

# Cours de Mécanique Quantique

Guillaume Roux

Version du 4 février 2012



# Table des matières

<b>1. Description générale d'un système quantique</b>	<b>7</b>
1.1. Rappels : fonction d'onde, équation de Schrödinger et premières conséquences . . . . .	7
1.1.1. Description newtonienne : . . . . .	7
1.1.2. Équation du mouvement : . . . . .	7
1.1.3. Notion de fonction d'onde : . . . . .	8
1.1.4. Principe de superposition et interférences : . . . . .	9
1.1.5. Particule libre, dualité onde-corpuscule et paquet d'ondes : . . . . .	9
1.1.6. Phénomènes ondulatoires : . . . . .	11
1.1.7. Équation de Schrödinger stationnaire : . . . . .	11
1.2. Un degré de liberté purement quantique : le spin 1/2 de l'électron . . . . .	12
1.2.1. Moment magnétique et moment cinétique : . . . . .	13
1.2.2. Précession de Larmor (approche classique) : . . . . .	13
1.2.3. Résultats quantiques sur le moment cinétique orbital : . . . . .	13
1.2.4. Effet Zeeman anomal : . . . . .	14
1.2.5. L'expérience de Stern et Gerlach . . . . .	14
1.2.6. Le spin 1/2 : une propriété intrinsèque des particules : . . . . .	14
1.2.7. Fonction d'onde avec spin 1/2 : . . . . .	15
1.2.8. Équation d'évolution pour un système à deux niveaux : . . . . .	15
1.3. De l'algèbre linéaire à l'espace de Hilbert . . . . .	16
1.3.1. Vecteurs et opérateurs linéaires . . . . .	17
1.3.2. Produit scalaire, bases et changement de base . . . . .	18
1.3.3. Lien entre opérateur linéaire et observables (grandeur physique) . . . . .	19
1.3.4. Les notations de Dirac . . . . .	20
1.4. Après une mesure : la réduction du paquet d'onde . . . . .	20
1.4.1. La réduction du paquet d'onde . . . . .	20
1.4.2. Utilisation pour la préparation d'un état . . . . .	21
1.4.3. L'étalement du paquet d'onde . . . . .	21
<b>2. Systèmes à deux niveaux</b>	<b>23</b>
2.1. Description et mesure d'un état . . . . .	23
2.1.1. Observable générale et matrices de Pauli . . . . .	23
2.1.2. Mesure d'un spin-1/2 selon un axe quelconque . . . . .	24
2.1.3. Représentation sur la sphère de Bloch . . . . .	24
2.1.4. Exemples de mesures successives . . . . .	24
2.2. Aspects énergétique et dynamique : couplage et résonance . . . . .	24
2.2.1. Couplage de deux oscillateurs en mécanique classique . . . . .	24
2.2.2. Deux niveaux dégénérés : la molécule d'ammoniac $\text{NH}_3$ . . . . .	24
2.2.3. Deux niveaux non-dégénérés : application d'un champ électrique sur $\text{NH}_3$ . . . . .	24
<b>3. Commutation des observables et oscillateur harmonique</b>	<b>25</b>
3.1. Relation de commutation . . . . .	25
3.1.1. La notion de commutateur . . . . .	25

3.1.2.	Exemple : le moment cinétique . . . . .	25
3.2.	Relations d'incertitude de Heisenberg . . . . .	25
3.3.	Théorème d'Ehrenfest . . . . .	25
3.3.1.	Équation d'évolution d'une valeur moyenne d'observable . . . . .	25
3.3.2.	Constantes du mouvement . . . . .	25
3.4.	Observables qui commutent et caractérisation d'un état . . . . .	25
3.4.1.	Plusieurs degrés de libertés : le produit tensoriel . . . . .	25
3.4.2.	Base commune à deux observables . . . . .	25
3.4.3.	Ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC) . . . . .	25
3.5.	Résolution algébrique de l'oscillateur harmonique . . . . .	25
3.5.1.	Opérateurs annihilation et création . . . . .	25
3.5.2.	Valeurs propres . . . . .	25
3.5.3.	Vecteurs propres . . . . .	25
3.5.4.	Exemples d'application . . . . .	25
<b>4.</b>	<b>Le moment cinétique orbital</b>	<b>27</b>
4.1.	La quantification angulaire dans le plan . . . . .	27
4.2.	Moment cinétique à trois dimension . . . . .	27
4.3.	Énergies, nombres quantiques et orbitales . . . . .	27
4.4.	Atome d'hydrogène et atomes hydrogénoïdes . . . . .	27
<b>5.</b>	<b>Particules identiques</b>	<b>29</b>
5.1.	Postulat de symétrisation et principe de Pauli . . . . .	29
5.2.	Conséquences importantes . . . . .	29
<b>A.</b>	<b>Quelques résultats utiles de mathématiques</b>	<b>31</b>

## Bibliographie

Livres recommandés pour leur concision et clarté

- Jean-Louis Basdevant & Jean Dalibard, *Mécanique quantique*, Éditions de l'École Polytechnique.  
Il existe en plus un livre de problèmes résolus appelé *Problèmes quantiques*.
- Christophe Texier, *Mécanique quantique*, Dunod.

Autres ouvrages de référence mais plus volumineux, plus difficiles en première lecture

- Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu & Franck Laloë, *Mécanique quantique*, 2 tomes, Hermann.
- Claude Aslangul, *Mécanique quantique*, 2 tomes + 1 d'exercices, De Boeck.
- Albert Messiah, *Mécanique quantique*, 2 tomes, Dunod.

## **Préambule**

L'objectif général du cours est de comprendre la physique quantique sous-jacente à la description des atomes et des molécules, briques élémentaires de la matière et justifier de nombreuses notions utiles (en particulier) à la chimie.

# Chapitre 1.

## Description générale d'un système quantique

On présente dans cette partie la description générale d'un système quantique en introduisant les notations de Dirac et les postulats nécessaires. Pour cela, on part des notions acquises lors du premier semestre sur l'équation de Schrödinger et ses premières conséquences en essayant de faire le lien avec les notions d'algèbre linéaire vues en mathématiques. D'autre part, on présente d'emblée le spin 1/2 de l'électron comme motivation supplémentaire pour les notations de Dirac puisque ce degré de liberté interne n'a pas d'équivalent classique.

### 1.1. Rappels : fonction d'onde, équation de Schrödinger et premières conséquences

On se place à une dimension d'espace pour simplifier la discussion et notons  $x$  la variable d'espace,  $p$  l'impulsion. On rappelle les équations gouvernant la physique d'une particule ponctuelle et non-relativiste de masse  $m$  soumise à une force dérivant d'un potentiel  $V(x, t)$  dépendant éventuellement du temps,  $F(x, t) = -\frac{\partial V(x, t)}{\partial x}$ .

#### 1.1.1. Description newtonienne :

On utilise les équations classiques de Newton à savoir

$$\frac{dp}{dt} = F(x, t) = -\frac{\partial V(x, t)}{\partial x} \text{ et } p = m \frac{dx}{dt}, \quad (1.1)$$

auxquelles il faut adjoindre les conditions initiales  $x(0), p(0)$ . Après résolution, on obtient la *trajectoire*  $x(t)$  que l'on peut comparer à l'expérience de façon directe ou indirecte. Cette équation est en générale non-linéaire pour la variable  $x(t)$ . Enfin, lorsque le potentiel ne dépend pas du temps l'énergie mécanique  $E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$  est une quantité conservée, déterminée par les conditions initiales.

#### 1.1.2. Équation du mouvement :

L'équivalent quantique de cette équation est *l'équation de Schrödinger*

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x, t) + V(x, t) \psi(x, t)}, \quad (1.2)$$

avec le laplacien  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ , et qui vous a été introduite au premier semestre et dont vous avez cherché des solutions dans des cas particuliers. Cette équation regroupe les propriétés essentielles qui doivent rendre compte des expériences dans le domaine quantique.

### 1.1.3. Notion de fonction d'onde :

Le premier point important est que l'équation ne porte pas sur la trajectoire elle-même  $x(t)$  mais sur une *fonction d'onde*  $\psi(x, t)$  qui est une *fonction complexe* de la position et du temps. La notion de trajectoire classique disparaît au profit d'une *description probabiliste* des résultats de la mesure de la position. Le lien entre fonction d'onde et probabilité de trouver la particule entre  $x$  et  $x + dx$  se fait à travers le module au carré de la fonction d'onde. Concrètement

$$\boxed{|\psi(x, t)|^2 dx = \text{probabilité de trouver la particule entre } x \text{ et } x + dx \text{ au temps } t} .$$

$|\psi(x, t)|^2$  représente donc une *densité de probabilité* tandis que l'on parle d'*amplitude de probabilité* pour  $\psi(x, t)$ . Quelques conséquences de cette signification sont immédiates :

- on doit forcément trouver la particule si on regarde dans tout l'espace, si bien qu'on doit avoir la normalisation :

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1} , \tag{1.3}$$

qui traduit aussi, en termes probabilistes, la normalisation de la densité de probabilité. Si la particule est confinée dans une région de l'espace, on peut réduire le domaine d'intégration à cette région.

- si l'on modifie la *phase* d'une fonction d'onde  $\psi(x, t)$  en la multipliant par  $e^{i\theta}$ ,  $\theta$  étant une constante réelle, la nouvelle fonction d'onde ainsi obtenue  $e^{i\theta}\psi(x, t)$  donnera les mêmes probabilités.

De plus, on peut déjà préciser le principe de comparaison entre les résultats de la description théorique ci-dessus et ceux d'une expérience capable de mesurer la position  $x$  d'une particule. L'expérience consiste à faire en sorte de toujours préparer les particules de la même façon puis à mesurer sa position via des détecteurs qui donnent un clic à chaque fois qu'une particule les rencontre (diffraction, caméra CCD). Pour une seule particule (un seul évènement), il est impossible de savoir quel détecteur va cliquer. Si l'on reproduit la même expérience  $N$  fois et qu'on accumule le nombre de clics par détecteur sous forme d'un histogramme, alors cet histogramme peut être comparé à ce que donne  $|\psi(x, t)|^2$ . On insiste donc sur le fait que la particule conserve son *caractère ponctuel*. La fonction d'onde, elle, a bien une extension spatiale. La nature aléatoire des évènements n'apparaît en général pas à l'échelle macroscopique à laquelle nous sommes habitués. Il peut y avoir plusieurs raisons à cela. Par exemple, le détecteur de la position a lui-même une extension beaucoup plus large que celle de la fonction d'onde si bien que les clics sont toujours au même endroit. Un autre exemple est lorsque le détecteur accumule dans le temps un grand nombre d'évènements. C'est le cas en optique où un nombre extraordinaire de photons viennent entre deux temps très courts reconstituer un figure de lumineuse, comme par exemple une image de diffraction ou d'interférences. Votre œil ne peut distinguer les arrivées individuelles et pourtant aléatoires des photons : vous voyez "instantanément" l'histogramme des résultats.

Enfin, soit en calculant théoriquement la distribution, soit en la mesurant, vous avez accès à la possibilité de mesurer des *valeurs moyennes d'observables*. La valeur moyenne est simplement celle au sens des statistiques ou des probabilités. On a ainsi pour la position moyenne à un instant  $t$  la définition usuelle

$$\langle x \rangle(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\psi(x, t)|^2 dx \tag{1.4}$$

et, plus généralement, pour une fonction  $f(x)$

$$\langle f(x) \rangle(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) |\psi(x, t)|^2 dx , \tag{1.5}$$



La moyenne  $\langle x \rangle(t)$  correspond souvent à l'endroit où est centrée la distribution tandis que son extension spatiale typique est caractérisée par l'écart quadratique  $\Delta x$  tel que (en omettant la dépendance temporelle pour simplifier)

$$(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 . \quad (1.6)$$

En physique quantique, il mesure l'incertitude sur la position de la particule.

#### 1.1.4. Principe de superposition et interférences :

Il s'énonce ainsi : *toute combinaison linéaire de fonctions d'onde est également une fonction d'onde possible*. D'un point de vue mathématique, cela doit vous rappeler vos cours d'algèbre linéaire sur les espaces vectoriels. Si  $\psi_1(x, t)$  et  $\psi_2(x, t)$  sont deux états possibles du système, alors la combinaison linéaire

$$\psi(x, t) = c_1\psi_1(x, t) + c_2\psi_2(x, t) \quad (1.7)$$

est également un état possible. Notez que les nombres complexes  $c_{1,2}$  doivent satisfaire la condition de normalisation de  $\psi$ , soit  $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$ . Physiquement, ce principe très général de mécanique quantique est indispensable à l'observation de phénomènes d'interférences. De manière très analogue à ce qu'il se passe en optique où les champs électriques se superposent et l'on mesure l'intensité, en mécanique quantique les fonctions d'onde se superposent (les *amplitudes* de probabilités) et l'on mesure le module au carré (les probabilités). Dans l'équation ci-dessus, le module au carré fait immédiatement apparaître des termes d'interférences (les dépendances spatiale et temporelle sont sous-entendues pour la clarté et \* désigne la conjugaison complexe) :

$$|\psi|^2 = |c_1|^2|\psi_1|^2 + |c_2|^2|\psi_2|^2 + \underbrace{c_1^*c_2\psi_1^*\psi_2 + c_2^*c_1\psi_2^*\psi_1}_{\text{termes d'interférences}} \quad (1.8)$$

c'est-à-dire ceux qui font intervenir les termes croisés. Physiquement, ce sont les contributions qui sont absentes lorsque les états 1 et 2 sont pris indépendamment. L'expérience paradigmatique est celle des fentes d'Young. Enfin, insistons sur le fait que si la *phase globale* de la fonction d'onde ne joue pas de rôle dans les probabilités comme rappelé ci-dessus, la *phase relative* entre les états 1 et 2 intervient dans terme d'interférences, ce qui permet d'ailleurs de la mesurer.

#### 1.1.5. Particule libre, dualité onde-corpuscule et paquet d'ondes :

Un des cas particuliers les plus simples de l'équation de Schrödinger est celui de la particule libre, i.e. en l'absence de potentiel extérieur. On est ramené à chercher les solutions de l'équation

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x, t) . \quad (1.9)$$

Vous avez vu que des solutions en ondes planes du type  $\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$  sont possibles pourvu que le vecteur d'onde  $k$  et la pulsation  $\omega$  satisfassent à la relation de dispersion  $\hbar\omega = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$ . On retrouve ici la dualité onde-corpuscule, c'est-à-dire que le comportement ondulatoire de la fonction d'onde caractérisée par le couple  $(\omega, k)$  et leur relation (de dispersion) correspond à la relation énergie-impulsion de la particule  $E = \frac{p^2}{2m}$  si on a les relations  $E = \hbar\omega$  et  $p = \hbar k$ .

On voit cependant que la solution en onde plane pose un problème avec l'interprétation probabiliste car  $|\psi(x, t)|^2 = |A|^2$  n'est pas normalisable à 1. Ce n'est pas grave. En effet, l'équation étant linéaire, on peut superposer différentes ondes planes ayant des vecteurs d'onde différents, sous la forme d'un *paquet d'ondes* :

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\psi}(k) e^{i(kx - \omega(k)t)} dk , \quad (1.10)$$

dans laquelle le préfacteur  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$  est là pour faire le lien avec la transformée de Fourier et  $\omega(k)$  est là pour rappeler la relation de dispersion. Afin de régler notre problème de normalisation, on peut montrer qu'on a alors la relation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\bar{\psi}(k)|^2 dk \quad (1.11)$$

donc, en choisissant bien la fonction  $\bar{\psi}(k)$ , la norme vaut bien 1. En fait, si on prend le temps  $t = 0$  dans l'expression (1.10), on voit que  $\bar{\psi}(k)$  n'est autre que la transformée de Fourier de la fonction d'onde initiale  $\psi(x, 0)$ . On peut alors écrire

$$\bar{\psi}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, 0) e^{-ikx} dx . \quad (1.12)$$

Finalement, on a montré que la solution générale de l'équation (1.9) pour la condition initiale  $\psi(x, 0)$  était (1.10).

Au-delà de l'intérêt pratique de la transformée de Fourier pour exprimer la solution de l'équation, elle a un contenu physique important. En effet, l'impulsion de la particule est reliée au vecteur d'onde uniquement par une constante  $p = \hbar k$ . La fonction  $\bar{\psi}(k)$  donne donc à un facteur près la distribution *initiale* des impulsions. On peut généraliser cela à tout temps  $t$  en introduisant la transformée de Fourier<sup>1</sup> de  $\psi(x, t)$  avec comme variable  $p$  selon

$$\boxed{\psi(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, t) e^{-ipx/\hbar} dx} \quad (1.13)$$

(attention au  $\hbar$  dans le préfacteur qui est là pour des raisons dimensionnelles) ainsi que la transformée inverse

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(p, t) e^{ipx/\hbar} dp . \quad (1.14)$$

On a alors que la fonction d'onde  $\psi(p, t)$  est l'amplitude de probabilité associée à la mesure de l'impulsion  $p$  de la particule. Ainsi

$$\boxed{|\psi(p, t)|^2 dp = \text{proba de trouver la particule avec une impulsion entre } p \text{ et } p + dp \text{ au temps } t} ,$$

dont on peut se convaincre qu'elle est correctement normalisée en utilisant la relation (1.11). Grâce à cette relation, on peut obtenir la mesure de l'impulsion moyenne de la particule

$$\langle p \rangle(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} p |\psi(p, t)|^2 dp \quad (1.15)$$

ainsi que son écart quadratique  $\Delta p$

$$(\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 . \quad (1.16)$$

Certaines expériences sont plus aptes à mesurer l'impulsion que la position si bien qu'il est utile de pouvoir calculer sa distribution. De plus, et on en verra toute l'importance par la suite,  $\psi(p, t)$  contient également toute l'information sur l'état de la particule puisque la connaissant, on retrouve

---

1. Comme souvent en physique, un léger abus de notation nous a fait noter  $\psi$  la fonction et sa transformée alors qu'il faut bien garder en tête qu'il s'agit de fonction mathématiques différentes. C'est la variable  $x$  ou  $p$  qui nous indique si l'on a la fonction ou sa transformée de Fourier. On verra cependant l'intérêt de cette abus lors de l'introduction des notations de Dirac.

$\psi(x, t)$  par transformée de Fourier inverse. Il s'agit donc d'une autre *représentation* de l'état du système.

Enfin, comme vous l'avez sûrement déjà rencontré dans d'autres domaines de la physique (optique, traitement du signal, physique des ondes, cours de mathématique), plus une fonction est piquée (par exemple selon  $x$ ), plus sa transformée de Fourier est étendue (selon  $p$ ). C'est une propriété mathématique mais qui prend ici le sens physique suivant : plus la particule est localisée spatialement (petit  $\Delta x$ ), plus l'incertitude sur son impulsion est grande (grand  $\Delta p$ ). Cette idée prend forme de manière quantitative au travers de *l'inégalité de Heisenberg*

$$\boxed{\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}} \quad (1.17)$$

que l'on démontrera par la suite sans utiliser tout l'arsenal des relations sur les transformées de Fourier. Cette relation d'incertitude provient du comportement ondulatoire et est *intrinsèque* au comportement quantique des particules, c'est-à-dire que cela n'a rien à voir avec la précision des détecteurs. Précisons qu'à trois dimensions, cette relation d'incertitude joue sur chacune des composantes  $x, y$  et  $z$  indépendamment ( $p_x$  est sous-entendu dans l'expression (1.17)). On peut également retenir l'image de l'expérience de diffraction : plus l'on essaie de réduire la largeur de la fente ( $\sim \Delta y$ ) pour connaître la position  $y$  des particules lorsqu'elles passent la fente, plus  $\Delta p_y$  est important ce qui se traduit un peu plus loin sur l'écran par une figure de diffraction plus étendue.

### 1.1.6. Phénomènes ondulatoires :

le caractère ondulatoire de la fonction d'onde a des manifestations spectaculaires, directement analogues à ce que vous connaissez dans des domaines plus "classiques" de la physique. Les premières se produisent lorsque l'onde est perturbée par des obstacles dont la dimension est comparable à la longueur d'onde  $\lambda = 2\pi/k$  associée à la particule, qui elle-même dépend de son énergie et de sa masse pour une propagation libre. On a alors de la diffraction ou des interférences comme dans l'expérience des fentes d'Young.

Un autre point qui a son analogue en physique des ondes est l'effet tunnel. Une onde peut devenir évanescence dans un milieu lorsque, formellement, son vecteur d'onde devient un nombre imaginaire. Il n'y a alors plus propagation dans le milieu mais décroissance exponentielle de l'amplitude de l'onde. Si le milieu a une épaisseur réduite par rapport à la longueur d'atténuation, l'onde peut alors se propager de nouveau en sortant du milieu.

### 1.1.7. Équation de Schrödinger stationnaire :

Un cas particulier très important en pratique est celui où le potentiel extérieur  $V(x, t) = V(x)$  ne dépend pas du temps. Comme pour un système classique, l'énergie est conservée et l'on peut rechercher les solutions qui correspondent à une énergie  $E$  donnée. Concrètement, et comme vous avez pu le voir dans l'étude d'ondes stationnaires dans d'autres domaines de la physique, on voit qu'un facteur  $e^{-i\omega t}$  dans la fonction d'onde permet d'éliminer la dérivée temporelle dans l'équation au profit d'une multiplication par  $-i\omega$ . Ainsi, recherchons une solution de la forme  $\psi(x, t) = \Psi(x)e^{-i\omega t}$  et utilisons la relation  $E = \hbar\omega$ . On obtient *l'équation de Schrödinger stationnaire* qui gouverne la fonction  $\Psi(x)$  qui, sous sa forme usuelle (on verra pourquoi très bientôt), s'écrit

$$\boxed{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x)\right)\Psi(x) = E\Psi(x)}. \quad (1.18)$$

Résoudre cette équation permet de trouver les solutions générales du problème initial. L'équation ci-dessus, présente de façon générique deux types de solutions, appelées *états stationnaires* : des solutions

dénomées *états-liés* et caractérisées par un *spectre discret* en énergie (*quantification de l'énergie*) dont on note souvent l'indice  $n$  (entier). Leur fonction d'onde est telle qu'elle décroît rapidement à l'infini (elles sont essentiellement localisées dans l'espace réel) et donc normalisable. Vous en avez vu des exemples dans l'étude des puits. L'autre type de solution est celui d'*états de diffusion*, qui ont une valeur non-nulle même très loin de la zone d'influence du potentiel  $V(x)$ . Le *spectre en énergie est alors continu* et l'on peut indiquer ces états par leur impulsion  $p$  ou bien, de manière équivalente, leur vecteur d'onde  $k$ . C'est le cas de la particule libre étudié ci-avant ou de certains états utilisés dans l'étude des barrières de potentiel. Ces états ne sont pas normalisables mais on peut toujours construire des paquets d'ondes de ces états qui, eux, seront bien normalisables (comme dans la discussion de la particule libre). Cette terminologie provient des *expériences de diffusion* où l'on envoie un faisceau de particules sur une cible (près de laquelle agit le potentiel) et l'on regarde à grande distance où sont envoyées les particules. Loin de la cible, les fonctions d'onde ressemblent à des ondes libres car le potentiel est quasi nul.

La solution générale de l'équation de Schrödinger s'écrit donc formellement, en introduisant les couples  $\{E_n, \Psi_n(x)\}$  pour les états-liés et  $\{E_k, \Psi_k(x)\}$  pour les états de diffusion,

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \Psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} + \int dk c(k) \Psi_k(x) e^{-iE_k t/\hbar}, \quad (1.19)$$

où les coefficients complexes  $c_n$  et la fonction complexe  $c(k)$  sont donnés par les conditions initiales. Dans l'exemple du mouvement libre discuté au-dessus, on avait  $\Psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}$ ,  $E_k = \hbar\omega(k)$  et  $c(k) = \bar{\psi}(k)$ . Ainsi, il est fondamental de trouver les solutions de (1.18) et c'est l'objet de la plupart des applications. En particulier, les états-liés sont des états normalisés bien physiques, tels qu'ils puissent représenter le véritable état du système. Les spectres en énergie sont des quantités directement observables, par exemple dans les expériences d'émission et d'absorption de rayonnement électromagnétique. La notion d'états stationnaires et de la quantification de leur énergie (pulsation) n'est pas propre à la mécanique quantique : vous avez sûrement déjà rencontré les modes propres d'une corde vibrante (corde de Melde) ou du rayonnement électromagnétique confiné dans une cavité.

À titre d'exemple, rappelons les résultats sur le puits infini, i.e. lorsque le potentiel devient infini en dehors d'une région de longueur  $L$  où il prend une valeur constante prise à zéro. Il n'y a pas d'états de diffusion mais une infinité d'états liés indicés par l'entier  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Les fonctions d'onde et énergies sont données par

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \text{ et } E_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\hbar\right)^2 \quad (1.20)$$

qui font apparaître un pseudo vecteur d'onde  $k_n = n\pi/L$ .

*Discussion qualitative de la radioactivité, modèle de Gamow?* Exercices : écrire l'équation de Schrödinger pour  $\psi(p, t)$ . Mesure d'impulsion par temps de vol. Ordre de grandeurs. Inégalité de Heisenberg temporelle et analogie avec le traitement du signal.

## 1.2. Un degré de liberté purement quantique : le spin 1/2 de l'électron

On introduit dans cette section une notion très importante, le spin 1/2, car elle constitue une des propriétés fondamentales des particules au même titre que la charge et la masse. Il joue un rôle crucial dans la physique de l'atome et donc de la chimie et se trouve être à l'origine de la plupart des propriétés magnétiques de la matière. Le spin 1/2 est un *moment cinétique intrinsèque* de la particule, à différencier du moment cinétique associé à un mouvement de rotation. Afin de différencier ces deux types de moments cinétiques, on note habituellement  $\vec{S}$  le *spin* et  $\vec{L}$  le *moment cinétique orbital*. On note  $\vec{J}$  un moment cinétique "en général", c'est-à-dire qu'il inclue les deux cas précités. On revient

naturellement à un espace à 3 dimensions pour décrire les mouvements de rotation qui nous intéressent ci-dessous.

### 1.2.1. Moment magnétique et moment cinétique :

Commençons par des rappels de physique classique. Une charge en mouvement crée un courant qui est à l'origine d'un champ magnétique. Afin de faire le lien entre le courant et le champ, on introduit la notion de *moment magnétique*  $\vec{\mu}$  qui est un vecteur, un peu analogue au dipôle électrique. Le moment magnétique le plus simple est constitué par une boucle de courant circulaire. Au niveau microscopique, un mouvement orbital d'un électron créera donc un moment magnétique  $\vec{\mu} = \frac{1}{2}\vec{r} \wedge (q\vec{v})$  directement relié à son moment cinétique orbital  $\vec{L} = \vec{r} \wedge (m_e\vec{v})$ ,  $m_e$  désignant la masse de l'électron et  $q < 0$  sa charge. On a donc naturellement au niveau classique la relation

$$\boxed{\vec{\mu} = \gamma\vec{L} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{q}{2m_e} \quad \text{le rapport gyromagnétique}} \quad (1.21)$$

Outre que ce moment microscopique peut constituer une source de champ magnétique (très petit à lui tout seul mais macroscopique si on en met beaucoup ensemble), ce moment va être sensible à la présence d'un champ magnétique externe  $\vec{B}$  constant dans le temps mais potentiellement inhomogène spatialement. Le moment aura tendance à s'aligner (ou s'anti-aligner selon le signe de  $\gamma$ ) selon  $\vec{B}$ . Cela se traduit par l'existence d'une énergie potentielle

$$\boxed{E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}} \quad (1.22)$$

communément appelée énergie Zeeman et dont dérive la force  $\vec{F} = \vec{\nabla}(\vec{\mu} \cdot \vec{B})$ . Par ailleurs, un couple  $\vec{M} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}$  s'exerce sur le moment magnétique, ce qui va entraîner un mouvement de précession dite de Larmor que nous allons maintenant voir.

### 1.2.2. Précession de Larmor (approche classique) :

Écrivons le théorème du moment cinétique pour le moment cinétique  $\vec{L}$  qui, rappelons-le, est un vecteur perpendiculaire au plan de la trajectoire où orbite l'électron :

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{M} = \vec{\mu} \wedge \vec{B} = \gamma\vec{L} \wedge \vec{B} \quad (1.23)$$

Deux quantités sont conservées lors de ce mouvement, ce qui est essentiel pour la suite. On voit que, d'une part  $\vec{L} \cdot \frac{d\vec{L}}{dt} = 0$  et, d'autre part  $\vec{B} \cdot \frac{d\vec{L}}{dt} = 0$ , ce qui entraîne

$$\boxed{\vec{L}^2 = \text{const.}} \quad \text{et} \quad \boxed{\vec{B} \cdot \vec{L} = \text{const.}} \quad \text{soit} \quad \boxed{L_z = \text{const.}} \quad (1.24)$$

en prenant le champ magnétique selon l'axe  $z$ . Pour les composantes  $L_x$  et  $L_y$  perpendiculaires au champ, on montre sans difficulté qu'elles effectuent un mouvement de rotation circulaire à la pulsation  $\omega_L = |\gamma|B$  appelée *pulsation de Larmor*. Au total, le moment  $\vec{\mu}$  précesse autour du champ magnétique  $\vec{B}$ .

### 1.2.3. Résultats quantiques sur le moment cinétique orbital :

Anticipons maintenant les résultats de l'étude quantique du moment cinétique orbital  $\vec{L}$  pour comprendre pourquoi certains résultats expérimentaux ont beaucoup troublé la communauté des physiciens au début du siècle dernier et pourquoi il a fallu introduire un moment cinétique intrinsèque  $\vec{S}$ , dont l'origine profonde fut comprise ultérieurement. En regard des résultats classiques ci-dessus,

l'étude quantique montre que, à l'instar de la quantification de l'énergie, la projection  $L_z$  et le module au carré  $\vec{L}^2$  sont tous deux quantifiés selon

$$\boxed{\vec{L}^2 = \hbar^2 \ell(\ell + 1)} \quad \text{et} \quad \boxed{L_z = \hbar m \quad \text{avec} \quad m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell}, \quad (1.25)$$

et  $\ell = 0, 1, 2, \dots$  est un entier. Pour chaque entier  $\ell$ , on a donc  $2\ell + 1$  valeurs possibles pour  $m$ , c'est-à-dire un nombre *impair* et tel que  $m = 0$  est une valeur possible. On vérifiera que  $\hbar$  a bien la dimension d'un moment cinétique.

#### 1.2.4. Effet Zeeman anomal :

Confrontons maintenant cela aux résultats expérimentaux. Les premières difficultés sont apparues dès la fin du 19<sup>e</sup> siècle dans l'étude des raies d'émission de certains atomes soumis à un champ magnétique statique et homogène. Comme on ne connaît pas l'origine du moment cinétique observé, on le notera  $\vec{J}$  et  $(j, m)$  le couple de nombres quantiques correspondant, à la place du  $(\ell, m)$  de l'équation (1.25). Compte-tenu que les niveaux électroniques doivent bouger avec le champ selon  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \hbar B m$ , une raie doit se séparer en  $2j + 1$  raies autour de sa position initiale, formant un multiplet. Deux problèmes se posent dans les observations : tout d'abord on observe des multiplets avec un nombre *pair* de raie, ne pouvant être décrit par un moment cinétique orbital uniquement. Cela suggère que  $j$  puisse être *demi-entier*. Deuxièmement, la dépendance en champ de l'écart entre les raies est bien linéaire mais le coefficient n'est pas le bon, il manque en gros un facteur deux.

#### 1.2.5. L'expérience de Stern et Gerlach

Une expérience va être décisive dans la mise en évidence du spin de l'électron, c'est l'expérience de Stern & Gerlach. Le but est de mesurer le moment magnétique  $\mu$  porté par un atome. L'idée consiste à utiliser le fait que la présence d'un *gradient de champ magnétique* dévie la trajectoire d'un atome car il subira la force exercée par le gradient de champ sur son moment magnétique. Par construction, le gradient de champ se trouve être parallèle au champ, tous deux orientés selon  $z$ . La déviation en sortie de l'appareil est alors proportionnelle au gradient de champ et à la valeur de  $\mu$ . En raison de la quantification du moment cinétique, on s'attend à avoir des multiplets de taches sur l'écran. L'expérience menée sur des atomes d'argent montre bien que, contrairement à un  $\vec{\mu}$  classique, il y a bien quantification, c'est-à-dire des taches clairement séparées sur l'écran ; mais, de plus, ces taches sont au nombre de deux correspondant à  $j = 1/2$  et ne peuvent donc pas être expliquées par un moment cinétique orbital. Rappelons la configuration électronique de l'atome d'argent :  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$ . Elle ne comporte donc qu'un électron de valence. Les moments magnétiques des électrons de cœur se compensent, l'expérience sonde en fait directement le moment cinétique de l'électron de valence. Ce saut dans l'interprétation n'est pas évident mais on voit que l'expérience démontre qu'un électron possède un moment cinétique intrinsèque  $\vec{S}$  dont la projection selon le champ magnétique ne peut prendre que deux valeurs associées à un demi-entier  $S_z = \pm \hbar/2$ .

#### 1.2.6. Le spin 1/2 : une propriété intrinsèque des particules :

Les physiciens à l'époque ont imaginé que l'électron était comme une toupie chargée, portant donc un moment magnétique mais cette image est fautive. L'électron est bien ponctuel et ne tourne pas sur lui-même comme une toupie, il faut considérer qu'il a un degré de liberté interne, ou intrinsèque, appelé *spin 1/2*, et qui se comporte comme un moment cinétique avec  $s = 1/2$  pour la norme du spin et  $m = \pm 1/2$ . L'origine physique de ce degré de liberté interne est à trouver dans la description relativiste et quantique de l'électron, ce qui dépasse largement le cadre de ce cours mais est quelque chose de bien compris par les physiciens. Pour la suite, on retient donc qu'il existe des degrés de liberté qui n'ont pas d'équivalent classique. Il va falloir décrire ces degrés de liberté et leur dynamique sans

pouvoir utiliser la référence à la physique classique comme on l'a fait jusqu'ici. On ne trouvera pas de limite classique au spin 1/2.

Enfin, concernant le problème de l'écart entre raies, il se trouve qu'un facteur numérique  $g$  appelé *facteur de Landé* et qui est très proche de 2 apparaît dans la relation moment magnétique moment cinétique

$$\vec{\mu} = \frac{gq}{2m_e} \vec{S} \quad (1.26)$$

Il y a donc deux valeurs possibles pour la projection du moment magnétique selon le champ :  $\pm\mu_B$  avec

$$\boxed{\mu_B = \frac{gq\hbar}{2m_e}} \quad (1.27)$$

le *magnéton de Bohr*. Ces deux états du degré de liberté interne sont souvent désignés par + et -, ou de façon encore plus explicite par  $\uparrow$  et  $\downarrow$ .

### 1.2.7. Fonction d'onde avec spin 1/2 :

Nous avons donc à décrire des états sans pouvoir partir d'une description classique. Il nous faut respecter le principe de superposition et partir des résultats expérimentaux pour construire une telle description. Utilisons l'expérience de Stern & Gerlach. Elle nous dit que deux taches se forment, correspondant à chacun des états  $\uparrow$  et  $\downarrow$ . Chaque tache représente une certaine probabilité d'avoir  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ . On peut donc dire qu'il faut maintenant deux fonctions d'onde pour décrire l'expérience,  $\psi_{\uparrow}(\vec{r})$  et  $\psi_{\downarrow}(\vec{r})$  telles que  $|\psi_{\uparrow}(\vec{r})|^2$  (resp.  $|\psi_{\downarrow}(\vec{r})|^2$ ) soit la probabilité de trouver l'atome en  $\vec{r}$  et dans l'état  $\uparrow$  (resp.  $\downarrow$ ). L'atome doit donc être décrit par le couple de fonctions, ce qui peut se mettre sous la forme d'un vecteur (qu'on appelle *spin* également mais cela n'a pas d'importance pour nous)

$$\vec{\psi}_{\text{écran}}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \psi_{\downarrow}(\vec{r}) \\ \psi_{\uparrow}(\vec{r}) \end{pmatrix}. \quad (1.28)$$

Sur l'écran, les fonctions  $\psi_{\uparrow}(\vec{r})$  et  $\psi_{\downarrow}(\vec{r})$  sont deux fonctions bien différentes car centrées chacune sur des points différents de l'espace. C'était en effet le but du protocole expérimental que de les séparer. Cependant, dans le jet atomique sortant du four, tous les atomes ont à peu près la même position, indépendamment de leur état interne de spin. On doit donc avoir que les deux composantes du vecteur ont la même dépendance spatiale qu'on note  $\phi(\vec{r})$  et qui se factorise selon

$$\vec{\psi}_{\text{four}}(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) \begin{pmatrix} c_{\downarrow} \\ c_{\uparrow} \end{pmatrix}, \quad (1.29)$$

avec  $c_{\uparrow,\downarrow}$  deux nombres complexes tels  $|c_{\uparrow,\downarrow}|^2$  est la probabilité d'être dans l'état  $\uparrow,\downarrow$  (et donc  $|c_{\downarrow}|^2 + |c_{\uparrow}|^2 = 1$ ). Si l'on oublie la dépendance spatiale du système, son degré de liberté interne de spin est donc décrit par la donnée d'un vecteur à deux composantes complexes. C'est une superposition des deux états possibles, en accord avec le principe de superposition.

### 1.2.8. Équation d'évolution pour un système à deux niveaux :

On peut se demander quelle équation régit la dynamique du degré de liberté interne de spin, et plus généralement d'un système à deux états (ou deux niveaux). On ne peut en général se référer à la dynamique classique. Les composantes  $c_{\uparrow,\downarrow}(t)$  dépendent a priori du temps. En vertu du principe de superposition, les composantes à un temps ultérieur  $c_{\uparrow,\downarrow}(t')$  doivent rester une combinaison linéaire

des deux états possibles et le passage de  $t$  à  $t'$  doit donc être une opération linéaire, associée à une matrice  $2 \times 2$  à coefficients complexes que l'on note  $U(t', t)$ , selon

$$\begin{pmatrix} c_{\downarrow}(t') \\ c_{\uparrow}(t') \end{pmatrix} = U(t', t) \begin{pmatrix} c_{\downarrow}(t) \\ c_{\uparrow}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{11}(t', t) & u_{21}(t', t) \\ u_{12}(t', t) & u_{22}(t', t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\downarrow}(t) \\ c_{\uparrow}(t) \end{pmatrix}. \quad (1.30)$$

Il est clair que  $U(t, t) = \mathbf{1}$  est la matrice unité. Si l'on développe  $U(t+dt, t)$  au premier ordre en  $dt$ , on peut donc écrire  $U(t+dt, t) = \mathbf{1} + M(t)dt$  avec  $M(t)$  une matrice  $2 \times 2$  à coefficients complexes. Pour faire le lien avec l'équation de Schrödinger vue jusqu'ici, on peut toujours redéfinir  $M$  en sortant un préfacteur  $-i/\hbar$  de sorte que  $M(t) = (-i/\hbar)H(t)$  avec  $H(t)$  une matrice  $2 \times 2$  à coefficients complexes. Au final, on obtient

$$\begin{pmatrix} c_{\downarrow}(t+dt) \\ c_{\uparrow}(t+dt) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} c_{\downarrow}(t) \\ c_{\uparrow}(t) \end{pmatrix} = -\frac{i}{\hbar}H(t)dt \begin{pmatrix} c_{\downarrow}(t) \\ c_{\uparrow}(t) \end{pmatrix}, \quad (1.31)$$

qui donne l'équation différentielle gouvernant l'évolution des composantes

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} c_{\downarrow}(t) \\ c_{\uparrow}(t) \end{pmatrix} = H(t) \begin{pmatrix} c_{\downarrow}(t) \\ c_{\uparrow}(t) \end{pmatrix}. \quad (1.32)$$

Pour un système à deux états quelconque, il faudra trouver la matrice  $H(t)$  qui convient. On peut cependant montrer que  $H(t)$  doit être une matrice hermitienne, c'est-à-dire que

$$\boxed{H(t)^\dagger = H(t)}. \quad (1.33)$$

En effet, le vecteur décrivant l'état du système doit toujours rester normé, soit  $|c_{\downarrow}(t)|^2 + |c_{\uparrow}(t)|^2 = 1$  à tout temps  $t$ . En utilisant donc  $\frac{d}{dt}[|c_{\downarrow}(t)|^2 + |c_{\uparrow}(t)|^2] = 0$  et l'équation d'évolution, on a facilement la condition que la matrice  $H(t)$  doit être hermitienne. Cette matrice a la dimension d'une énergie et on l'appelle le *Hamiltonien*.

On se convainc sans difficulté que dans le cas de plus de deux états, l'équation d'évolution des composantes du *vecteur d'état*  $\vec{\psi}$  dont les composantes sont les amplitudes de probabilités associées à des résultats expérimentaux suivra une équation du type Schrödinger avec

$$\boxed{i\hbar \frac{d\vec{\psi}(t)}{dt} = H(t)\vec{\psi}(t)}. \quad (1.34)$$

La difficulté est de trouver le bon hamiltonien  $H(t)$  pour décrire votre système. Il nous reste maintenant à faire le lien avec l'équation de Schrödinger (1.2) qu'on a vue au début du cours puis utiliser un formalisme qui permette d'écrire toutes les versions possibles et qui doit aussi simplifier les manipulations des quantités à calculer.

### 1.3. De l'algèbre linéaire à l'espace de Hilbert

Le but de ce court paragraphe est de faire remarquer qu'une fonction  $\psi(x)$  peut être vue comme la généralisation d'un vecteur et que la généralisation des matrices, qui sont des représentations d'opérateurs linéaires agissant sur les vecteurs, sont des opérateurs linéaires agissant sur les fonctions. On réinterprète alors l'équation (1.2) comme une équation matricielle généralisée.



### 1.3.1. Vecteurs et opérateurs linéaires

On peut partir d'une version discrétisée d'une fonction  $\psi(x)$  sur les points  $x_i$  et mettre les valeurs qu'elle prend sous forme d'un vecteur colonne noté  $\vec{\psi}$

$$\vec{\psi} = \begin{pmatrix} \vdots \\ \psi(x_{i-1}) \\ \psi(x_i) \\ \psi(x_{i+1}) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (1.35)$$

Si l'on suppose les  $x_i$  séparés d'une distance  $a$ , on voit que la version discrétisée de l'opération "prendre la dérivée à gauche"  $D_g$  peut se mettre sous la forme d'un produit d'une matrice sur un vecteur :

$$\vec{\psi}' = D_g[\vec{\psi}] = \begin{pmatrix} \vdots \\ (\psi(x_{i-1}) - \psi(x_{i-2}))/a \\ (\psi(x_i) - \psi(x_{i-1}))/a \\ (\psi(x_{i+1}) - \psi(x_i))/a \\ \vdots \end{pmatrix} = \frac{1}{a} \begin{pmatrix} \ddots & & & & \\ \ddots & 1 & & & \\ & -1 & 1 & & \\ & & -1 & 1 & \\ & & & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ \psi(x_{i-1}) \\ \psi(x_i) \\ \psi(x_{i+1}) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (1.36)$$

Si l'on fait tendre  $a$  vers 0, on retrouve la limite continue. On alors un vecteur avec un nombre infini de composantes et certaines subtilités qui apparaissent à la limite continue, comme le fait qu'il n'existe pas forcément de dérivée. Mais, on voit déjà qu'il y a un lien entre fonctions et vecteurs.

Sans nécessairement passer par la version discrétisée, on peut définir un opérateur (ou application) linéaire  $\hat{A}$  sur les fonctions par la propriété

$$\hat{A}[\alpha f + \beta g] = \alpha \hat{A}[f] + \beta \hat{A}[g], \quad (1.37)$$

où  $f, g$  sont des fonctions et  $\alpha, \beta$  des coefficients complexes. Vous remarquerez que, désormais, on met un chapeau sur l'opérateur pour bien le distinguer des autres objets comme un simple nombre complexe ou un vecteur. On essaiera de s'y tenir dans la suite du cours bien qu'il soit tentant, avec le temps, de l'omettre. En revanche, on se débarrassera assez vite des crochets  $[]$  ou parenthèses pour dire qu'on applique l'opérateur à la fonction, pour simplement noter ça comme un produit, par analogie avec les matrices où le fait d'appliquer l'opérateur revient à multiplier le vecteur par la matrice qui représente l'opérateur. Ainsi, on notera  $\hat{A}[\psi] \equiv \hat{A}\psi$ . Dès à présent, on peut noter que, ayant sous la main un opérateur linéaire  $\hat{A}$ , on peut définir une fonction de cet opérateur  $f(\hat{A})$ , qui est aussi un opérateur linéaire mis on ne lui met pas de chapeau car il y en a déjà un dans l'argument. Par exemple,  $e^{\hat{A}} = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n!} \hat{A}^n$ .

Vous connaissez déjà de nombreux exemples d'opérateurs linéaires agissant sur les fonctions :

- multiplication par la variable :  $\hat{x}\psi(x) = x\psi(x)$  et plus généralement  $V(\hat{x})\psi(x) = V(x)\psi(x)$ .
- dérivation :  $\hat{D}\psi(x) = \frac{\partial}{\partial x}\psi(x) = \psi'(x)$ , de même pour le laplacien, opérateur impulsion dans la représentation  $x$ ,  $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ , et pour l'énergie cinétique  $\frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$ .
- intégration (primitive) :  $\hat{I}\psi(x) = \int_{-\infty}^x \psi(y)dy$ .
- la transformée de Fourier.
- symétrie par rapport à l'origine (parité) :  $\hat{P}\psi(x) = \psi(-x)$ .

### 1.3.2. Produit scalaire, bases et changement de base

#### Produit scalaire pour les fonctions

Afin de continuer à décrire le lien possible entre fonctions et vecteurs, regardons la généralisation de la notion de produit scalaire aux fonctions. Une façon assez naturelle de le définir et de partir de la version discrète que vous connaissez bien pour les vecteurs (complexes, attention à la conjugaison) :

$$\vec{u} \cdot \vec{v} = \sum_i u_i^* v_i = (\vec{v} \cdot \vec{u})^* \quad (1.38)$$

où les  $u_i, v_i$  sont les composantes des vecteurs dans une base donnée. Le résultat est un nombre dont la valeur est indépendante de la base. Si on prend le produit scalaire d'un vecteur par un vecteur qui appartient à une base (qu'on supposera orthonormale à partir de maintenant), cela donne la composante du vecteur selon ce vecteur de base. On a donc la décomposition

$$\vec{u} = \sum_n (\vec{v}_n \cdot \vec{u}) \vec{v}_n \quad \text{avec } \{\vec{v}_n\} \text{ une base.} \quad (1.39)$$

Pour deux fonctions  $\psi$  et  $\varphi$ , le produit scalaire est défini en passant de la somme à une intégrale selon

$$\boxed{\psi \cdot \varphi = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^*(x) \varphi(x)} \quad (1.40)$$

La norme est alors définie comme d'habitude par  $\|\psi\| = \sqrt{\psi \cdot \psi}$ . La notion d'orthogonalité lorsque  $\psi \cdot \varphi = 0$  subsiste.

**Espace de Hilbert :** il s'agit d'un espace vectoriel de fonctions (dans ce cas il est de dimension infinie) ou de vecteurs usuels (dans ce cas il a la même dimension que les vecteurs) muni du produit scalaire ci-dessus.

Il existe des bases de fonctions dans l'espace de Hilbert (pour la dimension finie vous connaissez déjà). On distinguera deux cas suivant la nature de l'indice permettant de parcourir les éléments de la base :

**Bases discrètes de fonctions :** on note  $\{b_n(x)\}$  une base orthonormée,  $n$  un indice entier (discret), c'est-à-dire que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx b_n^*(x) b_{n'}(x) = \delta_{nn'} \quad (1.41)$$

et on a alors la décomposition

$$\boxed{\psi(x) = \sum_n c_n b_n(x) \quad \text{avec} \quad c_n = \int_{-\infty}^{+\infty} dx b_n^*(x) \psi(x)} \quad (1.42)$$

Exemple : les états propres du puits infini ou harmonique, transformée de Fourier discrète.

**Bases continues de fonctions :** on note  $\{b_\alpha(x)\}$  une base orthonormée,  $\alpha$  un indice réel (continu), c'est-à-dire que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx b_\alpha^*(x) b_{\alpha'}(x) = \delta(\alpha - \alpha') \quad (1.43)$$

et on a alors la décomposition

$$\psi(x) = \int d\alpha c(\alpha) b_\alpha(x) \quad \text{avec} \quad c(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx b_\alpha^*(x) \psi(x) \quad (1.44)$$

Exemple : transformée de Fourier ou fonctions delta.

### 1.3.3. Lien entre opérateur linéaire et observables (grandeur physique)

Un appareil de mesure nous fournit un certain nombre de résultats possibles : de deux pour un appareil de Stern & Gerlach, à une “infinité” pour des détecteurs de position. Les fonctions d’onde décrivent les amplitudes de probabilité d’avoir des résultats.

On introduit la notion d’observable en mécanique quantique sous forme d’un postulat, mais on va comprendre assez vite pourquoi il en est ainsi (pourquoi c’est raisonnable comme définition), en regardant ses conséquences.

**Notion d’observable :** à une grandeur physique  $A$ , par exemple  $x, p, \vec{L}, S_z, \dots$ , on peut associer un opérateur linéaire *hermitique*  $\hat{A}$  qui agit sur la fonction d’onde et tel que la valeur moyenne de  $A$  est donnée par

$$A(t) = \langle \hat{A} \rangle(t) = \int dx \psi^*(x, t) \left[ \hat{A} \psi(x, t) \right] \quad (1.45)$$

ou par

$$A(t) = \langle \hat{A} \rangle(t) = \vec{\psi}^\dagger(t) \hat{A} \vec{\psi}(t) = \begin{pmatrix} c_\downarrow^*(t) & c_\uparrow^*(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{12}^* & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_\downarrow(t) \\ c_\uparrow(t) \end{pmatrix} \quad (1.46)$$

dans chacune des versions possibles pour la fonction d’onde.

**Principe de correspondance :** s’il existe une observable ayant un analogue classique  $A(x, p)$ , l’opérateur quantique correspondant sera simplement  $A(\hat{x}, \hat{p})$ . Il faut préciser qu’il faut alors parfois symétriser l’écriture de  $\hat{A}$  pour l’opérateur former soit bien hermitique. Par exemple, on peut vérifier que l’opérateur  $\hat{A} = \hat{p}\hat{x}$  n’est pas hermitique tandis que sa version symétrisée  $\hat{A} = (\hat{p}\hat{x} + \hat{x}\hat{p})/2$  l’est.

**Non commutation des observables :** il faut prendre garde que, comme pour le produit de matrices que vous connaissez, deux observables ne commutent en général pas :  $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ . On appelle *commutateur* l’opérateur

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (1.47)$$

Ce commutateur a des conséquences et une signification physique importante, comme on le verra. Vous avez déjà vu que  $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \mathbf{1}$ .

**Résultats possibles d’une mesure :** afin de discuter des résultats possibles, il faut introduire la notion d’état propre de  $\hat{A}$  et de valeur propre. Un état propre  $\psi_\alpha$  associé à la valeur propre  $a_\alpha$  est tel que  $\psi_\alpha \neq 0$  et

$$\hat{A}\psi_\alpha = a_\alpha \psi_\alpha. \quad (1.48)$$

Comme l’observable  $\hat{A}$  est hermitique, elle est diagonalisable (admis) et ses états propres forment une base orthonormée de l’espace de Hilbert avec des valeurs propres  $a_\alpha$  toutes réelles.

Il est clair que les mesures dans un état propre sont telles que

$$\langle \hat{A} \rangle_\alpha = a_\alpha \quad \text{et} \quad \Delta \hat{A} = 0 \quad (1.49)$$

**Probabilité des résultats d'une mesure :** on suppose pour simplifier que les  $a_\alpha$  sont toutes différentes, alors la probabilité  $p_\alpha$  de mesurer  $a_\alpha$  dans un état  $\psi$  est donnée par

$$p_\alpha = |\psi_\alpha \cdot \psi|^2 \quad (1.50)$$

ce qui est naturel si on prend la décomposition de  $\psi$  sur les états propres de  $\hat{A}$  :  $\psi = \sum_\alpha (\psi_\alpha \cdot \psi) \psi_\alpha$ . La valeur moyenne sur l'état  $\psi$  s'écrit alors naturellement

$$\langle \hat{A} \rangle_\psi = \sum_\alpha a_\alpha p_\alpha. \quad (1.51)$$

**Interprétation géométrique de la mesure :** faite sur un dessin.

**Bilan :**

- on voit qu'on va devoir faire de l'algèbre linéaire : manipuler des vecteurs, calculer des produits scalaires, appliquer des opérateurs sur des vecteurs, etc...
- à la fin, il faut que la description théorique nous fournissent des nombres (réels) que l'on pourra comparer aux résultats expérimentaux.

Il nous faut donc une notation efficace qui, à partir de vecteurs et d'opérateurs, nous permette d'extraire facilement et de manière fiable des produits scalaires et valeurs moyennes. C'est le but des notations de Dirac. Rien de conceptuellement nouveau n'est introduit, mais les règles de calculs permettent une très grande efficacité ainsi qu'une grande clarté dans l'écriture des formules. Comme la suite du cours utilisera in extenso ces notations, il est indispensable d'apprendre ce langage dont vous apprécierait la beauté par son utilisation.

### 1.3.4. Les notations de Dirac

Le but de ces notations est d'englober les différents cas (vecteurs ou fonctions) dans le même formalisme et de faciliter les manipulations algébriques. Ce formalisme est très puissant, notamment pour le calcul de valeur moyenne, c'est-à-dire des nombres qui nous intéressent car ils peuvent être comparés aux résultats expérimentaux.

## 1.4. Après une mesure : la réduction du paquet d'onde

### 1.4.1. La réduction du paquet d'onde

On a étudié jusqu'à présent le cas d'un système préparé selon certaines conditions initiales, qui correspondent en fait à la donnée de la fonction d'onde au temps  $t = 0$ , et évoluant par la suite sous l'action de l'équation de Schrödinger jusqu'à arriver à l'appareil de mesure. On peut se demander ce qu'il se passe après la mesure, si l'on laisse de nouveau le système évoluer après la mesure. Pour répondre à cette question, il faut savoir comment le processus de mesure agit sur la fonction d'onde, donnant en sortie de l'appareil de nouvelles conditions initiales.

Le *principe de réduction du paquet d'onde* est de considérer que, ayant mesuré la valeur propre  $a$ , la fonction d'onde en sortie de l'appareil est celle de l'état propre  $|a\rangle$  correspondant à cette valeur propre. Il y a plusieurs manières de comprendre cela intuitivement : si l'on devait refaire une mesure juste après (un temps infiniment proche de la précédente mesure), on doit retrouver le même résultat avec certitude si bien qu'il faut que l'état soit l'état propre du résultat précédent d'après ce que l'on a vu ci-dessus. Il faut comprendre que le fait de mesurer une quantité sur la particule affecte notre connaissance sur son état et donc la fonction d'onde du système. Cette transformation non-unitaire et instantanée pourrait apparaître comme une discontinuité dans l'évolution du mouvement de la

particule, mais ce qui est affecté est en réalité notre connaissance de ce mouvement. Et, cette dernière peut être modifiée brutalement par l'acquisition d'une information. Du point de vue probabiliste, il est naturel qu'acquérir de l'information modifie les probabilités de résultats (probabilités conditionnelles, "sachant que") en réduisant le domaine des possibilités.

Une véritable modélisation du processus de mesure en mécanique quantique, pourtant indispensable en pratique, est très au-delà du niveau de ce cours et l'on prendra ce résultat comme un postulat ou un fait expérimental. Il faut seulement essayer de se convaincre que cela semble raisonnable et cohérent.

Afin de se mettre en situation concrète, prenons l'exemple typique de l'influence d'une mesure intermédiaire sur les résultats finaux qu'est celui des fentes d'Young. Imaginons qu'on invente un dispositif permettant de savoir par quel trou la particule passe, sans la détruire<sup>2</sup>, puis de la laisser se propager librement jusqu'à l'écran. Nous savons que, le dispositif étant éteint, des franges d'interférences naissent au fur et à mesure de l'arrivée des particules. Si nous mettons en route le dispositif de mesure, le fait de savoir par quel trou est passée la particule fait que la fonction d'onde à la sortie des fentes n'est plus la superposition des deux chemins possibles (fonction d'onde qui donne des interférences), mais seulement la fonction d'onde correspondant au chemin en accord avec la mesure, et ce, d'après le principe de réduction du paquet d'onde. Cette mesure ayant détruit la superposition, les franges d'interférences disparaissent sur l'écran !

#### 1.4.2. Utilisation pour la préparation d'un état

On voit également que la mesure d'un état permet de préparer le système dans un état donné. Si on se débrouille pour ne laisser passer l'état qui correspond à un résultat que l'on souhaite, alors on sait qu'on prépare systématiquement le système dans l'état choisi. Un exemple immédiat est celui donné par l'appareil de Stern & Gerlach où l'on arrête un des faisceaux pour n'utiliser que l'autre : on est alors certain d'utiliser un faisceau polarisé comme on le souhaite. Il en est de même pour les photons sortant d'un polariseur. Une fente spatiale joue un peu le même rôle en tentant de localiser spatialement la fonction d'onde.

#### 1.4.3. L'étalement du paquet d'onde

Supposons que l'on prépare le système dans un état correspondant à une fonction d'onde  $\psi(x, t = 0)$  telle qu'elle soit très localisée spatialement. Par exemple, après passage par une fente. Alors, la résolution de l'équation de Schrödinger montre que l'écart quadratique sur une future mesure de position croît avec le temps. Pour un paquet d'onde gaussien, on a par exemple :

$$\Delta x^2(t) = \Delta x^2(0) + \gamma t^2 \tag{1.52}$$

avec  $\gamma$  une constante. Ce phénomène est lié à la relation d'incertitude d'Heisenberg et au fait qu'on a une relation de dispersion  $\omega \propto k^2$  pour les ondes planes composant le paquet d'onde. Ainsi, bien qu'on connaisse  $\Delta x^2$  précisément à un endroit, la dynamique intrinsèque de la fonction d'onde fait que  $\Delta x^2$  va être modifié au cours du temps, et généralement augmenter aux temps longs. C'est ce qu'on appelle *l'étalement du paquet d'onde*.

---

2. Ce qui est particulièrement difficile à faire car, en pratique, les méthodes de détection les plus courantes "détruisent" ou "absorbent" la particule, comme le fait l'écran. Mais bon, on arrive aujourd'hui à créer des dispositifs qui projettent le système dans l'état propre correspondant à la mesure tout en le laissant poursuivre sa route.

## Les postulats de la mécanique quantique

**Vecteur d'état :** La connaissance que l'on a de l'état du système à un instant  $t$  est entièrement contenue dans un *vecteur d'état* (objet abstrait), noté  $|\psi(t)\rangle$ , et dont on peut extraire les probabilités de résultats d'une mesure. On appelle *espace des états* l'espace vectoriel auquel appartient ce vecteur.

**Équation d'évolution :** L'évolution dans le temps du vecteur d'état est obtenue par la donnée de la condition initiale  $|\psi(0)\rangle$  puis par résolution de l'équation de Schrödinger :

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

avec  $\hat{H}$  l'*Hamiltonien* qui est associé à l'énergie du système. La version stationnaire de l'équation s'écrit selon l'usage sous la forme d'une équation aux valeurs propres :

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

**Observable :** Toute grandeur physique  $A$  est représentée par un *opérateur hermitique*  $\hat{A}$  agissant sur l'espace des états. La décomposition spectrale de  $\hat{A}$  dans la base orthonormée de ses états propres  $\{|a\rangle\}$  associés aux valeurs propres  $a$  :

$$\hat{A} = \sum_a a|a\rangle\langle a| \quad (\text{sans dégénérescence}) \quad \text{ou} \quad \hat{A} = \sum_a a\hat{\Pi}_a \quad (\text{avec dégénérescences}).$$

$\hat{\Pi}_a = \sum_{r=1}^{n_a} |a, r\rangle\langle a, r|$  est le projecteur sur le sous-espace  $\{|a, r\rangle\}$  associé à  $a$  dégénérée  $n_a$  fois.

**Résultats possibles d'une mesure :** L'issue de la mesure de l'observable  $\hat{A}$  est *nécessairement* une valeur propre  $a$  de  $\hat{A}$ .

**Probabilité associée :** La probabilité  $p_a$  d'obtenir le résultat  $a$  lors d'une mesure de  $\hat{A}$  sur un vecteur  $|\psi\rangle$  est :

- $a$  non-dégénérée :  $p_a = |\langle\psi|a\rangle|^2$
- $a$  dégénérée  $n_a$  fois :  $p_a = \langle\psi|\hat{\Pi}_a|\psi\rangle = \sum_{r=1}^{n_a} |\langle\psi|a, r\rangle|^2$

**Réduction du paquet d'onde :** L'état dans lequel se trouve le système juste après la mesure est la projection de la fonction d'onde  $|\psi\rangle$  juste avant la mesure sur l'état propre (ou le sous-espace) correspondant au résultat obtenu  $a$ .

- $a$  non-dégénérée :  $|\psi'\rangle = |a\rangle$
- $a$  dégénérée :  $|\psi'\rangle = \hat{\Pi}_a|\psi\rangle / \|\hat{\Pi}_a|\psi\rangle\|.$

# Chapitre 2.

## Systèmes à deux niveaux

Il s'agit du système le plus simple que l'on puisse imaginer (du point de vue mathématique mais pas forcément intuitif du point de vue de la physique) puisqu'il n'y a que deux états (deux "niveaux") dans la base des états. Toute fonction d'onde est alors une superposition linéaire de ces deux états. Bien qu'apparemment simpliste, les systèmes à deux niveaux décrivent soit exactement la dynamique des degrés de liberté (spin-1/2 vu précédemment), soit permettent de comprendre des effets physiques pour des systèmes qui sont en première approximation décrits par un système à deux niveaux (résonance de la molécule d'ammoniac ou du benzène, stabilisation de la liaison chimique).

### 2.1. Description et mesure d'un état

On commence par donner la description générale de l'état d'un système à deux niveaux en reprenant l'exemple de l'expérience de Stern & Gerlach et en regardant ses variantes.

#### 2.1.1. Observable générale et matrices de Pauli

Pour qu'on puisse dire qu'un système soit un système à deux états, il faut qu'il y ait une base de deux états orthonormée sur laquelle décomposer n'importe quel état. Dans l'expérience de Stern & Gerlach, ces états sont les états propres  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$  associés à l'observable  $\hat{S}_z$  qui mesure la composante du spin selon  $z$ . Dans cette base, on a naturellement

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.1)$$

Soit maintenant une matrice hermitique quelconque, susceptible de représenter une observable pour ce système. On peut alors la décomposer sur les *matrices de Pauli*  $\hat{\sigma}_{x,y,z}$  et la matrice identité  $\hat{\mathbf{1}}$  selon ( $m, n, p, q$  des réels) :

$$\hat{M} = \begin{pmatrix} m & p - iq \\ p + iq & n \end{pmatrix} = \frac{m+n}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\hat{\mathbf{1}}} + p \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}_{\hat{\sigma}_x} + q \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}}_{\hat{\sigma}_y} + \frac{m-n}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}_{\hat{\sigma}_z}$$

**2.1.2. Mesure d'un spin-1/2 selon un axe quelconque**

**2.1.3. Représentation sur la sphère de Bloch**

**2.1.4. Exemples de mesures successives**

## **2.2. Aspects énergétique et dynamique : couplage et résonance**

**2.2.1. Couplage de deux oscillateurs en mécanique classique**

**2.2.2. Deux niveaux dégénérés : la molécule d'ammoniac  $\text{NH}_3$**

**2.2.3. Deux niveaux non-dégénérés : application d'un champ électrique sur  $\text{NH}_3$**



## **Chapitre 3.**

# **Commutation des observables et oscillateur harmonique**

### **3.1. Relation de commutation**

#### **3.1.1. La notion de commutateur**

#### **3.1.2. Exemple : le moment cinétique**

### **3.2. Relations d'incertitude de Heisenberg**

### **3.3. Théorème d'Ehrenfest**

#### **3.3.1. Équation d'évolution d'une valeur moyenne d'observable**

#### **3.3.2. Constantes du mouvement**

### **3.4. Observables qui commutent et caractérisation d'un état**

#### **3.4.1. Plusieurs degrés de libertés : le produit tensoriel**

#### **3.4.2. Base commune à deux observables**

#### **3.4.3. Ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC)**

### **3.5. Résolution algébrique de l'oscillateur harmonique**

#### **3.5.1. Opérateurs annihilation et création**

#### **3.5.2. Valeurs propres**

#### **3.5.3. Vecteurs propres**

#### **3.5.4. Exemples d'application**



## **Chapitre 4.**

### **Le moment cinétique orbital**

- 4.1. La quantification angulaire dans le plan**
- 4.2. Moment cinétique à trois dimension**
- 4.3. Énergies, nombres quantiques et orbitales**
- 4.4. Atome d'hydrogène et atomes hydrogénoïdes**



## **Chapitre 5.**

### **Particules identiques**

**5.1. Postulat de symétrisation et principe de Pauli**

**5.2. Conséquences importantes**



## **Annexe A.**

### **Quelques résultats utiles de mathématiques**