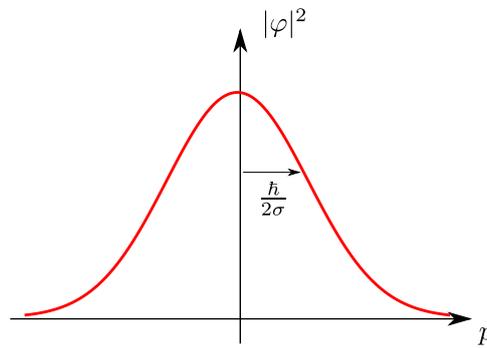
La distribution dans l'espace des impulsions est donnée par la transformée de Fourier de ψ :

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx = \left(\frac{2\sigma^2}{\pi\hbar^2} \right)^{1/4} e^{-p^2\sigma^2/\hbar}.$$

On peut vérifier la relation de Parseval-Plancherel :

$$\int |\tilde{\psi}(p)|^2 dp = \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\frac{2\sigma^2}{\pi\hbar^2}} e^{-2p^2\sigma^2/\hbar^2} dp = 1.$$

En écrivant $|\tilde{\psi}(p)|^2 \propto e^{-\frac{p^2}{2(\Delta p)^2}}$, on voit que $\tilde{\psi}$ est un paquet d'onde dans l'espace des impulsions de (demi-)largeur $\Delta p = \frac{\hbar}{2\sigma}$.



On a alors, pour ce paquet d'onde :

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}.$$

Le paquet d'onde Gaussien est donc le paquet d'onde optimal pour la relation d'incertitude d'Heisenberg.

2.3 Équation de Schrödinger

En 1926, Erwin Schrödinger postule une équation d'évolution pour la fonction d'onde :

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

$V(\vec{r}, t)$ étant le potentiel dans lequel évolue la particule décrite par $\psi(\vec{r}, t)$. On introduit alors l'*Hamiltonien* :

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

L'équation de Schrödinger se réécrit alors :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi.$$

L'Hamiltonien est un opérateur qui regroupe l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Propriétés de l'équation de Schrödinger :

- linéarité : si ψ_1 et ψ_2 sont solutions de l'équation de Schrödinger, alors $\psi_1 + \psi_2$ est aussi solution ;
- elle est du premier ordre en temps : si on connaît ψ à l'instant $t = t_0$, alors on la connaît à tout instant.

Remarque : l'équation de Schrödinger ne se démontre pas ! C'est un postulat qui est vérifié à posteriori : ses prédictions sont conformes aux expériences.

2.4 États stationnaires

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

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

L'équation de Schrödinger (2.3) peut être réécrite

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

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

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

Les solutions de la seconde équation sont proportionnelles à $e^{-iEt/\hbar}$. Les solutions stationnaires sont alors de la forme

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

où φ est solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

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

En terme de l'Hamiltonien, cette équation se ré-écrit :

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

On dit que φ est fonction propre de \hat{H} associée à l'énergie propre E .

Propriétés des états stationnaires :

- si $V(x)$ est borné (même non continu), alors $\varphi(x)$ et $\varphi'(x)$ sont continues ;
- si $V(x_0) = \infty$, φ' est discontinue en x_0 , mais φ est continue.

2.5 Exemples pour des potentiels simples à 1D

2.5.1 Potentiel constant

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

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

Il faut alors distinguer 2 cas :

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

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

dont les solutions sont de la forme :

$$\varphi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}.$$

Notons que l'on a alors

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

avec $\hbar\omega = E - V_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Ce sont des ondes de de Broglie.

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

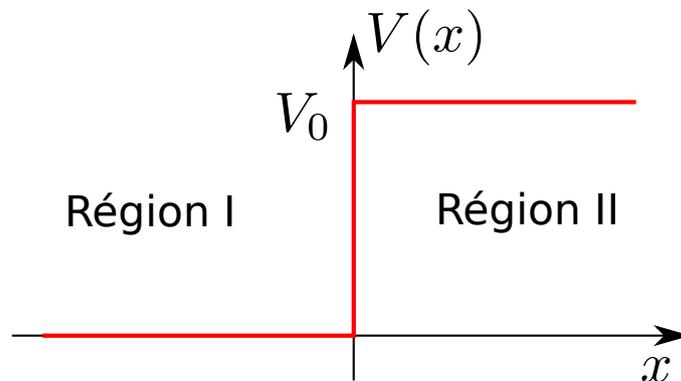
$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \alpha^2\varphi,$$

dont les solutions sont :

$$\varphi(x) = Ae^{\alpha x} + Be^{-\alpha x}.$$

2.5.2 Barrière de potentiel finie

On considère un potentiel constant par morceaux : pour $x < 0$, $V(x) = 0$, et pour $x > 0$, $V(x) = V_0 > 0$.



On suppose $0 < E < V_0$. Dans la région I, d'après le cas précédent, on a :

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

avec $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ car $E > 0$. Dans la région II, comme $E < V_0$:

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

avec $\alpha = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$. La fonction d'onde devant être normalisée, on ne peut avoir une solution qui diverge à l'infini, donc $B_{\text{II}} = 0$.

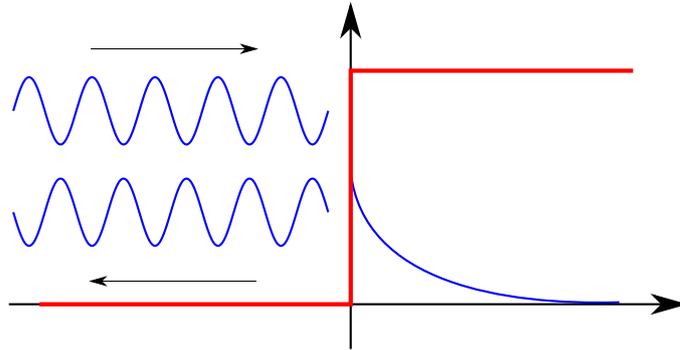
Le potentiel V étant borné, φ et φ' doivent être continues en 0. Cela impose les conditions suivantes :

$$\begin{cases} A_{\text{I}} + B_{\text{I}} = A_{\text{II}} \\ ik(A_{\text{I}} - B_{\text{I}}) = -\alpha A_{\text{II}}. \end{cases}$$

Cela donne :

$$\frac{B_{\text{I}}}{A_{\text{I}}} = \frac{ik + \alpha}{ik - \alpha}, \quad \frac{A_{\text{II}}}{A_{\text{I}}} = \frac{2ik}{ik - \alpha}.$$

La condition de normalisation de la fonction d'onde fixe ensuite le dernier paramètre libre.



Dans la région I, la fonction d'onde est la superposition d'une onde incidente (se propageant vers la droite) et d'une onde réfléchie (se propageant vers la gauche). Dans la région II, la fonction d'onde décroît exponentiellement. Cela signifie que la probabilité de trouver la particule dans la région II n'est pas nulle! C'est là une grande différence avec la physique classique où la particule ne peut pas franchir une barrière de potentiel plus élevée que son énergie cinétique. Ici, la particule pénètre la barrière sur une longueur de l'ordre de $1/\alpha$.

2.5.3 Barrière de potentiel infinie

On considère maintenant le cas d'une barrière infinie. C'est le cas précédent avec $V_0 = \infty$. Maintenant la particule ne peut franchir cette barrière, donc $\varphi(x) = 0$ pour $x > 0$. Dans la région $x < 0$, on a la même expression que précédemment. φ doit toujours être continue en zéro, donc $A_{\text{I}} + B_{\text{I}} = 0$, mais φ' n'est plus continue en $x = 0$.

3 Outils mathématiques et formalisme de la physique quantique

La fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$, solution de l'équation de Schrödinger, est une fonction de carré sommable ($\int |\psi|^2 = 1$) qui décrit entièrement l'état d'une particule quantique. Mais ce n'est pas la seule description possible. Nous avons vu que l'on peut de manière équivalente travailler avec la fonction d'onde dans l'espace des impulsions $\tilde{\psi}(\vec{p}, t)$. Ces deux descriptions sont équivalentes et sont reliées par une transformation de Fourier. D'une certaine manière, la transformée de Fourier agit comme un changement de base dans un espace dans lequel les fonctions d'onde sont des vecteurs. Nous dirons qu'un état quantique est associé à un vecteur d'un espace de Hilbert, noté \mathcal{E}_H . $\psi(\vec{r}, t)$ et $\tilde{\psi}(\vec{p}, t)$ sont alors des expressions de ce vecteur dans des bases différentes. L'idée est maintenant de traiter la fonction d'onde comme un objet géométrique, élément d'un espace vectoriel, et d'utiliser des outils d'algèbre linéaire pour en tirer des informations sur la physique du problème.

3.1 Espace de Hilbert

Un espace de Hilbert \mathcal{E}_H est un espace vectoriel sur \mathbb{C} , muni d'un produit scalaire hermitien. On appelle état un vecteur de l'espace \mathcal{E}_H . On note alors le vecteur d'état $|\psi\rangle$ (*notation de Dirac*). $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_H$. On dénomme $|\psi\rangle$ un "ket". Nous allons également considérer le dual de cet espace, noté \mathcal{E}_H^* . Les éléments de cet espace seront notés $\langle\psi|$ (que l'on appelle un "bra"). \mathcal{E}_H et \mathcal{E}_H^* sont en correspondance : à tout ket $|\psi\rangle$ de \mathcal{E}_H on peut associer un bra $\langle\psi|$ de \mathcal{E}_H^* , et vice-versa.

Produit scalaire : $\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \langle\psi_2|\psi_1\rangle^*$ ("braket" = crochet en anglais). Linéaire en $|\psi_2\rangle$, mais antilinéaire en $\langle\psi_1|$. On en déduit la norme :

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

On imposera que les états physiques soient normés : $\|\psi\| = 1$.

Exemple : dans le cas où \mathcal{E}_H est de dimension fine n , on peut représenter les états sous forme de vecteur colonne :

$$|\psi_1\rangle = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix}, \quad |\psi_2\rangle = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix}.$$

Les bra associés sont alors des vecteurs ligne :

$$\langle\psi_1| = (u_1^* \quad u_2^* \quad \dots \quad u_n^*), \quad \langle\psi_2| = (v_1^* \quad v_2^* \quad \dots \quad v_n^*).$$

De telle sorte que le produit scalaire s'écrit :

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle = (u_1^* \quad u_2^* \quad \dots \quad u_n^*) \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^n u_i^* v_i = \langle\psi_2|\psi_1\rangle^*.$$

En particulier :

$$\|\psi_1\|^2 = \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = \sum_{i=1}^n |u_i|^2 = 1.$$

Dans ce cas, on associera $|u_i|^2$ à la probabilité que le système soit dans l'état i .

Dans le cas de $L^2(\mathbb{R}^3)$, espace des fonctions de carré sommable (dont font partie les fonctions d'onde), le produit scalaire est donné par :

$$\langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = \int \psi_2^*(\vec{r}) \psi_1(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

Remarque : la norme d'un état $|\psi\rangle$ est alors :

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

Base d'un espace de Hilbert :

Base discrète : $\{|u_i\rangle\}$. Elle est orthonormée si

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

Tout vecteur $|\psi\rangle$ de \mathcal{E}_H peut s'écrire

$$|\psi\rangle = \sum_i a_i |u_i\rangle,$$

avec $a_i = \langle u_i | \psi \rangle \in \mathbb{C}$.

Base continue : on remplace l'index i discret par une variable continue x . Les sommes sur i deviennent alors des intégrales sur x : $\sum_i \rightarrow \int dx$. On note maintenant les vecteurs de base $|x\rangle$. L'orthonormalisation de la base s'écrit maintenant

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

avec δ la fonction delta de Dirac qui vérifie $\int f(x) \delta(x - y) dx = f(y)$. La décomposition d'un vecteur $|\psi\rangle$ sur cette base s'écrit maintenant :

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

où l'on identifie le produit scalaire entre l'état et le vecteur de base à la fonction d'onde :

$$\langle x | \psi \rangle = \psi(x)$$

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

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

et cette fois, on obtient la fonction d'onde dans l'espace des p via :

$$\boxed{\langle p|\psi\rangle = \tilde{\psi}(p)}$$

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

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

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

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

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

En 3D, on a de même :

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

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

3.2 Les opérateurs

Exemple : opérateurs sur des vecteurs de l'espace \mathbb{R}^3 .

Un opérateur agit sur un vecteur et renvoie un autre vecteur de l'espace :

$$\vec{V} \rightarrow \vec{V}'.$$

On peut alors écrire

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

où \hat{A} est une matrice 3×3 , dont l'expression dépend de la base dans laquelle on exprime \vec{V} et \vec{V}' . Par exemple, si l'on considère la réflexion par rapport à l'origine :

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

l'opérateur associé est $\hat{A} = -\hat{I}$, où \hat{I} désigne l'opérateur identité. On peut aussi regarder le cas d'une rotation dans l'espace muni d'un repère (O, x, y, z) . Pour une rotation autour de l'axe (Ox) d'angle θ :

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

avec

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

Opérateur linéaire : un opérateur \hat{A} est linéaire si pour tous vecteurs \vec{x} , \vec{y} et tous scalaires a, b $\hat{A}(a\vec{x} + b\vec{y}) = a\hat{A}\vec{x} + b\hat{A}\vec{y}$. Avec la notation de Dirac :

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

Remarque : $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \in \mathcal{E}_H$ et $\hat{A}|\psi_1\rangle, \hat{A}|\psi_2\rangle \in \mathcal{E}_H$ aussi.

Valeurs propres et vecteurs propres d'un opérateur : s'il existe un vecteur $|\psi\rangle \neq 0$ tel que

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

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

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

Par exemple, si $\hat{A}|\psi_1\rangle = \lambda|\psi_1\rangle$ et $\hat{A}|\psi_2\rangle = \lambda|\psi_2\rangle$, et la seule solution de $a|\psi_1\rangle + b|\psi_2\rangle = 0$ est $a = b = 0$, alors λ est dégénéré 2 fois.

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

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

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

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

Opérateur hermitien (ou auto-adjoint) : on dit qu'un opérateur est hermitien si

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

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

$$A_{ij} = \langle \psi_j | \hat{A} | \psi_i \rangle.$$

On a alors :

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

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

Règles de conjugaison hermitique :

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

Quelques propriétés des opérateurs hermitiens :

- Les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont réelles :
Si $\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$, alors $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = a\langle \psi | \psi \rangle$. De même, on peut écrire l'équation pour le conjugué hermitique : $\langle \psi | \hat{A}^\dagger = \langle \psi | \hat{A} = a^*\langle \psi |$, donc $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = a^*\langle \psi | \psi \rangle$. En comparant ces deux expressions, on a $a^* = a$, donc $a \in \mathbb{R}$;

— 2 vecteurs propres associés à des valeurs propres distinctes sont orthogonaux :

Si $\hat{A}|\psi_1\rangle = a_1|\psi_1\rangle$ et $\hat{A}|\psi_2\rangle = a_2|\psi_2\rangle$, alors on a : $\langle\psi_2|\hat{A}|\psi_1\rangle = a_1\langle\psi_2|\psi_1\rangle$ et $\langle\psi_1|\hat{A}|\psi_2\rangle = a_2\langle\psi_1|\psi_2\rangle$. Le conjugué hermitique de cette dernière relation donne $\langle\psi_2|\hat{A}^\dagger|\psi_1\rangle = a_2^*\langle\psi_2|\psi_1\rangle$. Comme \hat{A} est hermitien et $a_2 \in \mathbb{R}$, on cela donne $\langle\psi_2|\hat{A}|\psi_1\rangle = a_2\langle\psi_2|\psi_1\rangle$. On a donc deux expressions de $\langle\psi_2|\hat{A}|\psi_1\rangle$:

$$\langle\psi_2|\hat{A}|\psi_1\rangle = a_2\langle\psi_2|\psi_1\rangle = \langle\psi_2|\hat{A}|\psi_1\rangle = a_1\langle\psi_2|\psi_1\rangle.$$

Comme $a_1 \neq a_2$, cela implique $\langle\psi_2|\psi_1\rangle = 0$.

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

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

3.2.1 Opérateur position

L'opérateur position \hat{x} correspond à la multiplication par x :

$$\langle\psi_1|\hat{x}|\psi_2\rangle = \int \psi_1^*(x)x\psi_2(x)dx.$$

On peut regarder son adjoint :

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

Ceci étant valable pour tous les états $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$, on a

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

L'opérateur position est donc hermitien.

3.2.2 Opérateur impulsion

L'opérateur impulsion est tel que

$$\langle p \rangle = \langle\psi|\hat{p}|\psi\rangle = \int p |\tilde{\psi}(p)|^2 dp = \int \tilde{\psi}^*(p) p \tilde{\psi}(p) dp,$$

où l'on a noté $\hat{\psi}$ la fonction d'onde dans l'espace des impulsions :

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \psi(x)e^{-ipx/\hbar} dx.$$

On peut retrouver l'expression de l'opérateur \hat{p} dans l'espace des positions via la relation de Parseval-Plancherel : $\int f^*(x)g(x)dx = \int \tilde{f}^*(p)\tilde{g}(p)dp$, avec $\tilde{f}(p) = \tilde{\psi}(p)$ et $\tilde{g}(p) = p\tilde{\psi}(p)$. On a donc $f(x) = \psi(x)$ et

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int p\tilde{\psi}(p)e^{ipx/\hbar} dp \quad (\text{transformée de Fourier inverse}).$$

Après intégration par parties, on trouve :

$$g(x) = -i\hbar\psi'(x).$$

Donc on a :

$$\langle p \rangle = \langle \psi | \hat{p} | \psi \rangle = \int \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi(x) dx,$$

ceci justifie l'expression de l'opérateur \hat{p} :

$$\boxed{\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}}$$

On peut également regarder l'adjoint de \hat{p} :

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

où l'on a effectué une intégration par parties entre les lignes 3 et 4. A nouveau, ceci étant valable pour tous les états $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$, on a

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

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

On peut calculer le commutateur de cet opérateur avec l'opérateur position en l'appliquant sur une fonction d'onde :

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}] \psi(x) &= \hat{x} \hat{p} \psi(x) - \hat{p} \hat{x} \psi(x), \\ &= -i\hbar x \frac{d\psi}{dx} + i\hbar \frac{d}{dx} (x\psi(x)), \\ &= -i\hbar x \frac{d\psi}{dx} + i\hbar x \frac{d\psi}{dx} + i\hbar \psi(x), \\ [\hat{x}, \hat{p}] \psi(x) &= i\hbar \psi(x), \end{aligned}$$

ce que l'on note en général :

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

3.2.3 Projecteur, relation de fermeture

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

$$\hat{P}_\psi = |\psi\rangle \langle \psi|.$$

Il s'agit d'un opérateur. En effet, si l'on considère un état $|\chi\rangle \in \mathcal{E}_H$, alors :

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

avec $c = \langle\psi|\chi\rangle$. On voit que $\hat{P}_\psi|\chi\rangle$ est proportionnel à $|\psi\rangle$. Cet opérateur est hermitien :

$$\hat{P}_\psi^\dagger = (|\psi\rangle\langle\psi|)^\dagger = |\psi\rangle\langle\psi| = \hat{P}_\psi.$$

De plus, si l'on applique cet opérateur deux fois sur le même état :

$$\hat{P}_\psi^2|\chi\rangle = c\hat{P}_\psi|\psi\rangle = c\langle\psi|\psi\rangle|\psi\rangle = c|\psi\rangle = \hat{P}_\psi|\chi\rangle.$$

On a donc $\hat{P}_\psi^2 = \hat{P}_\psi$. On dit que \hat{P}_ψ est un projecteur sur l'état $|\psi\rangle$. C'est l'analogie de la projection orthogonale sur un vecteur de l'espace en géométrie.

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

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

On a alors, par exemple :

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

De même, on a :

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

Pour tout vecteur

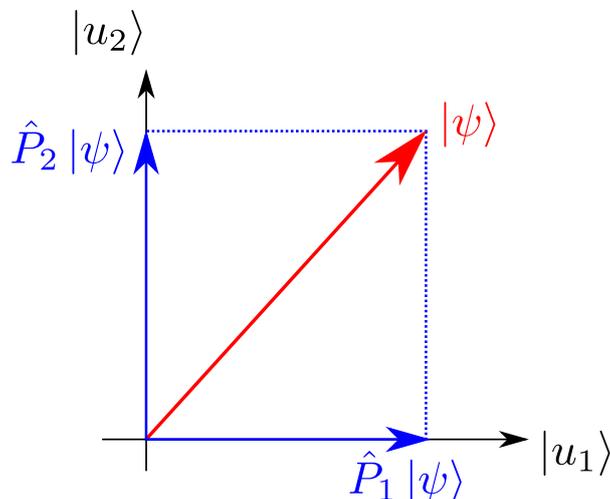
$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix},$$

on a alors :

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

Et aussi :

$$\hat{P}_2|\psi\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_2 \end{pmatrix}.$$



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

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

alors, le projecteur sur cet état s'écrit :

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

Relation de fermeture : dans l'exemple précédent, on a :

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

ce que l'on peut écrire :

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

On appelle cette dernière relation *relation de fermeture*. Elle est tout à fait générale : la somme des projecteurs sur tous les vecteurs de base est égale à l'identité.

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

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

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

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

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

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

Projecteur sur un sous-espace :

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

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

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

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

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

On a alors, par exemple :

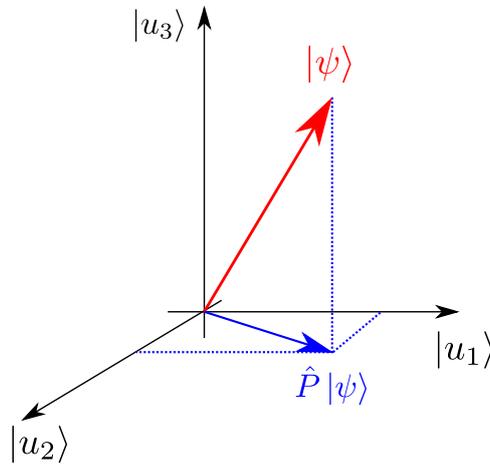
$$\hat{P}_1 = |u_1\rangle\langle u_1| = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{P}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{P}_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

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

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

Pour un vecteur

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



3.3 Ensemble complet d'observables qui commutent

On commence par donner le résultat suivant : deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} qui commutent ($[\hat{A}, \hat{B}] = 0$) sont diagonalisables dans la même base. C'est-à-dire qu'il existe une base de \mathcal{E}_H constituée de vecteurs propres communs à \hat{A} et \hat{B} . Cela se généralise à plus de 2 opérateurs.

Exemple :

On considère un espace de Hilbert de dimension 3, dont une base orthonormale est donnée par :

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

On s'intéresse aux opérateurs donnés dans cette base par les matrices :

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{B} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

On peut vérifier que \hat{A} et \hat{B} commutent : $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. On peut donc trouver une base de vecteurs propres communs à \hat{A} et \hat{B} :

$$|e_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|u_1\rangle + |u_3\rangle), \quad |e_2\rangle = |u_2\rangle, \quad |e_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|u_1\rangle - |u_3\rangle).$$

En coordonnées dans la base $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$, cela donne :

$$|e_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad |e_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |e_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}.$$

On a alors $\hat{A}|e_1\rangle = |e_1\rangle$, $\hat{A}|e_2\rangle = 0$, $\hat{A}|e_3\rangle = |e_3\rangle$, $\hat{B}|e_1\rangle = |e_1\rangle$, $\hat{B}|e_2\rangle = |e_2\rangle$ et $\hat{B}|e_3\rangle = -|e_3\rangle$. On peut regrouper les valeurs propres dans un tableau :

	\hat{A}	\hat{B}
$ e_1\rangle$	1	1
$ e_2\rangle$	0	1
$ e_3\rangle$	1	-1

On voit sur ce tableau qu'il suffit de donner les valeurs propres associées aux opérateurs \hat{A} et \hat{B} pour déterminer un unique vecteur propre commun à ces deux opérateurs. On dit que \hat{A} et \hat{B} forment un ensemble complet d'observables qui commutent.

Définition : Un ensemble complet d'observables qui commutent (ou **ECOC**) est un ensemble d'opérateurs hermitiens \hat{A}, \hat{B}, \dots dont la donnée d'un jeu de valeurs propres a, b, \dots suffit à déterminer un unique vecteur de base (à une constante multiplicative près) de \mathcal{E}_H .

Remarque : Si un opérateur n'a pas de valeur propre dégénérée, alors il forme un ECOC à lui seul (à chaque valeur propre est associé un unique vecteur propre, toujours à une constante près).

Par exemple

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

a pour valeurs propres $+1$ et -1 , associées respectivement aux vecteurs $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Donc une valeur propre détermine un unique vecteur propre.

4 Postulats de la physique quantique

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

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

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

Conséquence : Principe de superposition :

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

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

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

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

Postulat 2 : Description des grandeurs physiques :

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

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

Postulat 3 : Résultat d'une mesure :

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

Conséquences :

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

Postulat 4 : Probabilités des résultats de mesure :

Pour une valeur propre non dégénérée a_n de \hat{A} , associée à un vecteur propre $|\alpha_n\rangle$, la probabilité de trouver a_n lors d'une mesure de A sur un état $|\psi\rangle$ est donnée par

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

Si l'on décompose $|\psi\rangle$ sur la base des vecteurs propres de \hat{A} :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

alors on a :

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

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

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

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

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

L'écart quadratique est alors :

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

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

Postulat 5 : Réduction du paquet d'onde :

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

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

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

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

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

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

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

Postulat 6 : Évolution temporelle des états :

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

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

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

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

Conséquence 1 : conservation de la norme :

Calculons :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

donc

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

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

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

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

Théorème d'Ehrenfest :

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

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

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

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

Cette formule est appelée *théorème d'Ehrenfest*.

Conséquences :

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

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

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

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

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

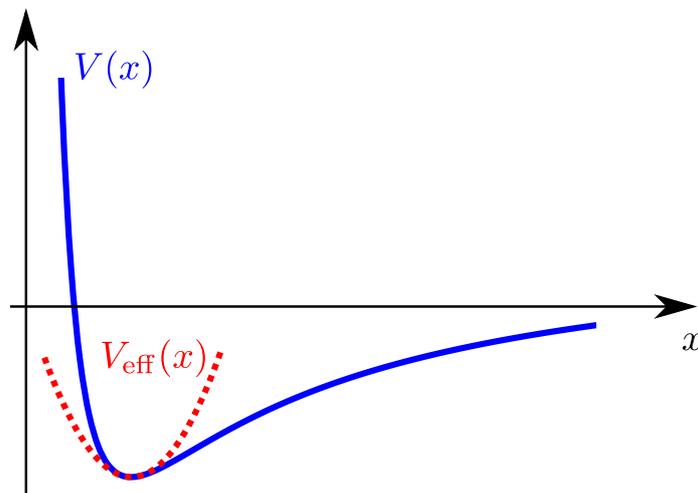
5 L'oscillateur harmonique

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

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

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

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



Rappel de physique classique :

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

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

dont les solutions sont

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

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

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

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

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

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

5.1 Première approche

Nous voulons résoudre le problème aux valeurs propres

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

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

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

Commençons par introduire les variables sans dimensions :

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

L'équation de Schrödinger se réécrit alors :

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

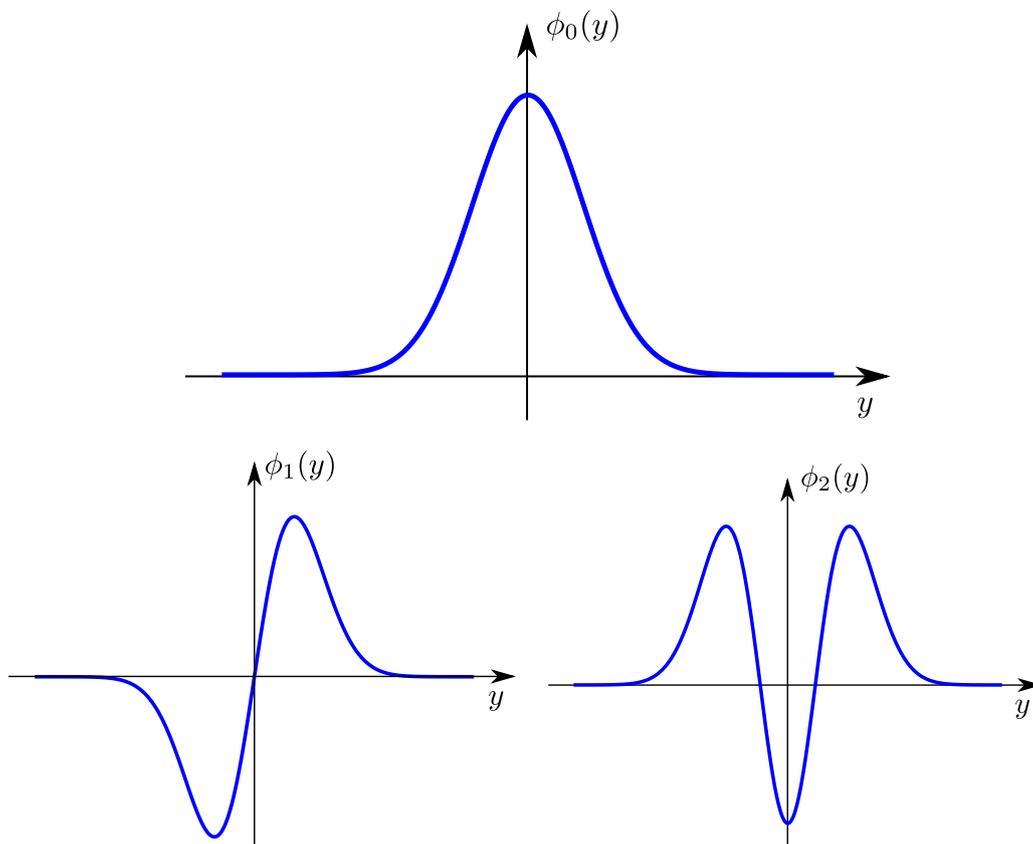
Les solutions de cette équation sont les fonctions de Hermite :

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

pour les énergies propres $\epsilon_n = n + \frac{1}{2}$. H_n est un polynôme de degré n (*polynôme de Hermite*) et c_n est une constante de normalisation. Les premiers polynômes sont :

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

Les premières fonctions propres sont représentées ci-dessous.



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

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

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

5.2 Formalisme des opérateurs création et annihilation

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

Commençons par introduire deux opérateurs adimensionnés :

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

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

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

On peut alors réécrire l'Hamiltonien :

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

avec

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

Nous introduisons également deux nouveaux opérateurs :

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

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

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

Enfin, on introduit l'opérateur

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Mais on a aussi :

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

Donc

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dont on peut trouver facilement la solution :

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

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

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

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

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

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

6 Le moment cinétique

6.1 Moment cinétique en physique classique

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

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

Si l'on dérive par rapport au temps :

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

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

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

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

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

Le moment cinétique est alors conservé.

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

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

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

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

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

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

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

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

6.2 Moment cinétique en physique quantique

6.2.1 Introduction et relations de commutation

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

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

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

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

On introduit aussi l'opérateur

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

Tous ces opérateurs sont des observables car ils sont hermitiens :

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

Nous pouvons calculer leurs relations de commutation en utilisant que

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

Calculons par exemple :

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

Et de même pour les autres. On a alors :

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

On peut résumer ces relations de commutation sous la forme :

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

Et on peut vérifier que

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

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

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

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

Et on introduit encore

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

On peut vérifier que

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

6.2.2 Valeurs propres et vecteurs propres

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

- dimensions de J : $[J] = [r] \times [p] = [\hbar]$,
- \hat{J}^2 étant la somme de carrés d'opérateurs hermitiens, ses valeurs propres sont positives.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

On introduit deux nouveaux opérateurs :

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

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

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

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

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

Et l'on a en plus :

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

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

En utilisant ces relations, on peut calculer :

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

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

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

De même, on a :

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

Et donc

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

Ces deux relations sont vérifiées pour

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\boxed{2j \text{ est entier}}$$

Il y a donc deux possibilités :

- j est entier,

- j est demi-entier (de la forme $(2p + 1)/2$ avec p entier).
- Pour j fixé, les états propres possibles sont alors pour

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

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

Exemples :

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

Résumé :

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

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

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

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

Les valeurs propres associées à ces états sont :

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

6.3 Le cas particulier du moment orbital

6.3.1 Considérations générales

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

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

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

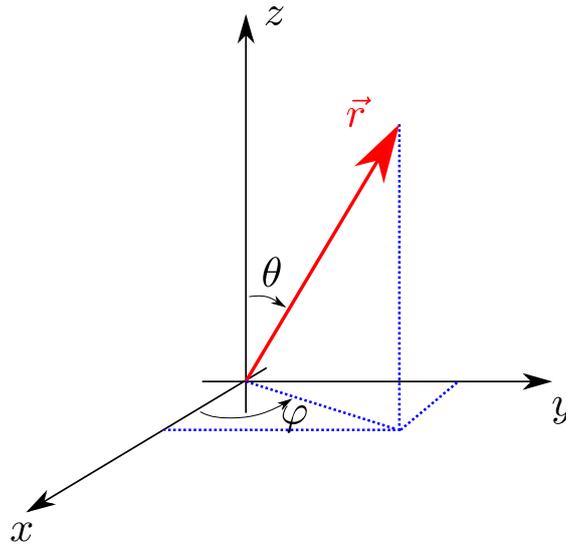
$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{\nabla} = -i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix},$$

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

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

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

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



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

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

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

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

les solutions sont de la forme

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

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

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

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

classique.

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

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

On rappelle l'expression du laplacien en coordonnées sphériques :

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

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

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

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

6.3.2 Harmoniques sphériques

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Exemples :

— $l = 0$:

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

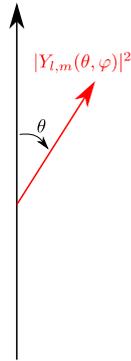
— $l = 1$:

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

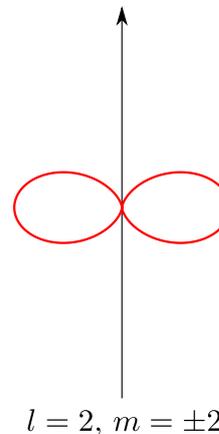
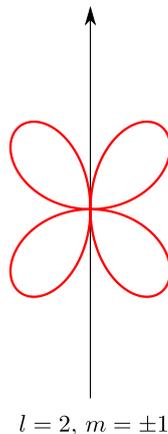
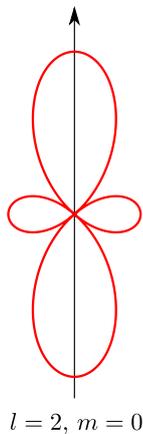
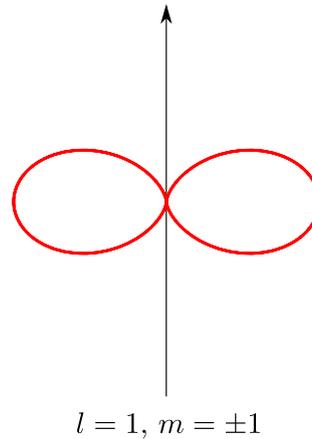
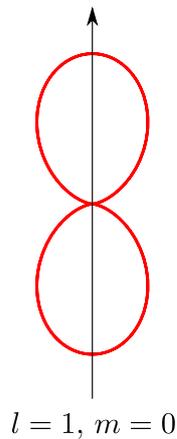
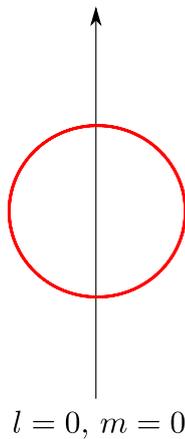
$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

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

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



Cela donne les représentations suivantes :



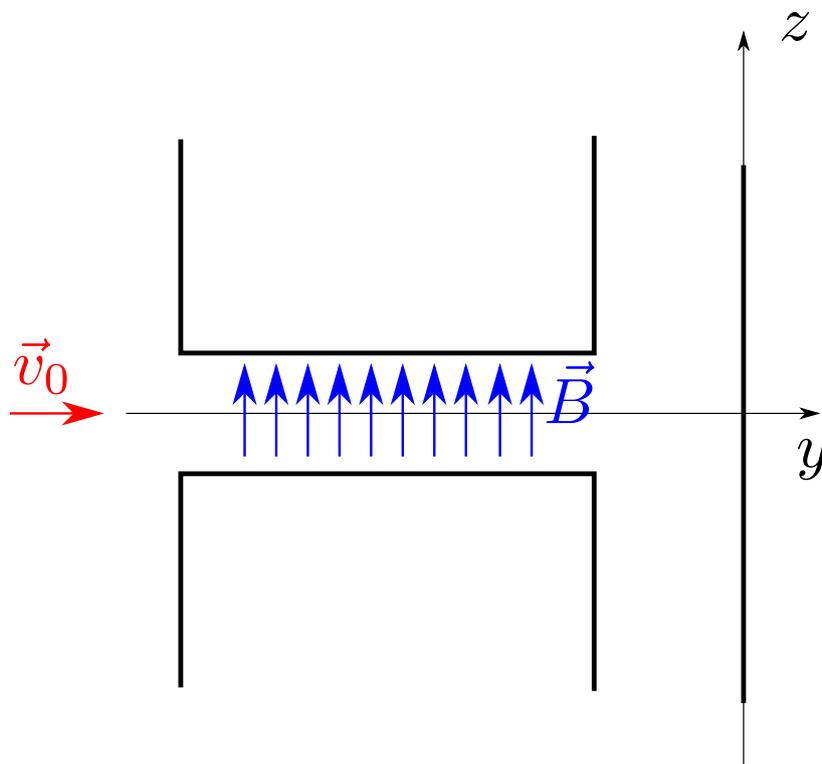
Nous retrouverons ces harmoniques sphériques lorsque l'on étudiera l'atome d'hydrogène, dans la descriptions des orbitales atomiques.

7 Spin et addition de moments cinétiques

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

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

L'expérience de Stern et Gerlach consiste à étudier la déviation d'un jet d'atomes neutres et paramagnétiques (portant un moment magnétique permanent) dans un champ magnétique inhomogène.



7.1.1 Analyse classique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

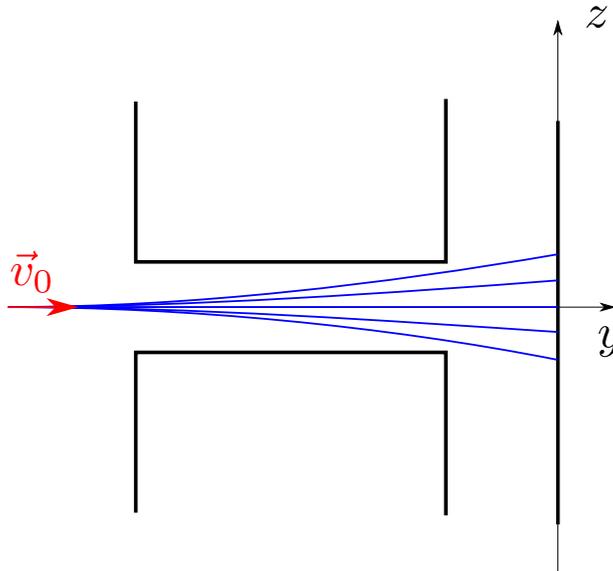
$$\frac{dL_z}{dt} = \gamma(\vec{L} \wedge B\vec{u}_z) \cdot \vec{u}_z = 0.$$

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

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

qui peuvent s'intégrer directement :

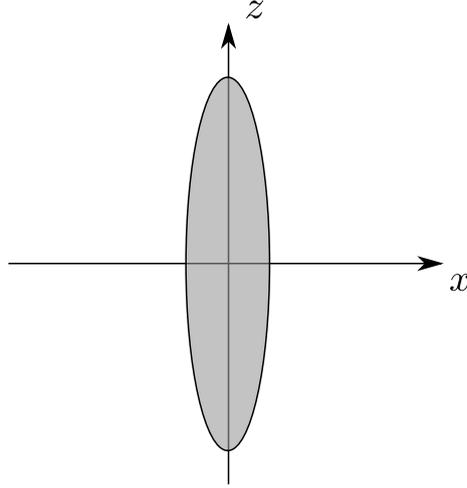
$$\begin{aligned} y(t) &= v_0 t, \\ z(t) &= \frac{1}{2m} \mathcal{M}_z \beta t^2. \end{aligned}$$



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

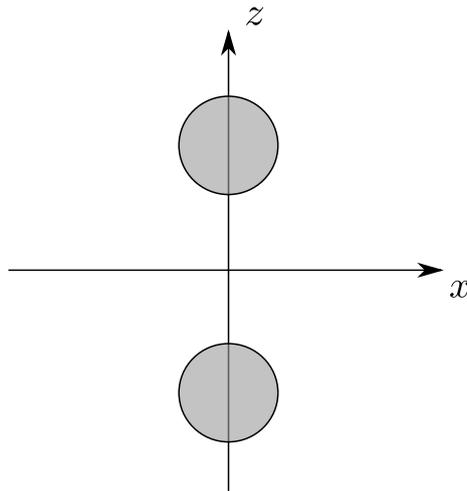
$$z = \frac{1}{2m} \mathcal{M}_z \beta \frac{L^2}{v_0^2}.$$

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



7.1.2 Résultat expérimental et interprétation quantique

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



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

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

avec l'Hamiltonien donné par :

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

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

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

Donc finalement :

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

et en projetant :

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

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

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

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

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

7.2 Addition de moments cinétiques

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

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

Quelques remarques :

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

Produit tensoriel

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} (\lambda|\psi_1\rangle) \otimes |\psi_2\rangle &= \lambda(|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle), \\ |\psi_1\rangle \otimes (\lambda|\psi_2\rangle) &= \lambda(|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle). \end{aligned}$$

3. Le produit tensoriel est distributif :

$$\begin{aligned} (|\psi_1\rangle + |\varphi_1\rangle) \otimes |\psi_2\rangle &= |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle + |\varphi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle, \\ |\psi_1\rangle \otimes (|\psi_2\rangle + |\varphi_2\rangle) &= |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle + |\psi_1\rangle \otimes |\varphi_2\rangle. \end{aligned}$$

4. Si $|\psi_1\rangle = \sum_i a_i |u_i\rangle$ et $|\psi_2\rangle = \sum_j b_j |v_j\rangle$, alors

$$|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle = \sum_i \sum_j a_i b_j |u_i\rangle \otimes |v_j\rangle.$$

5. Tout état $|\Psi\rangle$ de $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ peut se décomposer comme

$$|\Psi\rangle = \sum_i \sum_j c_{i,j} |u_i\rangle \otimes |v_j\rangle.$$

Remarque : Tout état $|\Psi\rangle$ de $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ ne peut pas forcément s'écrire sous forme $|\Psi\rangle = |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle$, avec $|\psi_1\rangle \in \mathcal{E}_1$ et $|\psi_2\rangle \in \mathcal{E}_2$. Si on peut l'écrire sous cette forme, on dit que c'est un *état factorisable*. Sinon, on dit que c'est un *état intriqué*.

6. Produit scalaire :

$$(\langle\psi_1| \otimes \langle\psi_2|)(|\varphi_1\rangle \otimes |\varphi_2\rangle) = \langle\psi_1|\varphi_1\rangle \langle\psi_2|\varphi_2\rangle.$$

7. Opérateurs :

$$(\hat{A}_1 \otimes \hat{A}_2)(|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle) = (\hat{A}_1|\psi_1\rangle) \otimes (\hat{A}_2|\psi_2\rangle).$$

Exemple 1 : On souhaite décrire deux spins $\frac{1}{2}$, notés s_1 et s_2 . s_1 peut être dans deux états différents : $|+\rangle_1$ et $|-\rangle_1$, et de même pour s_2 : $|+\rangle_2$ et $|-\rangle_2$. Le

système total peut alors être décrit par les états :

$$|+\rangle_1 \otimes |+\rangle_2, \quad |+\rangle_1 \otimes |-\rangle_2, \quad |-\rangle_1 \otimes |+\rangle_2, \quad |-\rangle_1 \otimes |-\rangle_2,$$

qui représentent toutes les possibilités de combinaison de ces deux spins.

Exemple 2 : Considérons une particule portant un spin et se déplaçant dans l'espace. La position de la particule est décrite par un état $|\psi\rangle$, et son spin par un état $|s\rangle$. L'état total est alors $|\psi\rangle \otimes |s\rangle$.

Considérons deux opérateurs moments cinétiques \hat{J}_1 et \hat{J}_2 , avec j_1 et j_2 fixés. C'est-à-dire qu'on se place dans le sous espace propre de \hat{J}_1^2 associé à la valeur propre $j_1(j_1 + 1)\hbar^2$, noté \mathcal{E}_1 (qui est de dimension $2j_1 + 1$), et celui de \hat{J}_2^2 associé à la valeur propre $j_2(j_2 + 1)\hbar^2$, noté \mathcal{E}_2 (dimension $2j_2 + 1$). Introduisons $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$. Notre but est de relier les vecteurs propres communs de \hat{J}^2 et \hat{J}_z aux $|j_1, m_1\rangle$ et $|j_2, m_2\rangle$ associés aux opérateurs \hat{J}_1^2 , \hat{J}_{1z} et \hat{J}_2^2 , \hat{J}_{2z} .

Tout d'abord, vérifions que \hat{J} est bien un moment cinétique :

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = [\hat{J}_{1x} + \hat{J}_{2x}, \hat{J}_{1y} + \hat{J}_{2y}] = [\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{1y}] + [\hat{J}_{2x}, \hat{J}_{2y}] = i\hbar\hat{J}_z,$$

car comme \hat{J}_1 et \hat{J}_2 agissent dans des espaces différents, $[\hat{J}_1, \hat{J}_2] = 0$. On peut vérifier de même que

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

Et donc \hat{J} est bien un moment cinétique.

7.2.1 Base des états non couplés

On choisit comme ECOOC ($\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}$). Les états propres associés sont simplement les

$$|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle,$$

on note ces états $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$. Ils forment une base de $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$. Ils vérifient :

$$\begin{aligned} \hat{J}_1^2 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle, \\ \hat{J}_{1z} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= m_1\hbar |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle, \\ \hat{J}_2^2 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle, \\ \hat{J}_{2z} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= m_2\hbar |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle. \end{aligned}$$

7.2.2 Base des états couplés

On veut exprimer les vecteurs propres communs à \hat{J}^2 et \hat{J}_z en terme des vecteurs de la base découplée. Nous avons besoin d'un autre ECOOC. Tout d'abord, comme \hat{J} est un moment cinétique, $[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$. De plus :

$$[\hat{J}_1^2, \hat{J}^2] = 0 \text{ et } [\hat{J}_1^2, \hat{J}_z] = [\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}] = 0.$$

De même pour \hat{J}_2^2 . Donc $(\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z)$ forme un ECOC. On note alors $|j_1, j_2, j, m\rangle$ les vecteurs de base de \mathcal{E} associés. Ils vérifient :

$$\begin{aligned}\hat{J}_1^2|j_1, j_2, j, m\rangle &= j_1(j_1 + 1)\hbar^2|j_1, j_2, j, m\rangle, \\ \hat{J}_2^2|j_1, j_2, j, m\rangle &= j_2(j_2 + 1)\hbar^2|j_1, j_2, j, m\rangle, \\ \hat{J}^2|j_1, j_2, j, m\rangle &= j(j + 1)\hbar^2|j_1, j_2, j, m\rangle, \\ \hat{J}_z|j_1, j_2, j, m\rangle &= m\hbar|j_1, j_2, j, m\rangle.\end{aligned}$$

Les $\{|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle\}$ et $\{|j_1, j_2, j, m\rangle\}$ sont deux bases différentes du même espace. Notre but est d'exprimer les vecteurs de la base couplée en terme de ceux de la base découplée :

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{j_1, j_2, m_1, m_2}^{j, m} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle.$$

Les coefficients

$$C_{j_1, j_2, m_1, m_2}^{j, m} = \langle j_1, j_2, j, m | j_1, j_2, m_1, m_2 \rangle$$

sont appelés *coefficients de Clebsch-Gordan*.

Comme j_1 et j_2 sont fixés, on notera par la suite $|j, m\rangle$ au lieu de $|j_1, j_2, j, m\rangle$.

7.2.3 Valeurs possibles

j_1 et j_2 étant donnés, quelles sont les valeurs possibles de j et m ? Autrement dit, quelles sont les valeurs pour lesquelles $C_{j_1, j_2, m_1, m_2}^{j, m} \neq 0$?

Commençons par remarquer que les états de la base découplée sont déjà vecteurs propres de \hat{J}_z :

$$\hat{J}_z|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = (\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z})|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = (m_1 + m_2)\hbar|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle.$$

Et comme les valeurs propres ne dépendent pas de la base, les $(m_1 + m_2)\hbar$ sont des valeurs propres possibles de \hat{J}_z . Or on a noté ces valeurs propres $m\hbar$, donc

$$\boxed{m = m_1 + m_2}$$

De plus, on sait que

$$-j_1 \leq m_1 \leq j_1 \quad \text{et} \quad -j_2 \leq m_2 \leq j_2,$$

donc

$$-j_1 - j_2 \leq m_1 + m_2 \leq j_1 + j_2.$$

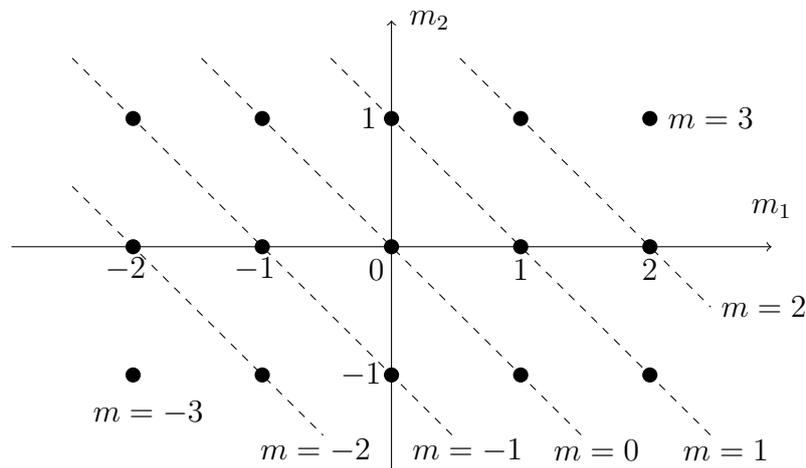
Comme les valeurs maximales de m_1 et m_2 sont j_1 et j_2 , la valeur maximale de $m = m_1 + m_2$ est $j_1 + j_2$. Or \hat{J} étant un moment cinétique, m peut prendre toutes les valeurs $-j_{\max}, -j_{\max} + 1, \dots, j_{\max}$. Donc la valeur maximale de j est

$$\boxed{j_{\max} = j_1 + j_2}$$

Comme la seule manière de l'obtenir est de prendre $m_1 = j_1$ et $m_2 = j_2$, cet état $m = j_1 + j_2$ est non dégénéré, et :

$$\boxed{|j = m_1 + m_2, m = j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_2, m_1 = j_1, m_2 = j_2\rangle}$$

Supposons maintenant que $j_1 \geq j_2$. Pour bien comprendre, prenons un exemple : $j_1 = 2$ et $j_2 = 1$. Il y a 15 vecteurs de base. On peut représenter les vecteurs de la base découplée sur un schéma :



On peut obtenir la dégénérescence maximale de m de deux méthodes différentes.

- sur le schéma précédent, on voit que l'on a au maximum une dégénérescence de 3, qui est aussi le nombre de lignes horizontales (le nombre maximal de points sur une diagonale), donc $2j_2 + 1$.
- si l'on fixe m , les vecteurs $|j, m\rangle$ de la base couplée sont indicés par j , avec $j_{\min} \leq j \leq j_{\max}$. On sait que $j_{\max} = j_1 + j_2$, et que j varie par pas de 1. Donc la dégénérescence maximale de m vaut $j_{\max} - j_{\min} + 1$.

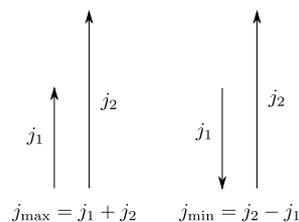
En identifiant ces deux valeurs, on trouve :

$$2j_2 + 1 = j_{\max} - j_{\min} + 1 \Rightarrow j_{\min} = j_1 - j_2.$$

Si l'on avait supposé $j_1 \leq j_2$, on aurait trouvé $j_{\min} = j_2 - j_1$. Donc, en général :

$$\boxed{j_{\min} = |j_1 - j_2|}$$

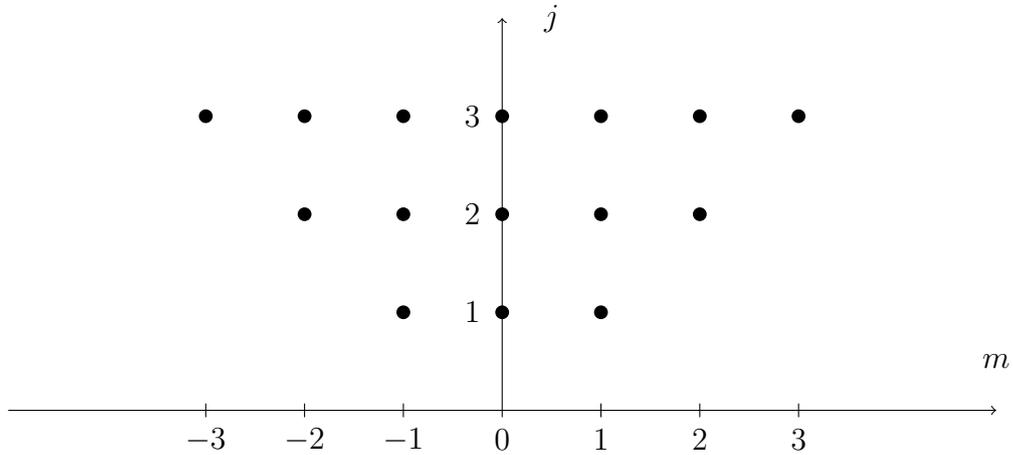
On peut comprendre ces valeurs extrêmes de j (qui représente la norme du moment cinétique) en terme de vecteurs :



Nous avons donc obtenu les valeurs extrêmes de j . Ce dernier peut varier par pas de 1. Et pour un j donné, m peut prendre toutes les valeurs entre $-j$

et j en variant par pas de 1, car \hat{J} est un opérateur de moment cinétique.

En reprenant l'exemple précédent ($j_1 = 2$ et $j_2 = 1$), on peut représenter les états de la base couplée sur un schéma :



Résumé :

Pour deux moments cinétiques \hat{J}_1 et \hat{J}_2 avec j_1 et j_2 fixés, les valeurs possibles de j associées au moment cinétique total $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$ sont

$$j = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2.$$

Les coefficients de Clebsch-Gordan $C_{j_1, j_2, m_1, m_2}^{j, m} = \langle j, m | j_1, j_2, m_1, m_2 \rangle$ sont non-nuls si et seulement si j prend l'une de ces valeurs, et $m = m_1 + m_2$.

8 L'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène est constitué d'un proton et d'un électron liés par interaction électromagnétique. Du point de vue de la mécanique classique, ce système est instable : l'électron subit une accélération centrale, donc rayonne de l'énergie et devrait donc s'écraser sur le proton. Mais à cette échelle, ce sont les lois de la physique quantique qui gouvernent ce système, et qui assurent sa stabilité.

8.1 Généralités sur le problème à deux corps

Notons \hat{r}_p et \hat{p}_p les opérateurs position et impulsion du proton, et \hat{r}_e et \hat{p}_e ceux de l'électron. On introduit les opérateurs

$$\hat{R} = \frac{m_p \hat{r}_p + m_e \hat{r}_e}{m_p + m_e}, \quad \hat{P} = \hat{p}_p + \hat{p}_e,$$

$$\hat{r} = \hat{r}_p - \hat{r}_e, \quad \hat{p} = \frac{m_e \hat{p}_p - m_p \hat{p}_e}{m_p + m_e}.$$

Notons μ la masse réduite

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_e},$$

et $M = m_p + m_e$ la masse totale. On peut vérifier que ces opérateurs satisfont les relations de commutation des positions/impulsions :

$$[\hat{R}_i, \hat{P}_j] = i\hbar \delta_{ij}, \quad [\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij},$$

et qu'ils sont indépendants

$$[\hat{r}_i, \hat{R}_j] = [\hat{r}_i, \hat{P}_j] = [\hat{R}_i, \hat{p}_j] = [\hat{p}_i, \hat{P}_j] = 0.$$

De plus, on a :

$$\frac{\hat{p}_p^2}{2m_p} + \frac{\hat{p}_e^2}{2m_e} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu}.$$

Donc l'Hamiltonien s'écrit

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r}) = \hat{H}_R + \hat{H}_r,$$

avec

$$\hat{H}_R = \frac{\hat{P}^2}{2M}, \quad \hat{H}_r = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r}).$$

Cet Hamiltonien est séparable : on peut chercher les états propres sous la forme

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_R(\vec{R})\psi_r(\vec{r}),$$

avec

$$\hat{H}_R \psi_R = E_R \psi_R, \quad \hat{H}_r \psi_r = E_r \psi_r.$$

La fonction d'onde ψ_R décrit le mouvement du centre de masse du système, c'est-à-dire de l'atome dans son ensemble. Nous allons uniquement nous intéresser à

la fonction d'onde ψ_r qui décrit le mouvement relatif de l'électron par rapport au proton. Pour simplifier les notations, nous allons oublier dans la suite les indices "r" correspondant à cette fonction d'onde. Nous cherchons donc les solutions de

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

ce qui s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi + V(r)\psi = E\psi.$$

Remarque : le proton est beaucoup plus lourd que l'électron : $m_e/m_p \sim 10^{-3}$, si bien que $M \approx m_p$ et $\mu \approx m_e$. Le centre de masse peut être assimilé au proton, et la particule fictive à l'électron.

8.2 Résolution de l'équation de Schrödinger, quantification

Le potentiel Coulombien entre un proton et un électron est donné par

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

Nous avons vu en étudiant le moment cinétique orbital que

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

L'équation de Schrödinger est alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2} + V(r) \right] \psi = E\psi.$$

Nous allons maintenant nous placer en coordonnées sphériques. $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z)$ forment un ECOOC, donc on peut chercher des solutions sous la forme

$$\psi(\vec{r}) = R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi).$$

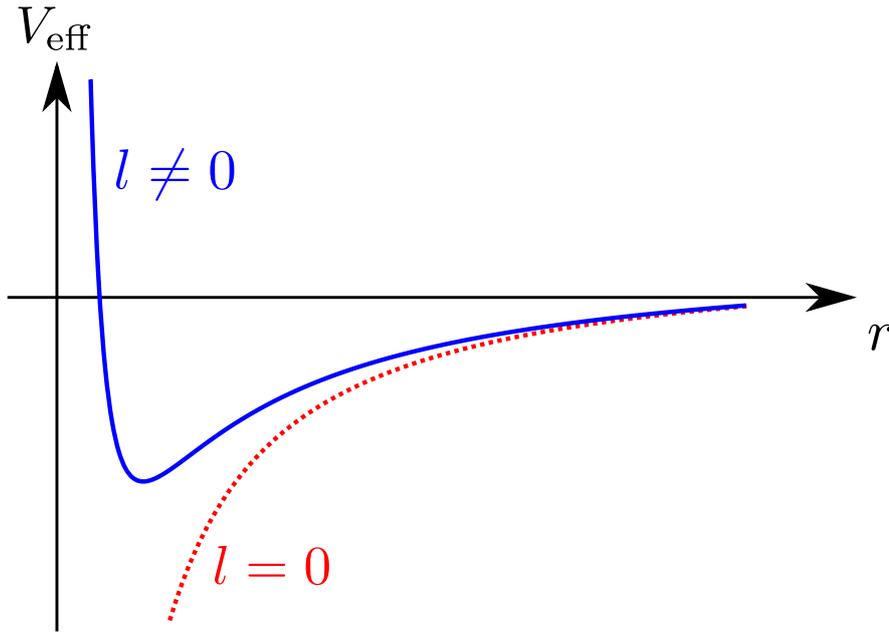
Comme $\hat{L}^2 Y_{l,m} = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m}$, l'équation de Schrödinger donne :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r).$$

L'invariance par rotation permet de se ramener à un problème effectif en une dimension, dans le potentiel

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Ce potentiel est attractif à longue portée, et pour $l \neq 0$, répulsif à courte portée où la force centrifuge domine.



L'équation de Schrödinger ainsi obtenue peut être résolue analytiquement, et impose la quantification de l'énergie :

$$E_n = -\frac{E_i}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad E_i = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \approx 13.6 \text{ eV},$$

où E_i est l'énergie d'ionisation et a_0 est le rayon de Bohr :

$$a_0 = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{m_e e^2} \approx 0.53 \text{ \AA}.$$

Nous trouvons ici une longueur caractéristique d'environ 0.5 Å, soit le rayon typique d'un atome d'hydrogène.

Dégénérescence : Pour chaque valeur de n , l peut prendre toutes les valeurs entières entre 0 et $n - 1$. Et pour chaque l , m varie entre $-l$ et $+l$. Donc la dégénérescence de l'état n est :

$$d_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2.$$

Chaque valeur propre E_n est donc dégénérée n^2 fois.

8.3 Fonctions d'ondes

Nous avons vu que les solutions de l'équation de Schrödinger se mettent sous la forme :

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi),$$

où les $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques. De plus, $R_{n,l}$ est solution de la partie radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right] R_{n,l}(r) = E_n R_{n,l}(r).$$

8.3.1 État fondamental

L'état fondamental correspond à $n = 1$. La seule valeur de l possible est alors $l = 0$, et donc $m = 0$. Il nous faut donc résoudre l'équation

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] R_{1,0}(r) = E_1 R_{1,0}(r).$$

On cherche des solutions sous la forme

$$R_{1,0}(r) = A e^{-\lambda r}.$$

En réinjectant dans l'équation de Schrödinger, on trouve :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(-\frac{2\lambda}{r} + \lambda^2 \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E_1.$$

En identifiant les termes constants entre eux et les termes en $1/r$, on trouve :

$$\lambda = \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = \frac{1}{a_0}, \quad E_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2},$$

où a_0 est la rayon de Bohr. La constante A est fixée par la normalisation de la fonction d'onde :

$$\int |\psi_{1,0,0}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = 1.$$

Lorsque l'on passe en coordonnées sphériques, $d^3\vec{r} = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$. On obtient donc

$$\int |\psi_{1,0,0}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int_0^\infty r^2 |R_{1,0}(r)|^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_{0,0}(\theta, \varphi)|^2.$$

On peut alors séparer les intégrales radiales et angulaires. De plus, les harmoniques sphériques étant normalisées, on a

$$\int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_{0,0}(\theta, \varphi)|^2 = 1,$$

ce qui nous donne :

$$\int |\psi_{1,0,0}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int_0^\infty r^2 |R_{1,0}(r)|^2 dr = |A|^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2r/a_0} dr = |A|^2 \frac{a_0^3}{4} = 1.$$

Comme toujours, on peut choisir A réel positif, donc

$$A = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}}.$$

Au final, la fonction d'onde de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène est donnée par :

$$\psi_{1,0,0}(\vec{r}) = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-r/a_0} Y_{0,0}(\theta, \varphi).$$

Enfin, on a vu que $Y_{0,0}(\theta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$, donc :

$$\psi_{1,0,0}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}.$$

8.3.2 États excités

On peut procéder de même pour les états excités. Les solutions de l'équation radiale sont alors des polynômes multipliés par une exponentielle. Les fonctions d'onde complètes sont de la forme :

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = L_{n,l}(r)e^{-r/na_0}Y_{l,m}(\theta, \varphi),$$

où $L_{n,l}(r)$ est un polynôme de degré $n - 1$ en r .

Résumé :

Les énergies propres de l'atome d'hydrogène sont

$$E_n = -\frac{E_i}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad E_i \approx 13.6 \text{ eV},$$

et les états propres associés sont les kets

$$|n, l, m\rangle, \quad l = 0, \dots, n - 1, \quad m = -l, \dots, l.$$

La valeur propre E_n est donc dégénérée n^2 fois. Les fonctions d'onde correspondantes sont de la forme :

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | n, l, m \rangle = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi).$$

9 Théorie des perturbations stationnaires

Jusqu'à présent, nous avons considéré des Hamiltoniens que nous pouvions diagonaliser analytiquement : nous avons obtenu des expressions exactes pour les énergies et les états propres. Mais dans la plupart des cas, cela n'est pas possible, et l'on doit avoir recours à des méthodes d'approximations. Nous allons ici présenter l'une d'entre elles, la méthode des perturbations stationnaires, que l'on peut appliquer pour un Hamiltonien qui ne dépend pas du temps.

9.1 Cadre général

Supposons que l'on puisse écrire l'Hamiltonien d'un système physique sous la forme

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1,$$

où \hat{H}_0 est un Hamiltonien dont on connaît tous les états propres :

$$\hat{H}_0|\varphi_n^i\rangle = E_n^{(0)}|\varphi_n^i\rangle, \quad i = 1, 2, \dots, d_n$$

où d_n est la dégénérescence de $E_n^{(0)}$. On suppose que $\hat{H}_1 \ll \hat{H}_0$ (c'est-à-dire que les valeurs propres de \hat{H}_1 sont petites devant celles de \hat{H}_0). On dit que \hat{H}_1 est une perturbation de l'Hamiltonien \hat{H}_0 .

Nous pouvons écrire $\hat{H}_1 = \lambda\hat{W}$, avec λ petit devant les énergies $E_n^{(0)}$. On cherche les énergies E et états propres $|\psi\rangle$ de \hat{H} :

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

sous forme de séries en puissances de λ :

$$\begin{aligned} E &= \lambda^0 \mathcal{E}^{(0)} + \lambda^1 \mathcal{E}^{(1)} + \lambda^2 \mathcal{E}^{(2)} + \dots \\ |\psi\rangle &= \lambda^0 |\psi^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned}$$

Le but est de trouver les coefficients $\mathcal{E}^{(0)}$, $\mathcal{E}^{(1)}$, $|\psi^{(0)}\rangle$, $|\psi^{(1)}\rangle$, ... en fonction des énergies et états de \hat{H}_0 . Pour cela, on injecte les développements de E et $|\psi\rangle$ dans l'équation aux valeurs propres $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$:

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W})(|\psi^{(0)}\rangle + \lambda|\psi^{(1)}\rangle + \dots) = (\mathcal{E}^{(0)} + \lambda\mathcal{E}^{(1)} + \dots)(|\psi^{(0)}\rangle + \lambda|\psi^{(1)}\rangle + \dots).$$

En développant et en identifiant les puissances de λ , on obtient :

$$\hat{H}_0|\psi^{(0)}\rangle = \mathcal{E}^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle \tag{1}$$

$$\hat{H}_0|\psi^{(1)}\rangle + \hat{W}|\psi^{(0)}\rangle = \mathcal{E}^{(1)}|\psi^{(0)}\rangle + \mathcal{E}^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle \tag{2}$$

$$\hat{H}_0|\psi^{(2)}\rangle + \hat{W}|\psi^{(1)}\rangle = \mathcal{E}^{(0)}|\psi^{(2)}\rangle + \mathcal{E}^{(1)}|\psi^{(1)}\rangle + \mathcal{E}^{(2)}|\psi^{(0)}\rangle \tag{3}$$

L'équation (1) impose que $|\psi^{(0)}\rangle$ soit état propre de \hat{H}_0 avec l'énergie $\mathcal{E}^{(0)}$. Par exemple $\mathcal{E}^{(0)} = E_n^{(0)}$. Il nous faut maintenant distinguer les cas où $E_n^{(0)}$ est dégénérées ou non.

9.2 Valeur propre de \hat{H}_0 non dégénérée

Si $E_n^{(0)}$ est non dégénérée, alors on a forcément $|\psi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle$ (on a retiré l'indice i de la dégénérescence). On peut alors utiliser Eq. (2) pour obtenir $\mathcal{E}^{(1)}$ et $|\psi^{(1)}\rangle$.

9.2.1 Correction à l'ordre 1 aux énergies

On peut obtenir la correction à l'énergie au premier ordre en projetant l'équation (2) sur $|\varphi_n\rangle$ (c'est-à-dire, multiplions la par $\langle\varphi_n|$) :

$$\langle\varphi_n|\hat{W}|\varphi_n\rangle + \underbrace{\langle\varphi_n|\hat{H}_0|\psi^{(1)}\rangle}_{=E_n^{(0)}\langle\varphi_n|} = \mathcal{E}^{(1)} \underbrace{\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle}_{=1} + E_n^{(0)}\langle\varphi_n|\psi^{(1)}\rangle.$$

On remarque que les termes en $E_n^{(0)}$ se simplifient, et on obtient :

$$\mathcal{E}^{(1)} = \langle\varphi_n|\hat{W}|\varphi_n\rangle.$$

Cela nous donne la première correction à l'énergie en fonction de l'état non perturbé $|\varphi_n\rangle$ et de la perturbation \hat{W} . On a donc la correction à l'ordre 1 aux énergies :

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda\mathcal{E}^{(1)} = E_n^{(0)} + \lambda\langle\varphi_n|\hat{W}|\varphi_n\rangle = E_n^{(0)} + \langle\varphi_n|\hat{H}_1|\varphi_n\rangle.$$

9.2.2 Correction à l'ordre 1 aux états

De même, on peut obtenir la correction aux états en projetant (2) sur $|\varphi_m^i\rangle$ (avec $m \neq n$) :

$$\begin{aligned} \langle\varphi_m^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle + \underbrace{\langle\varphi_m^i|\hat{H}_0|\psi^{(1)}\rangle}_{=E_m^{(0)}\langle\varphi_m^i|} &= \mathcal{E}^{(1)} \underbrace{\langle\varphi_m^i|\varphi_n\rangle}_{=0} + E_n^{(0)}\langle\varphi_m^i|\psi^{(1)}\rangle, \\ \Rightarrow \langle\varphi_m^i|\psi^{(1)}\rangle &= \frac{\langle\varphi_m^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \end{aligned}$$

On a donc obtenu les projections de $|\psi^{(1)}\rangle$ sur la base $\{|\varphi_m^i\rangle\}$, pour tout $m \neq n$. On peut alors écrire :

$$|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{d_m} \langle\varphi_m^i|\psi^{(1)}\rangle |\varphi_m^i\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{d_m} \frac{\langle\varphi_m^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\varphi_m^i\rangle.$$

Ceci nous donne la correction à l'ordre 1 aux états :

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{d_m} \frac{\langle\varphi_m^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\varphi_m^i\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{d_m} \frac{\langle\varphi_m^i|\hat{H}_1|\varphi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\varphi_m^i\rangle.$$

9.2.3 Correction à l'ordre 2 aux énergies

On peut obtenir la correction à l'ordre 2 aux énergies en projetant l'équation (3) sur $\langle\varphi_n|$:

$$\underbrace{\langle\varphi_n|\hat{H}_0|\psi^{(2)}\rangle}_{=E_n^{(0)}\langle\varphi_n|} + \langle\varphi_n|\hat{W}|\psi^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}\langle\varphi_n|\psi^{(2)}\rangle + \mathcal{E}^{(1)}\langle\varphi_n|\psi^{(1)}\rangle + \mathcal{E}^{(2)}.$$

En utilisant l'expression de $|\psi^{(1)}\rangle$ obtenue précédemment, on obtient :

$$\mathcal{E}^{(2)} = \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{d_m} \frac{|\langle\varphi_m^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

Cela nous donne la correction à l'ordre 2 aux énergies :

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda \mathcal{E}^{(1)} + \lambda^2 \mathcal{E}^{(2)} \\ &= E_n^{(0)} + \langle \varphi_n | \hat{H}_1 | \varphi_n \rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{d_m} \frac{|\langle \varphi_m^i | \hat{H}_1 | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \end{aligned}$$

9.3 Valeur propre de \hat{H}_0 dégénérée

Comme nous l'avons vu, l'équation (1) impose que $\mathcal{E}^{(0)}$ soit une énergie propre de \hat{H}_0 par exemple, $\mathcal{E}^{(0)} = E_n^{(0)}$. Si cette énergie est dégénérée $d_n > 1$ fois, l'état $|\psi^{(0)}\rangle$ peut être une combinaison linéaire quelconque des états $|\varphi_n^i\rangle$, $i = 1, \dots, d_n$:

$$|\psi^{(0)}\rangle = \sum_{i=1}^{d_n} c_i |\varphi_n^i\rangle.$$

Il nous faut maintenant déterminer ces coefficients c_i . Pour cela, projetons l'équation (2) sur $\langle \varphi_n^p |$:

$$\langle \varphi_n^p | \hat{W} | \psi^{(0)} \rangle + \underbrace{\langle \varphi_n^p | \hat{H}_0 | \psi^{(0)} \rangle}_{=E_n^{(0)} \langle \varphi_n^p |} = \mathcal{E}^{(1)} \langle \varphi_n^p | \psi^{(0)} \rangle + E_n^{(0)} \langle \varphi_n^p | \psi^{(1)} \rangle.$$

Avec la relation précédente, cela donne :

$$\sum_{i=1}^{d_n} c_i \langle \varphi_n^p | \hat{W} | \varphi_n^i \rangle = \mathcal{E}^{(1)} c_p.$$

On peut réécrire cette équation sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \langle \varphi_n^1 | \hat{W} | \varphi_n^1 \rangle & \langle \varphi_n^1 | \hat{W} | \varphi_n^2 \rangle & \cdots & \langle \varphi_n^1 | \hat{W} | \varphi_n^{d_n} \rangle \\ \langle \varphi_n^2 | \hat{W} | \varphi_n^1 \rangle & \langle \varphi_n^2 | \hat{W} | \varphi_n^2 \rangle & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \langle \varphi_n^{d_n} | \hat{W} | \varphi_n^1 \rangle & \cdots & & \langle \varphi_n^{d_n} | \hat{W} | \varphi_n^{d_n} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_{d_n} \end{pmatrix} = \mathcal{E}^{(1)} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_{d_n} \end{pmatrix}.$$

Cela montre que $\mathcal{E}^{(1)}$ est valeur propre de la matrice composée des $\langle \varphi_n^i | \hat{W} | \varphi_n^j \rangle$, $i, j = 1, \dots, d_n$. Cette matrice est ce que l'on appelle la "restriction" de \hat{W} au sous-espace engendré par les $\{|\varphi_n^i\rangle\}_{i=1, \dots, d_n}$. Les coefficients c_i sont alors les composantes du vecteur propre associé à la valeur propre $\mathcal{E}^{(1)}$.

Pour obtenir les corrections aux énergies à l'ordre 1, et les états à l'ordre 0, il suffit de diagonaliser la matrice de \hat{W} restreint au sous-espace propre des $\{|\varphi_n^i\rangle\}_{i=1, \dots, d_n}$.

9.4 Exemple

Considérons l'Hamiltonien

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad \hat{H}_0 = \begin{pmatrix} \hbar\omega & 0 & 0 \\ 0 & 2\hbar\omega & 0 \\ 0 & 0 & 2\hbar\omega \end{pmatrix}, \quad \hat{H}_1 = \begin{pmatrix} 0 & a & 0 \\ a & 0 & a \\ 0 & a & 0 \end{pmatrix},$$

écrit dans la base $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2^1\rangle, |\varphi_2^2\rangle\}$. $|\varphi_1\rangle$ est état propre de \hat{H}_0 pour l'énergie $\hbar\omega$. $|\varphi_2^1\rangle$ et $|\varphi_2^2\rangle$ sont états propres de \hat{H}_0 pour l'énergie $2\hbar\omega$. Le niveau d'énergie $\hbar\omega$ est non dégénéré, alors que le niveau $2\hbar\omega$ est dégénéré deux fois. On cherche les énergies E_n et les états associés $|\psi_n\rangle$ de \hat{H} .

- niveau $\hbar\omega$ (non dégénéré), associé à l'état $|\varphi_1\rangle$:

Ce niveau étant non dégénéré, on peut appliquer directement les formules précédentes.

— correction à l'ordre 1 à l'énergie :

$$\langle\varphi_1|\hat{H}_1|\varphi_1\rangle = 0.$$

— correction à l'ordre 2 à l'énergie :

$$\sum_{m \neq 1} \sum_{i=1}^{d_m} \frac{|\langle\varphi_m^i|\hat{H}_1|\varphi_n\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{|\langle\varphi_2^1|\hat{H}_1|\varphi_1\rangle|^2}{\hbar\omega - 2\hbar\omega} + \frac{|\langle\varphi_2^2|\hat{H}_1|\varphi_1\rangle|^2}{\hbar\omega - 2\hbar\omega} = -\frac{a^2}{\hbar\omega}.$$

— correction à l'ordre 1 à l'état propre :

$$\sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{d_m} \frac{\langle\varphi_m^i|\hat{H}_1|\varphi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\varphi_m^i\rangle = -\frac{a}{\hbar\omega} |\varphi_2^1\rangle.$$

On a donc l'énergies (ordre 2) et l'état (ordre 1) :

$$E_1 = \hbar\omega - \frac{a^2}{\hbar\omega},$$

$$|\psi_1\rangle = |\varphi_1\rangle - \frac{a}{\hbar\omega} |\varphi_2^1\rangle.$$

- niveau $2\hbar\omega$ (dégénéré deux fois), associée aux états $|\varphi_2^1\rangle$ et $|\varphi_2^2\rangle$:

Cet état étant dégénéré, nous devons diagonaliser la restriction de \hat{H}_1 au sous espace propre engendré par $\{|\varphi_2^1\rangle, |\varphi_2^2\rangle\}$:

$$\begin{pmatrix} \langle\varphi_2^1|\hat{H}_1|\varphi_2^1\rangle & \langle\varphi_2^1|\hat{H}_1|\varphi_2^2\rangle \\ \langle\varphi_2^2|\hat{H}_1|\varphi_2^1\rangle & \langle\varphi_2^2|\hat{H}_1|\varphi_2^2\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & a \\ a & 0 \end{pmatrix}.$$

Les vecteurs propres (normés de cette matrice sont) :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{|\varphi_2^1\rangle + |\varphi_2^2\rangle}{\sqrt{2}}, \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{|\varphi_2^1\rangle - |\varphi_2^2\rangle}{\sqrt{2}},$$

qui sont associés respectivement aux valeurs propres a et $-a$. On a donc les énergies (ordre 1) :

$$E_2 = 2\hbar\omega + a, \quad E_3 = 2\hbar\omega - a,$$

qui correspondent aux états (ordre 0) :

$$\frac{|\varphi_2^1\rangle + |\varphi_2^2\rangle}{\sqrt{2}}, \quad \frac{|\varphi_2^1\rangle - |\varphi_2^2\rangle}{\sqrt{2}}.$$

Résumé :

Supposons que l'on puisse écrire l'Hamiltonien d'un système physique sous la forme

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1,$$

où \hat{H}_0 est un Hamiltonien dont on connaît tous les états propres :

$$\hat{H}_0|\varphi_n^i\rangle = E_n^{(0)}|\varphi_n^i\rangle, \quad i = 1, \dots, d_n,$$

et \hat{H}_1 est une perturbation de \hat{H}_0 (c'est-à-dire que les valeurs propres de \hat{H}_0 sont petites devant les $E_n^{(0)}$).

- si $E_n^{(0)}$ est non dégénérée ($d_n = 1$) :

Les corrections aux énergies $E_n^{(0)}$ et aux états sont données par :

$$E_n = E_n^{(0)} + \underbrace{\langle \varphi_n | \hat{H}_1 | \varphi_n \rangle}_{\text{ordre 1}} + \underbrace{\sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{d_m} \frac{|\langle \varphi_m^i | \hat{H}_1 | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}_{\text{ordre 2}},$$

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \underbrace{\sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{d_m} \frac{\langle \varphi_m^i | \hat{H}_1 | \varphi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\varphi_m^i\rangle}_{\text{ordre 1}}.$$

- si $E_n^{(0)}$ est dégénérée ($d_n \geq 2$) :

Les énergies à l'ordre 1 et les états propres à l'ordre 0 sont obtenus en diagonalisant la restriction de \hat{H}_1 au sous-espace engendré par les $\{|\varphi_n^i\rangle\}_{i=1, \dots, d_n}$. C'est-à-dire, en diagonalisant la matrice

$$\begin{pmatrix} \langle \varphi_n^1 | \hat{H}_1 | \varphi_n^1 \rangle & \langle \varphi_n^1 | \hat{H}_1 | \varphi_n^2 \rangle & \cdots & \langle \varphi_n^1 | \hat{H}_1 | \varphi_n^{d_n} \rangle \\ \langle \varphi_n^2 | \hat{H}_1 | \varphi_n^1 \rangle & \langle \varphi_n^2 | \hat{H}_1 | \varphi_n^2 \rangle & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \langle \varphi_n^{d_n} | \hat{H}_1 | \varphi_n^1 \rangle & \cdots & & \langle \varphi_n^{d_n} | \hat{H}_1 | \varphi_n^{d_n} \rangle \end{pmatrix}.$$