

Mécanique quantique I

Yaël Moussouni*

*Observatoire astronomique de Strasbourg, UMR 7550,
CNRS/Université de Strasbourg, 11 rue de l'Université, 67000 Strasbourg, France*

Révisé et augmenté par Loris Delafosse

*Laboratoire de Chimie Quantique de Strasbourg, UMR 7177 - Institute of Chemistry,
CNRS/University of Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France and
Quantum dynamics of nano-objects, Département d'Optique ultrarapide et Nanophotonique,
UMR 7504 - IPCMS, CNRS/University of Strasbourg,
23 rue du Loess, 67034 Strasbourg Cedex 2 BP 43, France*

Notes inspirées par le cours de mécanique quantique (L3S5) du Pr. Paul-Antoine Hervieux en 2022.

Licence: En soumettant ces notes de cours aux *Strasbourg Students Physical Letters*, les auteurs certifient qu'ils ont obtenu l'accord de l'enseignant, et acceptent eux-mêmes qu'elles soit distribuées sous la licence CC BY-SA 4.0 (Distribution libre - Attribution - Partage sous les mêmes conditions) sur le site des 2SPL (www.2spl.fr).

Avertissement: Ces notes n'ont pas été corrigées par l'enseignant et peuvent contenir des erreurs ou dévier du contenu du cours. L'enseignant ne peut être tenu pour responsable d'éventuelles erreurs ou inexactitudes contenues dans ces notes.

CONTENTS

Bibliographie	2
I. Introduction historique	2
A. Première phase de la mécanique quantique	2
B. Dualité onde-corpuscule	4
C. Élaboration de la théorie quantique	5
II. Équation de E. SCHRÖDINGER	6
A. Équation de E. SCHRÖDINGER pour une particule libre	6
B. Propagation d'un paquet d'ondes : vitesse de groupe	7
C. Règle de quantification	7
D. Règles de formation de l'équation de E. SCHRÖDINGER	8
E. Propriétés de l'équation de E. SCHRÖDINGER	8
F. Interprétation probabiliste des fonctions d'onde	9
G. Propriétés des fonctions d'onde	9
III. Formalisme de la mécanique quantique	12
A. Types d'opérateurs linéaires	12
1. Définition	12
2. Produit scalaire	13
3. Adjoint d'un opérateur	13
4. Opérateur hermitique	13
5. Opérateur unitaire	13
6. Fonction d'opérateur	14
7. Espace produit tensoriel	14
B. Vecteurs propres et valeurs propres	14
1. Opérateurs hermitiques	14
2. Fonction d'opérateur	15
3. Opérateurs qui commutent	15

* yael.moussouni@astro.unistra.fr

C. Matrice d'un opérateur	16
1. Définition	16
2. Propriétés	16
3. Changement de base	17
D. Espace de HILBERT	17
1. Définition	17
2. Base orthonormée	18
3. Vecteurs d'état et notation de DIRAC	18
4. Opérateurs	19
IV. Postulats fondamentaux	20
1. Postulat n° 1 (Etats quantiques)	20
2. Postulat n° 2 (Quantification)	20
3. Règle de symétrisation des opérateurs	20
4. Valeurs moyennes et mesures	20
5. Postulat n° 3 (Règle de Born)	21
6. Postulat n° 4 (Effondrement spontané)	21
7. Postulat n° 5 (Equation de SCHRÖDINGER)	21
8. Théorème d'EHRENFEST	21
9. Constante du mouvement	22
10. Théorème de HELLMANN-FEYNMAN	22
11. Relations d'EHRENFEST	22
V. Oscillateur harmonique	23
A. L'oscillateur harmonique en physique	23
B. Équation de SCHRÖDINGER des états stationnaires	23
C. Niveaux d'énergie	23
D. Fonction d'onde des états stationnaires	26
1. Représentation dans l'espace réel	26
2. Représentation dans l'espace réciproque	27
E. Valeurs moyennes, relation d'incertitude (W. HEISENBERG) et théorème du viriel	27
1. Valeurs moyennes dans les états stationnaires	27
2. Principe d'incertitude de W. HEISENBERG	28
3. Comparaison entre classique et quantique : principe de correspondance	28
4. Théorème du viriel	30
VI. Le moment cinétique	30
VII. Atome d'hydrogène	36

BIBLIOGRAPHIE

- A. Messiah, *Mécanique quantique*, Vol. I (Dunod, 2003).
- C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique*, Nouvelle ed., Vol. I (EDP Sciences, 2018).
- L. D. Landau, E. Lifchitz, *Cours de physique théorique*, 2nd ed., Vol. III : Mécanique quantique (Mir, Moscou, 1967).
- L. Delafosse, A construction of the quantum state space, *Stras. Stud. Phys. Lett.* **1**, 0202 (2025).

I. INTRODUCTION HISTORIQUE

A. Première phase de la mécanique quantique

Cette première phase se déroule entre 1900 et 1914.

Avant 1901, les lois de la physique (dite classique) étaient gouvernées par des équations différentielles **continues** (voir le cours de mécanique analytique), p. ex. :

— l'équation d'EULER-LAGRANGE :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) = 0$$

— les équations de W. R. HAMILTON :

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \quad \text{et} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$$

Il existe cependant des expériences qui ne sont pas compatibles avec ces équations continues et suggèrent un comportement discret, comme celles liées au corps noir. Les corps noirs sont objets idéaux qui absorbent la totalité des radiations lumineuses incidentes (coefficient d'absorption 1). En imposant sa température à l'aide d'un thermostat, un tel corps émet un rayonnement thermique, dont on mesure le spectre (intensité du rayonnement thermique en fonction de la longueur d'onde). On observe alors que ces distributions ne dépendent que de la température du corps. En particulier, quand la température T augmente, le maximum de longueur d'onde $\lambda_{\max}$ diminue. Expérimentalement, les radiations du soleil semblent correspondre à celles d'un corps noir à 6000 K. Ces expériences précèdent plusieurs tentatives d'explication théorique (on note dans la suite E l'énergie, E_λ la densité spectrale d'énergie en longueur d'onde, λ la longueur d'onde, ν la fréquence, ϕ le flux, σ la constante de W. WIEN et a une constante). G. KIRCHHOFF établit la loi universelle *i.e.* la dépendance unique à la température T . J. STEFAN et L. BOLTZMANN établissent la relation :

$$E(T) = \int_0^{+\infty} d\lambda E_\lambda(\lambda, T) = aT^4 \quad \Rightarrow \quad \phi = \sigma T^4$$

W. WIEN introduit la loi d'échelle :

$$E_\lambda(\lambda, T) = T^5 f(\lambda T)$$

qui permettra à O. LUMMER d'établir la relation $\lambda_{\max} T = \text{cste} = 2990 \mu\text{m} \cdot \text{K}^{-1}$.

La loi de W. WIEN ne marche que pour les petites longueurs d'ondes, et la loi de RAYLEIGH-JEANS ne fonctionne que pour les grandes longueurs d'ondes, ce qui pose problème. M. PLANCK introduit alors l'idée de **quantum d'énergie**. Il est alors un des premiers à modéliser la matière de façon microscopique, qu'il modélise par la tarte à la crème du physicien et de la physicienne : *l'oscillateur harmonique* (ici chargé), dont les échanges de rayonnements avec la matière sont discontinus : $E = \hbar\omega = h\nu$. Finalement, M. PLANCK établit la formule :

$$E_\lambda(\lambda, T) = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{ch}{k_B T \lambda}\right) - 1}$$

qui introduit trois constantes fondamentales (h , c et k_B). Il donne alors une estimation relativement précise de h et fournit au passage une estimation de k_B dont la valeur n'était pas encore connue. M. PLANCK démontre également que son hypothèse des quanta d'énergie est *suffisante* pour expliquer les phénomènes observés.

Note I.1 (d'un point de vue général). *Le corps noir est équivalent au mouvement brownien (mouvement aléatoire des particules de fluides observé par dépôt de particules) dans la mesure ou, par le biais de la **mécanique statistique**, on peut avoir accès aux mécanismes microscopiques.*

Note I.2 (le bruit primordial (CMB)). *Dans les années 60, deux ingénieurs détectent un excès de bruit, qui se trouve être d'origine cosmique. Ce rayonnement aujourd'hui précisément mesuré (p. ex. par le satellite COBE) qui correspond parfaitement à l'émission d'un corps noir de 2.73 K.*

En 1911 a lieu un congrès organisé par E. SOLVAY, où H. POINCARÉ est présent. Ce congrès sera pour lui le point de départ pour l'écriture de la démonstration de la *nécessité* des quanta d'énergie. Notre moustachu préféré A. EINSTEIN écrit un article sur l'effet photoélectrique, puis le mouvement brownien et développe finalement les deux théories de la relativité (restreinte puis générale). En 1923, A. H. COMPTON montre que l'impulsion associée au photon est aussi quantifiée, en utilisant la loi de conservation de la quantité de mouvement :

$$p = \frac{h\nu}{c} \quad \text{ou dit autrement} \quad \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$$

avec p la quantité de mouvement, et $\mathbf{k}$ le vecteur d'onde (relation de L. DE BROGLIE). Ces expériences montrent l'aspect corpusculaire de la lumière.

On observe que la lumière émise par des arcs électriques au sein de gaz induit la formation de spectres de raies. C'est N. BOHR qui permettra d'expliquer la formation de ces spectres à l'aide d'un modèle de l'atome. Dans celui-ci, l'atome est composé d'un noyau autour duquel tournent les électrons selon une orbite circulaire. N. BOHR postule la quantification de l'action :

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{l} = nh, \quad n \in \mathbf{N}$$

Cependant, avec ce modèle, l'électron se « casse la figure » en perdant de l'énergie (en émettant un rayonnement).

G. L. HERTZ et J. FRANCK vont réaliser une expérience de diffusion inélastique d'électrons lents sur une vapeur atomique. Cette expérience permet d'élever un électron d'un atome de mercure de l'état fondamental vers l'état excité avec une différence d'énergie $\Delta E = 4.9$ eV si l'énergie émise $E \geq 4.9$ eV, avant de revenir à l'état fondamental en émettant un rayonnement ultraviolet. Le spectre émis est composé de raies de longueurs d'onde précises, montrant ainsi l'existence de niveaux d'énergie discrets au sein des atomes.

B. Dualité onde-corpuscule

Il s'agit de la deuxième phase de la mécanique quantique, entre 1914 et 1924.

Il était une fois, I. NEWTON et C. HUYGENS tentent de mettre en place une théorie de la lumière. Deux écoles se forment : la théorie de l'émission (particules de lumière, #team NEWTON) et la théorie des ondes (#team HUYGENS). En 1666, Newton décompose la lumière à l'aide d'un prisme et montre qu'en isolant une couleur du spectre, elle ne peut pas être de nouveau décomposée (É. DU CHÂTELET est d'ailleurs la première à traduire les *principia mathematica*). En 1801, T. YOUNG réalise l'expérience des doubles fentes mettant en lumière (*pun intended*) la formation d'interférences, validant la théorie ondulatoire.

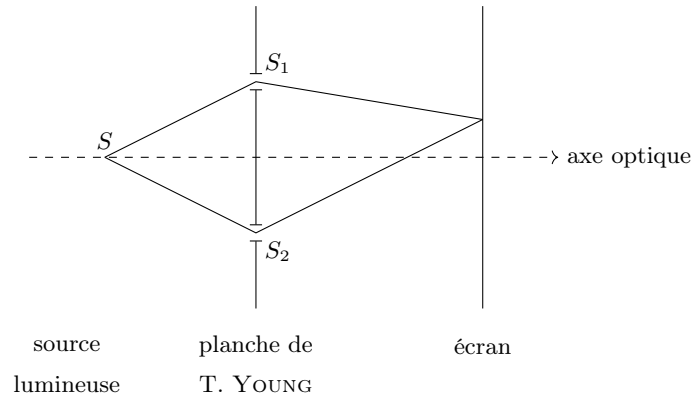


FIGURE 1 – Expérience des fentes de T. YOUNG.

L. DE BROGLIE va reprendre l'atome de N. BOHR et associer à l'électron une onde, en imposant que les orbites de ces électrons soient stationnaires. Il considère alors des ondes stationnaires telles qu'on ait la condition de stationnarité $2\pi r_n = n\lambda$ avec $\lambda = h/p$, d'où la quantification de l'action de N. BOHR :

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{l} = nh$$

Il démontre alors que le postulat de N. BOHR est équivalent à l'association d'une onde à l'électron avec $\lambda = h/p$ et en considérant des ondes stationnaires. On a une dualité onde-corpuscule avec $E = \hbar\omega$ et $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. En effet, E et $\mathbf{p}$ sont des grandeurs de la matière, tandis que ω et $\mathbf{k}$ sont des grandeurs ondulatoires. Cette théorie n'est alors pas encore démontrée expérimentalement.

En 1912, W. H. et W. L. BRAGG analysent la structure des cristaux à l'aide des rayons X à l'aide de la loi n'utilisant alors que les grandeurs ondulatoires : ($n \in \mathbf{N}$, d la distance inter-atomique)

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

En 1927, C. DAVISSON et L. GERMER réalisent une expérience similaire avec des électrons de basse énergie. Avec la relation de L. DE BROGLIE, ces électrons ont une longueur d'onde $\lambda = 1.65 \times 10^{-10}$ m, soit l'ordre de grandeur de la distance interatomique du cristal. Ils observent alors un maximum pour l'angle prédit par la loi de W. H et W. L. BRAGG, vérifiant alors la théorie de L. DE BROGLIE. En 2001, l'effet KAPITZA-DIRAC est observé, phénomène prédit en 1933, donnant un résultat similaire en remplaçant le cristal par de la lumière (laser). Les motifs de diffraction de M. VON LAUE permettent d'étudier la structure cristalline à l'aide de rayons X ou d'électrons. Il s'agit désormais de vérifier le caractère ondulatoire d'autres particules. C'est chose faite en 1970 pour le neutron, découvert en 1932. L'expérience a nécessité la production de neutrons de très faible énergie ($E \sim 0.01$ eV), dit ultra-froids. En 1992, l'expérience de T. YOUNG est réalisée en utilisant des atomes. En 1999, A. ZEILINGER réalise une expérience similaire avec des molécules de taille $d \sim 1 \times 10^{-9}$ m avec le Fullerène C_{60} . En 2019, il a été démontré qu'une molécule de 2000 atomes présentait un caractère ondulatoire.

C. Élaboration de la théorie quantique

Cette phase se déroule entre 1923 et 1930.

En 1927 a lieu un congrès de E. SOLVAY, où participe notre moustachu préféré, A. EINSTEIN, mais aussi P. A. M. DIRAC, L. DE BROGLIE, W. PAULI, E. SCHRÖDINGER, W. HEISENBERG *et al.*

W. HEISENBERG avait développé en 1925 une « mécanique matricielle » qui repose sur la relation d'indétermination :

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

E. SCHRÖDINGER est un spécialiste des ondes. Concurremment à W. HEISENBERG, il avait publié en 1926 plusieurs papiers dans *Annalen der Physik* qui posent les bases de la « mécanique ondulatoire » :

$$H\Psi = E\Psi$$

C'est P. A. M. DIRAC qui montrera que ces deux approches sont en fait strictement équivalentes.

En 1926, M. BORNE interprète des collision atomiques à l'aide du modèle probabiliste de l'atome, appelée interprétation de l'école de Copenhague.

$$d\mathbb{P}(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 dx$$

où $\mathbb{P}$ représente la probabilité de présence de l'électron et Ψ la fonction d'onde étudiée.

En 1925, O. STERN et W. GERLACH réalisent une expérience consistant à faire passer un jet d'atomes d'argent (dipôles magnétiques) dans l'entrefer d'un aimant, où il existe un gradient de champ magnétique, formant alors deux tâches sur un écran placé en sortie du dispositif. En effet, avec E l'énergie, $\mathbf{B}$ le champ magnétique, $\mathbf{F}$ la force associée à l'énergie E et μ le moment magnétique :

$$E = \mu \cdot \mathbf{B}, \quad \mathbf{F} = -\nabla E$$

Comme l'atome d'argent a un moment cinétique nul, son magnétique devrait être nul aussi et aucune déviation ne devrait être observée. Cette expérience montre non seulement que l'atome d'argent possède un moment magnétique intrinsèque mais aussi que celui est quantifié. C'est W. PAULI, N. BOHR, G. UHLENBECK et S. GOUDSMITH qui proposeront en 1925 la notion du spin de l'électron, pouvant prendre deux valeurs $s = \pm \hbar/2$. En 1928, P. A. M. DIRAC propose une extension de l'équation de E. SCHRÖDINGER :

$$(i\gamma^\mu \partial_\mu - m_0)\Psi = 0$$

où Ψ est un bispineur, montrant l'existence du spin et prédisant l'existence des anti-particules. Le positron (anti-électron) est découvert en 1931 par C. ANDERSON dans une chambre de C. WILSON.

II. ÉQUATION DE E. SCHRÖDINGER

On s'intéresse ici à l'interprétation proposée par E. SCHRÖDINGER en 1926, en terme de fonction d'onde, qui fait partie des nombreuses interprétations possibles de la mécanique quantique.

Note II.1. La comparaison des grandeurs d'un système avec $\hbar$ permet de déterminer si l'on a ou non besoin de la mécanique quantique.

$$[\hbar] = \text{Action} = ML^2T^{-1}$$

Exemple II.2. On considère une montre : $\tau \sim 1$ s, $m \sim 10^{-4}$ kg et $d \sim 10^{-4}$ m. Ici :

$$A = mdd\tau^{-1} \sim 10^{22}\hbar \gg \hbar \Rightarrow \text{mécanique classique}$$

Exemple II.3. On considère un noyau atomique : $d \sim 10^{-15}$ m, $m \sim 10^{-27}$ kg et $E_{\text{liaison}} = 8$ MeV $\sim 10^{-10}$ J, donc :

$$A = (mE)^{1/2}d \sim 0.5\hbar \not\gg \hbar \Rightarrow \text{mécanique quantique}$$

A. Équation de E. SCHRÖDINGER pour une particule libre

Faute de description physique de l'onde associée à une particule, il semble que cette onde soit localisée au voisinage du corpuscule. Soit $\Psi(\mathbf{r}, t)$ cette onde. Cette onde localisée correspond au train d'onde ou paquet d'ondes, ce qui revient à une superposition linéaire d'ondes planes.

Remarque II.4. On appelle onde de L. DE BROGLIE une onde de la forme :

$$\Psi_0 e^{-i(Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})/\hbar}$$

Cette forme correspond en fait à l'application des relations de L. DE BROGLIE :

$$\begin{cases} E = \hbar\omega \\ \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \end{cases}$$

à une onde plane :

$$e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$$

Soient ω et $\mathbf{k}$ la fréquence angulaire et le vecteur d'onde. On peut décomposer une fonction d'onde arbitraire sur une base d'ondes planes :

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int d\omega f(\omega) e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \quad (1)$$

où $f(\omega)$ est le spectre. Avec les relations de PLANCK-DE BROGLIE, l'expression (1) devient :

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int d\omega f(\omega) e^{i(Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})/\hbar} \quad (2)$$

$\mathbf{p} : (p_x, p_y, p_z)$ donc $\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} = p_x x + p_y y + p_z z$. On a :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar} \Psi \quad (3)$$

et :

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi \quad (4)$$

d'où :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = \int d\omega f(\omega) \left(E - \frac{p^2}{2m} \right) e^{i(Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})/\hbar} \quad (5)$$

Si on suppose que la particule se déplace librement, alors $E = p^2/(2m)$, on a alors l'équation de E. SCHRÖDINGER pour une particule libre dans un état quelconque d'énergie E :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (6)$$

B. Propagation d'un paquet d'ondes : vitesse de groupe

Pour simplifier, on raisonne sur une onde à une seule dimension. Considérons une superposition linéaire d'ondes planes de la forme :

$$h(x, t) = \int dk e^{i(\omega t - kx)} g(k) \quad (7)$$

où $\omega = \omega(k)$ est fonction de k i.e. il existe une relation de dispersion pour cette onde, et où $g(k)$ est choisi tel que $\int dk |g(k)|^2 = \int dx |h(x, t)|^2 = 1$. On fait l'hypothèse que l'étalement de la fonction $g(k)$ autour de son centre $k_0 = \int dk k |g(k)|^2$ est suffisamment faible pour que le développement au premier ordre soit valable pour toutes les valeurs de k ou $g(k)$ prend des valeurs non négligeables. On a alors :

$$\omega(k) \approx \omega_0 + v_g(k - k_0) \quad (8)$$

avec $\omega_0 = \omega(k_0)$ et $v_g = d\omega/dk|_{k=k_0}$ la vitesse de groupe du paquet d'ondes. En reportant (8) dans (7), on obtient :

$$h(x, t) = e^{i(k_0 v_g t - \omega_0 t)} h(x - v_g t, 0) \quad (9)$$

d'où :

$$|h(x, t)|^2 \approx |h(x - v_g t, 0)|^2 \quad (10)$$

Cette équation démontre que la probabilité de présence en mécanique quantique se propage le long de l'axe x à la vitesse v_g . Cette vitesse est en général différente de la vitesse de phase des ondes progressives monochromatiques qui forment le paquet d'ondes $v_g = \omega/|k|$. Pour des ondes de L. DE BROGLIE, on a $\hbar\omega = p^2/(2m)$, d'où :

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad \text{et} \quad \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m} \quad (11)$$

Si la largeur Δp de $\varphi(p)^2$ (resp. Δk de $|g(k)|^2$) est petite devant la valeur moyenne p_0 (resp. p_0) on a :

$$v_g = \frac{p_0}{m} \quad \text{et} \quad p_0 = \hbar k_0 \quad (12)$$

Ainsi la vitesse de propagation du paquet d'ondes est celle d'une particule classique d'impulsion égale à la valeur moyenne du paquet d'onde. Un milieu dispersif est un milieu où la vitesse de phase dépend de la longueur d'onde. Pour une onde de L. DE BROGLIE, on a $v_\varphi = \omega/k$ donc le milieu dans lequel se déplace une telle onde est dispersif.

C. Règle de quantification

Pour une particule libre, si on compare l'équation classique :

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (13)$$

avec :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (14)$$

on voit qu'à chaque grandeur classique correspond un *opérateur différentiel* agissant sur la fonction d'onde Ψ . Ainsi :

$$\begin{cases} E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \\ \mathbf{p}^2 \rightarrow -\hbar^2 \nabla^2 \Rightarrow \mathbf{p} \rightarrow -i\hbar \nabla \end{cases} \quad (15)$$

Si maintenant la particule possède une énergie potentielle $U(\mathbf{r}, t)$, on peut écrire :

$$\begin{cases} E = \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r}, t) \\ i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}, t) \right) \Psi(\mathbf{r}, t) \end{cases} \quad (16)$$

On peut alors voir U comme un opérateur agissant par simple multiplication scalaire sur la fonction d'onde. En mécanique classique, l'énergie $\mathbf{p}^2/(2m) + U(\mathbf{r}, t)$ est l'hamiltonien $\mathcal{H}$ du système. En mécanique quantique, il lui correspond l'opérateur $\hat{\mathcal{H}} = -[\hbar^2/(2m)]\nabla^2 + \hat{U}$. Ainsi, l'équation (16) devient équivalente à :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (17)$$

D. Règles de formation de l'équation de E. SCHRÖDINGER

Considérons N particules avec (x_i, y_i, z_i) les coordonnées cartésiennes de la particule i . $\hat{\mathcal{H}}$ dépend de $3N$ coordonnées et de leurs impulsions conjuguées respectives $(p_{x,i}, p_{y,i}, p_{z,i})$. Classiquement, on a :

$$E = \mathcal{H}((x, y, z)_1, \dots, (x, y, z)_N, (p_x, p_y, p_z)_1, \dots, (p_x, p_y, p_z)_N) \quad (18)$$

L'état dynamique du système quantique est représenté par une fonction Ψ :

$$\Psi((x, y, z)_1, \dots, (x, y, z)_N, t) \quad (19)$$

définie dans l'espace de configuration à $3N$ dimensions, et qui est solution de l'équation de E. SCHRÖDINGER :

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi((x, y, z)_1, \dots, (x, y, z)_N, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi((x, y, z)_1, \dots, (x, y, z)_N, t) \quad (20)$$

Remarque II.5. *L'espace des phases a $6N$ dimensions. L'équivalent de l'équation de E. SCHRÖDINGER en espace des phases est l'équation intégral-différentielle complexe de E. WIGNER.*

Exemple II.6. *On considère un oscillateur harmonique à une dimension représenté figure 2.*

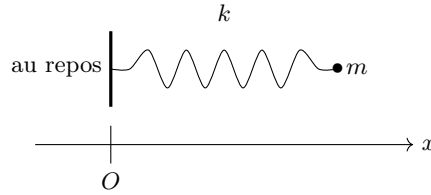


FIGURE 2 – Oscillateur harmonique à une dimension.

On a :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(x, p_x, t) &= \mathcal{H}(x, p_x) = T + U = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \\ i\frac{\partial \Psi(x, y)}{\partial t} &= \hat{\mathcal{H}}\Psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{1}{2}kx^2\right)\Psi(x, t) \end{aligned} \quad (21)$$

Exemple II.7. *On considère un atome d'hydrogène, où $\mathbf{R}$ (resp. $\mathbf{r}$) est le vecteur position du proton (resp. électron) et $\mathbf{P}$ (resp. $\mathbf{p}$) son vecteur impulsion. On a deux particules dans un espace à trois dimensions, donc 6 coordonnées et 6 impulsions à considérer. Le proton a une charge $+e > 0$ et une masse m_p tandis que l'électron a une charge $-e < 0$ et une masse $m_e \ll m_p$. L'opérateur hamiltonien du système est :*

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m_p} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\hat{\mathbf{R}} - \hat{\mathbf{r}}|} \quad (22)$$

Avec ∇_R^2 (resp. ∇_r^2) le laplacien relatif aux coordonnées de $\mathbf{R}$ (resp. $\mathbf{r}$). L'équation de E. SCHRÖDINGER a pour expression :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\hat{\mathbf{R}} - \hat{\mathbf{r}}|}\right)\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (23)$$

E. Propriétés de l'équation de E. SCHRÖDINGER

- Si Ψ_1 et Ψ_2 sont des solutions de l'équation de E. SCHRÖDINGER, alors toute combinaison linéaire de ces fonctions est aussi solution de l'équation (*principe de superposition*).
- $i\hbar\dot{\Psi} = \hat{\mathcal{H}}\Psi$ est une équation différentielle du premier ordre par rapport au temps. Ainsi, la connaissance de Ψ à un instant donnée permet de déterminer toute son évolution.
- Ψ est une fonction à valeurs complexes.

F. Interprétation probabiliste des fonctions d'onde

L'interprétation probabiliste est due à M. BORN (1926). Soit $P(\mathbf{r}, t)$ la densité de probabilité de présence à l'instant t . On a¹ :

$$P(\mathbf{r}, t) = \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (24)$$

La probabilité de trouver la particule dans un volume fini V à l'instant t est donc égale à :

$$P_V(t) = \iiint_V d^3\mathbf{r} P(\mathbf{r}, t) \quad (25)$$

Cette égalité implique que la fonction d'onde doit être de carré intégrable, en particulier :

$$\forall t, \iiint_{\text{esp}} d^3\mathbf{r} P(\mathbf{r}, t) = 1 \quad (26)$$

La définition (24) se généralise à un nombre quelconque de particules. Par exemple, pour deux particules, on a $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2$. Ainsi, $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)d^3\mathbf{r}_1d^3\mathbf{r}_2$ est la probabilité de trouver la particule 1 dans l'élément de volume $d^3\mathbf{r}_1$ et la particule 2 dans l'élément de volume $d^3\mathbf{r}_2$. On a bien dans ce cas :

$$\forall t, \iiint_{\text{esp}} \iiint_{\text{esp}} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = 1 \quad (27)$$

Si les deux particules n'interagissant pas entre elles, alors les probabilités sont indépendantes, donc :

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 \quad (28)$$

$$= |\Psi_1(\mathbf{r}_1, t)|^2 \times |\Psi_2(\mathbf{r}_2, t)|^2 \quad (29)$$

Ce qui implique que $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \Psi_1(\mathbf{r}_1, t) \times \Psi_2(\mathbf{r}_2, t)$.

G. Propriétés des fonctions d'onde

a. Coefficient de normalisation. Si $\Psi(\mathbf{r}, t)$ est une fonction de carré sommable non normalisée, alors :

$$\iiint_{\text{esp}} d^3\mathbf{r} N^2 |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 1 \quad (30)$$

où N est le coefficient de normalisation.

b. Facteur de phase. Les densités de probabilité $\Psi\Psi^*$ ne sont pas affectées si l'on multiplie la fonction d'onde par un facteur de phase $e^{i\alpha}$ où α est un nombre réel quelconque. Ainsi les fonctions d'onde sont définies à un facteur de phase près.

c. Fonction d'onde dans l'espace des impulsions. Si l'on envisage de mesurer l'impulsion de la particule, on pourra seulement définir la probabilité de trouver l'impulsion dans un certain domaine de l'espace des impulsions. On introduit la transformée de C. FOURIER (TF²) $\phi(\mathbf{p}, t)$ de $\Psi(\mathbf{r}, t)$:

$$\phi(\mathbf{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \iiint_{\text{esp}} d^3\mathbf{r} \Psi(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \quad (31)$$

On peut également établir la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}, t)$ à partir de sa TF avec la transformée inverse TF⁻¹ :

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \iiint_{\text{esp}} d^3\mathbf{p} \phi(\mathbf{p}, t) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \quad (32)$$

Note II.8. Plus généralement, la puissance 3/2 correspond en fait à $n/2$ avec n le nombre de dimensions de l'espace de configuration.

1. On note $\forall z \in \mathbf{C}, z^*$ le conjugué complexe de z .

2. Correspond également à « tarte flambée ».

Remarque II.9. En utilisant la relation conjuguée :

$$\Psi^*(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \iiint_{\text{esp}} d^3\mathbf{p}' \phi^*(\mathbf{p}', t) e^{-i\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r} / \hbar} \quad (33)$$

On obtient :

$$\iiint d^3\mathbf{r} \Psi(\mathbf{r}, t) \Psi^*(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iiint d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{p}' \phi(\mathbf{p}, t) \phi^*(\mathbf{p}', t) \times \iiint d^3\mathbf{r} e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \cdot \mathbf{r} / \hbar} \quad (34)$$

De plus, avec $\iiint d^3\mathbf{r} e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \cdot \mathbf{r} / \hbar} = (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}')$, où δ est la fonction delta de P. DIRAC on obtient :

$$\iiint d^3\mathbf{r} \Psi(\mathbf{r}, t) \Psi^*(\mathbf{r}, t) = 1 \quad (35)$$

Remarque II.10. La densité de probabilité $P(\mathbf{p}, t)$ donnant la probabilité $P(\mathbf{p}, t) d^3\mathbf{p}$ de trouver une valeur de l'impulsion dans un élément de volume $d^3\mathbf{p}$ est définie par :

$$P(\mathbf{p}, t) = \phi^*(\mathbf{p}, t) \phi(\mathbf{p}, t) = |\phi(\mathbf{p}, t)|^2 \quad (36)$$

d. Valeurs moyennes. Soit $F(\mathbf{r})$ une fonction quelconque des coordonnées des particules, on définit la valeur moyenne des mesures de $F(\mathbf{r})$ effectuées sur un très grand nombre de particules identiques, indépendantes les unes des autres par :

$$\langle F \rangle (t) = \iiint d^3\mathbf{r} P(\mathbf{r}, t) F(\mathbf{r}) \quad (37)$$

Par exemple, la coordonnée x de la particule est donnée par :

$$\langle x \rangle (t) = \iiint d^3\mathbf{r} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (38)$$

De même, la valeur moyenne d'une fonction $G(\mathbf{p})$ est définie par :

$$\langle G \rangle (t) = \iiint d^3\mathbf{p} \phi^*(\mathbf{p}, t) G(\mathbf{p}) \phi(\mathbf{p}, t) \quad (39)$$

Par exemple, la valeur moyenne de p_x est donnée par :

$$\langle p_x \rangle (t) = \iiint d^3\mathbf{p} \phi^*(\mathbf{p}, t) p_x \phi(\mathbf{p}, t) = i\hbar \iiint d^3(\mathbf{r}) \Psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial x} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (40)$$

On retrouve la règle de quantification précédemment exposée : $p_x \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$.

Démonstration. On se limite au cas 1D ($p = p_x$) :

$$\langle p \rangle (t) = \int dp \phi^*(p, t) p \phi(p, t) \quad \text{ainsi} \quad E_n = -\hbar \alpha_n \Rightarrow \alpha_n = -\frac{E_n}{\hbar}$$

Par transformation de FOURIER :

$$\phi(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx \psi(x, t) e^{-ipx/\hbar} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx' \psi^*(x', t) e^{ipx'/\hbar}$$

Alors :

$$\int dp \phi^* p \phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \iiint dp dx dx' e^{ip(x'-x)/\hbar} \psi^*(x', t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t)$$

On utilise :

$$\int dp e^{ip(x'-x)/\hbar} = 2\pi\hbar \delta(x-x')$$

ce qui donne :

$$\int dp \phi^* p \phi = -i\hbar \int dx \psi^*(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t)$$

□

e. Relation d'incertitude de W. HEISENBERG. L'extension spatiale du paquet d'ondes $\Psi(\mathbf{r}, t) = \int d\omega f(\omega) e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$ engendre une certaine indétermination sur la position de la particule puisqu'on ne connaît pas la structure onde-particule. Si on utilise l'interprétation statistique de la fonction d'onde, on peut employer les notions classiques associées à la statistique. Pour simplifier, on va considérer un mouvement 1D (x, p_x).

On note Δx l'écart quadratique moyen de la distribution $|\Psi(x)|^2$. On a par définition :

$$\Delta x \equiv \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sigma \quad (42)$$

C'est l'écart type, la déviation standard ou encore l'erreur. De même pour p_x on a :

$$\Delta p_x \equiv \sqrt{\langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle} \quad (43)$$

On démontre alors en 1D la relation d'incertitude de W. HEISENBERG (1927) :

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (44)$$

On ne pourra jamais, lors d'une mesure, attribuer simultanément une position et une impulsion rigoureusement précises à une particule quantique. En 3D, on a :

$$\forall i \in \{x, y, z\}, \Delta i \Delta p_i \geq \frac{\hbar}{2} \quad (45)$$

On remarque que cette inégalité fait intervenir des couples de variables canoniquement conjuguées.

f. Particule dans un état stationnaire. On cherche à étudier les états dans lesquels $|\Psi|^2$ est indépendant du temps, et on peut écrire $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\varphi(\mathbf{r})|^2$, d'où $\Psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) e^{i\alpha t}$ avec $\alpha \in \mathbf{R}$. Si l'hamiltonien classique ne dépend pas explicitement du temps, il est égal à l'énergie $\mathcal{H}(x, p) = E$. Celle-ci, dans un état donné du système, a une valeur déterminée E_n et qui restera constante au cours du temps. Ces états sont les états stationnaires du système. Soit $\Psi(\mathbf{r}, t)$ la fonction d'onde de l'état stationnaire n . On a $\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \varphi_n(\mathbf{r}) e^{i\alpha_n t}$. Si on reporte dans l'équation de E. SCHRÖDINGER on obtient :

$$i\hbar \dot{\Psi}_n = \hat{\mathcal{H}} \Psi_n = E_n \Psi \Rightarrow i\hbar \times i\alpha_n \varphi_n e^{i\alpha_n t} = E_n \varphi_n e^{i\alpha_n t}$$

Donc :

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \varphi_n(\mathbf{r}) e^{iE_n t / \hbar} \quad (46)$$

Les fonction $\varphi_n(\mathbf{r})$ et les énergies E_n sont déterminées par l'équation :

$$\hat{\mathcal{H}} \varphi_n = E_n \varphi_n \quad (47)$$

C'est l'équation de E. SCHRÖDINGER des états stationnaires (équation différentielle). Les valeurs de E peuvent former un ensemble continu ou discret appelé spectre. L'état stationnaire correspondant à la plus petite valeur de E est appelé l'état fondamental du système. La plupart des systèmes admettent un spectre discret de basse énergie et un spectre continu de haute énergie.

→ Les états du spectre discret :

- ont une énergie totale inférieure aux barrières de potentiel vues par le système : il s'agit d'états classiquement liés ;
- ont une fonction d'onde qui décroît exponentiellement vers 0 dans la région classiquement interdite : il est *possible* mais *peu probable* que le système traverse la barrière de potentiel (c'est l'effet tunnel) ;
- ont une fonction d'onde *normalisable* : $\int d^3\mathbf{r} |\phi_n(\mathbf{r})|^2 = 1$, il s'agit donc d'une véritable fonction d'onde physique qui admet une interprétation probabiliste.

→ Les états du spectre continu :

- ont une énergie totale supérieure aux barrières de potentiel vues par le système : il s'agit d'états de diffusion ;
- ont une fonction d'onde qui ne tend pas vers 0 à l'infini ;
- ont une fonction d'onde non normalisable :

Ainsi les conditions aux bords d'un système (le fait qu'un système soit lié) sont profondément reliées à la quantification (le fait que le spectre soit discret).

g. Densité de courant de probabilité — équation de continuité. Soit $\Psi(\mathbf{r}, t)$ solution de l'équation $i\hbar\dot{\Psi} = \hat{\mathcal{H}}\Psi$. L'intégrale $\iiint_V d^3\mathbf{r} |\Psi|^2$ calculée sur un volume V fini est la probabilité de présence de la particule dans ce volume. On a :

$$\frac{d}{dt} \iiint_V d^3\mathbf{r} |\Psi|^2 = \iiint_V d^3\mathbf{r} \left(\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) = \frac{i}{\hbar} \iiint_V d^3\mathbf{r} (\Psi \hat{\mathcal{H}}^\dagger \Psi^* - \Psi^* \hat{\mathcal{H}} \Psi) \quad (48)$$

On a utilisé $\hat{\mathcal{H}} = -[\hbar^2/(2m)]\nabla^2 + \hat{U}$ et $i\hbar\dot{\Psi} = \hat{\mathcal{H}}\Psi \Rightarrow -i\hbar\dot{\Psi}^* = \hat{\mathcal{H}}^\dagger \Psi^*$. On fait l'hypothèse que l'hamiltonien du système est hermitien *i.e.* $\hat{\mathcal{H}}^\dagger = \hat{\mathcal{H}}$ (les énergies des états stationnaire sont réelles, on verra cela en détail au prochain chapitre). On a l'inégalité suivante :

$$\Psi \nabla^2 \Psi^* - \Psi^* \nabla^2 \Psi = \nabla \cdot (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \quad (49)$$

Ainsi :

$$\frac{d}{dt} \iiint_V d^3\mathbf{r} |\Psi|^2 = - \iiint_V d^3\mathbf{r} \nabla \cdot \mathbf{j} \quad (50)$$

où $\mathbf{j} = i\hbar(\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi)/(2m) = (\Psi \hat{\mathbf{p}}^\dagger \Psi^* - \Psi^* \hat{\mathbf{p}} \Psi)/(2m)$ avec $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$. En utilisant le théorème de G. G. STOKES, on peut réécrire (50) comme :

$$\frac{d}{dt} \iiint_V d^3\mathbf{r} |\Psi|^2 = - \iint_S \mathbf{j} \cdot d^2\mathbf{r} \quad (51)$$

Cette relation est facile à démontrer en 1D. En 3D, il faut utiliser les règles sur les opérateurs différentiels. $\mathbf{j}$ est le vecteur densité de courant de probabilité, *i.e.* la densité de probabilité que la particule traverse cette surface dans l'unité de temps. On a finalement l'équation de continuité sous sa forme locale :

$$\frac{\partial |\Psi|^2}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (52)$$

On peut faire l'analogie avec les autres équation de continuité, par exemple issues des équations de MAXWELL. Cette analogie a sûrement inspiré D. BOHM pour établir son interprétation de la mécanique quantique.

III. FORMALISME DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

A. Types d'opérateurs linéaires

1. Définition

On appelle opérateur un objet mathématique qui transforme un élément d'un ensemble en un autre élément de ce même ensemble :

$$\Psi' = \hat{A}\Psi \quad (53)$$

où Ψ et Ψ' appartiennent à $\mathfrak{C}$ un espace vectoriel à n dimensions sur le corps des nombres complexes $\mathbf{C}$. Ψ et Ψ' sont des vecteurs de $\mathfrak{C}$.

— $\hat{A}$ est un opérateur linéaire si $\forall(\Psi, \Phi) \in \mathfrak{C}^2, \forall(\lambda_1, \lambda_2) \in \mathbf{C}^2$, on a :

$$\hat{A}(\lambda_1 \Psi + \lambda_2 \Phi) = \lambda_1 \hat{A}\Psi + \lambda_2 \hat{A}\Phi \quad (54)$$

— L'addition des opérateurs :

$$\hat{A} : \Psi \mapsto \hat{A}\Psi, \hat{B} : \Psi \mapsto \hat{B}\Psi, \hat{A} + \hat{B} : \Psi \mapsto (\hat{A} + \hat{B})\Psi$$

— Le produit de $\hat{A}$ et $\hat{B}$ est noté $\hat{A}\hat{B}$, c'est un opérateur tel que :

$$\hat{A}\hat{B}\Psi = \hat{A}(\hat{B}\Psi) \quad (55)$$

— L'inverse d'un opérateur $\Psi' = \hat{A}\Psi$ est par définition $\Psi = \hat{A}^{-1}\Psi'$ et $\hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{I}$ (opérateur identité) ;

— Le commutateur de deux opérateurs est donné par :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (56)$$

2. Produit scalaire

On appelle produit scalaire sur un espace vectoriel $\mathfrak{C}$ une opération qui à tout couple $(\Psi, \Phi) \in \mathfrak{C}^2$ associe un nombre complexe noté $\langle \Psi | \Phi \rangle$ satisfaisant aux propriétés vues en mathématiques. On appelle espace préhilbertien un espace vectoriel muni d'un produit scalaire.

3. Adjoint d'un opérateur

Soit $\mathfrak{C}$ un espace préhilbertien complexe et soit $\hat{A}$ un opérateur linéaire sur $\mathfrak{C}$. S'il existe un opérateur $\hat{A}^\dagger$ sur $\mathfrak{C}$ tel qu'on ait :

$$\forall (\Psi, \Phi) \in \mathfrak{C}^2, \quad \langle \Psi | \hat{A} \Phi \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \Psi | \Phi \rangle \quad (57)$$

alors $\hat{A}^\dagger$ est appelé l'opérateur adjoint de $\hat{A}$. Il vérifie :

- $(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}$;
- $(\lambda \hat{A})^\dagger = \lambda^* \hat{A}^\dagger$;
- $(\hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger)$ est l'adjoint de $(\hat{A} + \hat{B})$;
- $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger$.

Voir le cours de mathématiques pour plus de détails.

4. Opérateur hermitique

Un opérateur $\hat{A}$ est dit hermitien, hermitique ou auto-adjoint si :

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad (58)$$

En mécanique quantique, ils correspondent aux observables car sont des opérateurs présentant des valeurs propres réelles. Ils vérifient les propriétés suivantes :

- la somme de deux opérateurs hermitiques est un opérateur hermitique ;
- le produit d'un opérateur hermitique par un réel est un opérateur hermitique ;
- le produit de deux opérateurs hermitique n'est hermitique que si et seulement si $[A, B] = 0$;
- si un opérateur est hermitique et inversible, alors son inverse est aussi hermitique ;
- si $\hat{A}$ est hermitique, alors $\langle \Psi | \hat{A} \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{A} \Psi \rangle^*$.

5. Opérateur unitaire

Un opérateur $\hat{A}$ est dit unitaire si :

$$\hat{A} \hat{A}^\dagger = \hat{A}^\dagger \hat{A} = \hat{1} \quad (59)$$

On peut citer par exemple les opérateurs translation dans le temps $\hat{U}_{\delta t} = e^{-i\hat{\mathcal{H}}\delta t/\hbar}$ ou translation dans l'espace $\hat{T}_{\delta x} = e^{i\hat{p}_x\delta x/\hbar}$ (voir note³). Il vérifie les propriétés :

- l'opérateur unitaire conserve le produit scalaire donc $\langle \hat{A}\Psi | \hat{A}\Phi \rangle = \langle \Psi | \Phi \rangle$;
- le produit de deux opérateurs unitaires est un opérateur unitaire ;
- un opérateur unitaire peut toujours s'écrire comme la somme $\hat{A} = \hat{B} + i\hat{C}$ où $\hat{B}$ et $\hat{C}$ sont hermitiques, commutent et sont donnés par $\hat{B} = (\hat{A} + \hat{A}^\dagger)/2$ et $\hat{C} = i(\hat{A}^\dagger - \hat{A})/2$.

3. En effet, $\hat{\mathcal{H}}$ et $\hat{p}_x$ sont des observables, donc hermitiques, donc vérifient $\hat{\mathcal{H}}^\dagger = \hat{\mathcal{H}}$ et $\hat{p}_x^\dagger = \hat{p}_x$. Vérifiez que l'exponentielle complexe d'un opérateur hermitique est unitaire.

6. Fonction d'opérateur

Soit $F(x)$ une fonction analytique de x , *i.e.* qui peut s'écrire comme une série entière :

$$F(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n x^n \quad (60)$$

Ainsi, toute fonction analytique définit de la même façon une fonction d'opérateur :

$$F(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n \hat{A}^n \quad (61)$$

Dans ce cas, $F(\hat{A})$ est un opérateur. Par exemple, $e^{\hat{A}} = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\hat{A}^n}{n!}$. Pour que l'opérateur $F(\hat{A})$ existe, il faut que la série (61) converge, ce qui dépend des valeurs propres de $\hat{A}$ et du rayon de convergence de $F(x)$.

7. Espace produit tensoriel

Soient $\mathfrak{C}_p$ et $\mathfrak{C}_q$ deux espaces vectoriels de dimension finies respectivement p et q , $\Psi_i \in \mathfrak{C}_p$ et $\Phi_j \in \mathfrak{C}_q$. On a $\mathfrak{C}_{pq} = \mathfrak{C}_p \otimes \mathfrak{C}_q$ l'espace produit tensoriel des espaces vectoriels $\mathfrak{C}_p$ et $\mathfrak{C}_q$. Il est de dimension $p \times q$. Soit $\hat{A}$ (resp. $\hat{B}$) un opérateur de l'espace vectoriel $\mathfrak{C}_p$ (resp. $\mathfrak{C}_q$), alors $\hat{C} = \hat{A} \otimes \hat{B}$ est un opérateur qui agit sur un vecteur $\Lambda = \Psi \otimes \Phi \in \mathfrak{C}_{pq}$ par $\hat{C}\Lambda = (\hat{A}\Psi) \otimes (\hat{B}\Phi)$. L'opérateur $\hat{C}$ est l'opérateur produit tensoriel des opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$ et le vecteur Λ est le vecteur produit tensoriel des vecteurs Ψ et Φ . Ref.⁴ fournit de plus amples détails sur les espaces produits tensoriels.

B. Vecteurs propres et valeurs propres

Soit $\hat{A}$ un opérateur linéaire. Si Ψ est un vecteur tel que :

$$\hat{A}\Psi = \lambda\Psi \quad (62)$$

alors Ψ est un vecteur propre de l'opérateur $\hat{A}$ et le nombre complexe λ est appelé la valeur propre de $\hat{A}$ relative au vecteur propre Ψ . Le spectre est l'ensemble des valeurs propres et peut être discret ou continu. Lorsqu'à une même valeur propre correspondent plusieurs vecteurs propres linéairement indépendants on dit que la valeur propre est *dégénérée*. Le nombre de vecteurs propres associés à une même valeur propre est l'ordre de la dégénérescence. Soient $(\alpha, \beta) \in \mathbf{C}^2$, $(\Psi, \Phi) \in \mathfrak{C}^2$ tels que $\hat{A}\Psi = \lambda\Psi$ et $\hat{A}\Phi = \lambda\Phi$, alors $\alpha\hat{A}\Psi + \beta\hat{A}\Phi = \hat{A}(\alpha\Psi + \beta\Phi) = \lambda(\alpha\Psi + \beta\Phi)$. Ainsi, toute combinaison linéaire $\alpha\Phi + \beta\Psi$ des vecteurs propres associés à une même valeur propre λ est encore un vecteur propre de $\hat{A}$ pour cette même valeur propre. L'ensemble des vecteurs propres associés à λ , noté $\mathfrak{C}_\lambda = \{\Psi \in \mathfrak{C} \mid \hat{A}\Psi = \lambda\Psi\}$, est donc un sous-espace vectoriel appelé sous-espace propre associé à λ . Sa dimension $\dim(\mathfrak{C}_\lambda)$ est l'ordre de dégénérescence de la valeur propre λ .

1. Opérateurs hermitiques

Théorème III.1. *Toutes les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles.*

Théorème III.2. *Deux vecteurs propres d'un opérateur hermitique correspondant à des valeurs propres distinctes sont orthogonaux entre eux.*

La réciproque de ces deux propriétés ci-dessus est également vérifiée : si un opérateur a toutes ses valeurs propres réelles et si les vecteurs propres associés à deux valeurs propres distinctes sont perpendiculaires entre eux, alors l'opérateur est hermitique.

4. L. Delafosse, A construction of the quantum state space, *Stras. Stud. Phys. Lett.* **1**, 0202 (2025).

Démonstration.

$$\begin{aligned}\hat{A}\Psi = \lambda\Psi, \quad \langle \Psi|\hat{A}\Psi \rangle &= \langle \Psi|\lambda\Psi \rangle = \lambda \langle \Psi|\Psi \rangle \quad \text{or} \quad \langle \Psi|\hat{A}\Psi \rangle = \langle \hat{A}\Psi|\Psi \rangle^* = \langle \Psi|\hat{A}^\dagger\Psi \rangle^* = \langle \Psi|\hat{A}\Psi \rangle^* = \lambda^* \langle \Psi|\Psi \rangle \\ &\Rightarrow \lambda = \lambda^* \Rightarrow \lambda \in \mathbf{R}\end{aligned}$$

Orthogonalité des vecteurs propres :

$$\begin{aligned}\hat{A}\Psi &= \lambda_1\Psi, \quad \hat{A}\Phi = \lambda_2\Phi, \quad \lambda_1 \neq \lambda_2 \\ \langle \Psi|\hat{A}\Phi \rangle &= \lambda_2 \langle \Psi|\Phi \rangle, \quad \langle \hat{A}\Psi|\Phi \rangle = \lambda_1^* \langle \Psi|\Phi \rangle = \lambda_1 \langle \Psi|\Phi \rangle, \quad \langle \Psi|\hat{A}\Phi \rangle = \langle \hat{A}^\dagger\Psi|\Phi \rangle = \langle \hat{A}\Psi|\Phi \rangle \\ &\Rightarrow (\lambda_2 - \lambda_1) \langle \Psi|\Phi \rangle = 0 \Rightarrow \langle \Psi|\Phi \rangle = 0 \Rightarrow \Psi \perp \Phi\end{aligned}\tag{63}$$

□

2. Fonction d'opérateur

Proposition III.3. *On a pour F une fonction analytique :*

$$\hat{A}\Phi = \lambda\Phi \quad \Rightarrow \quad F(\hat{A})\Phi = F(\lambda)\Phi$$

Démonstration. On a $\hat{A}^2\Phi = \hat{A}(\hat{A}\Phi) = \hat{A}(\lambda\Phi) = \lambda\hat{A}\Phi = \lambda^2\Phi$. Par une récurrence immédiate, $\hat{A}^n\Phi = \lambda^n\Phi$. F étant analytique, on peut écrire :

$$F(\hat{A})\Phi = \sum_{n=0}^{+\infty} f_n \hat{A}^n \Phi = \sum_{n=0}^{+\infty} f_n \lambda^n \Phi = F(\lambda)\Phi$$

□

3. Opérateurs qui commutent

Soient $\hat{A}$ et $\hat{B}$ deux opérateurs qui commutent, alors $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$. Si on a $\hat{A}\Psi = \lambda\Psi$, alors $\hat{B}\Psi$ est aussi un vecteur propre de $\hat{A}$ associé à la même valeur propre λ .

- Si λ est non dégénérée, alors Ψ est vecteur propre de $\hat{B}$ avec une valeur propre α ;
- Si λ est dégénérée, alors $\hat{B}\Psi$ appartient au sous-espace formé par les vecteurs propres de $\hat{A}$ associé à la valeur propre λ . Il s'agit donc d'un sous-espace stable sous l'action de $\hat{B}$.

Exemple III.4. (*Opérateurs qui commutent*) On considère l'opérateur parité d'espace

$$\hat{\Pi}\Psi(x) \equiv \Psi(-x)$$

Si $\Psi_\varepsilon(x)$ est une fonction propre de $\hat{\Pi}$ avec la valeur propre ε , alors :

$$\hat{\Pi}\Psi_\varepsilon(x) = \varepsilon\Psi_\varepsilon(x) \quad \text{et} \quad \hat{\Pi}^2\Psi_\varepsilon(x) = \varepsilon^2\Psi_\varepsilon(x)$$

On a par ailleurs :

$$\hat{\Pi}\Psi_\varepsilon(x) = \Psi_\varepsilon(-x) \quad \text{et} \quad \hat{\Pi}^2\Psi_\varepsilon(x) = \Psi_\varepsilon(x)$$

Donc :

$$\varepsilon = \pm 1$$

- Si $\varepsilon = 1$, alors $\hat{\Pi}\Psi(x) = \Psi(-x) = \Psi(x)$, la fonction est paire ;
- Si $\varepsilon = -1$, alors $\hat{\Pi}\Psi(x) = \Psi(-x) = -\Psi(x)$, la fonction est impaire.

L'opérateur parité a pour vecteurs propres les fonctions impaires et paires.

On considère le potentiel $\forall x, -a < x < a \Rightarrow U(x) = 0$; $x < -a$ ou $x > a \Rightarrow U(x) = \infty$, on a $U(x) = U(-x)$. Il s'agit donc d'un potentiel pair assez général. On cherche le commutateur de l'hamiltonien et de l'opérateur parité.

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(\hat{x})$$

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\Pi}] = \hat{\mathcal{H}}\hat{\Pi} - \hat{\Pi}\hat{\mathcal{H}}$$

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\Pi}] \Psi(x) = \hat{\mathcal{H}}\hat{\Pi}\Psi(x) - \hat{\Pi}\hat{\mathcal{H}}\Psi(x) = \hat{\mathcal{H}}\Psi(-x) + \hat{\Pi} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\Psi(x) \right)$$

On pose $\phi_1 \equiv \hat{\mathcal{H}}\Psi(-x)$ et $\phi_2 \equiv \hat{\Pi} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\Psi(x) \right)$.

$$\begin{aligned} \phi_1 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(-x)}{\partial x^2} + U(x)\Psi(-x) \\ \phi_2 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(-x)}{\partial x^2} + U(-x)\Psi(-x) \end{aligned}$$

Or $U(-x) = U(x)$ donc $\phi_1 = \phi_2$. Alors :

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\Pi}] = 0$$

$\hat{\mathcal{H}}$ et $\hat{\Pi}$ ont donc le même système de vecteurs propres, et $\hat{\mathcal{H}}$ a pour fonctions propres des fonctions paires et impaires.

C. Matrice d'un opérateur

1. Définition

Les opérateurs agissant sur les vecteurs d'un espace vectoriel sont des êtres mathématiques définis indépendamment de toute base de l'espace considéré. Le choix d'une base permet d'écrire explicitement un opérateur sous la forme d'une matrice qui constitue une représentation de celui-ci. Soient $\hat{A}$ un opérateur linéaire, $\Psi \in \mathfrak{E}$ de dimension finie et $\{\phi_i\}_i$ les vecteurs formant une base orthonormée de $\mathfrak{E}$. On a :

$$\Psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (64)$$

où les coefficients c_i sont les composantes de Ψ sur la base des $\{\phi_i\}_i$. On a de plus :

$$\Psi' = \hat{A}\Psi = \hat{A} \sum_i c_i \phi_i = \sum_i c_i \hat{A}\phi_i \quad (65)$$

avec :

$$\hat{A}\phi_i = \sum_j \alpha_{i,j} \phi_j \quad (66)$$

or $\langle \phi_j | \hat{A}\phi_i \rangle = \sum_k a_{ki} \langle \phi_j | \phi_k \rangle = \sum_k a_{ki} \delta_{j,k} = a_{j,i}$ donc les nombres complexes $a_{j,i}$ constituent les éléments de matrice de l'opérateur $\hat{A}$ dans la base $\{\phi_i\}_i$. Dans un espace vectoriel de dimension n , on a :

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} a_{1,1} & \cdots & a_{1,n} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{n,1} & \cdots & a_{n,n} \end{pmatrix} \quad (67)$$

2. Propriétés

On a les propriétés suivantes :

- Si $\hat{C} = \alpha\hat{A} + \beta\hat{B}$ alors $\mathcal{C} = \alpha\mathcal{A} + \beta\mathcal{B}$;
- Si $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$ alors $\mathcal{C} = \mathcal{A}\mathcal{B}$;
- Soit $\hat{A}$ un opérateur linéaire, on a $\hat{A}^\dagger$ son adjoint, on a $a_{j,k}^* = a_{k,j}^\dagger$; la matrice adjointe de la matrice $\mathcal{A}$ est la transposée conjuguée, notée $\mathcal{A}^\dagger$;
- Si l'opérateur $\hat{A}$ est hermitique, alors $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$, donc $a_{j,k}^\dagger = a_{k,j}^* = a_{k,j}$: les éléments diagonaux sont donc réels;
- On a la trace de la matrice $\mathcal{A}$ définie par $\text{Tr}(\mathcal{A}) \equiv \sum_j a_{j,j}$ et invariante par permutation circulaire.

Exemple III.5. On associe à $\hat{A}$ la matrice $\mathcal{A} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$. On a $\mathcal{A}^\dagger = \begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix}$ la matrice associée à $\hat{A}^\dagger$.

Les éléments de la matrice notée $\frac{d\mathcal{A}}{d\alpha}$ représentent l'opérateur $\frac{d\hat{A}}{d\alpha}$ et sont donnés par :

$$\left(\frac{d\mathcal{A}}{d\alpha} \right)_{i,j} = \frac{da_{i,j}}{d\alpha}$$

3. Changement de base

On considère le changement de base $\{\varphi_i\}_i \rightarrow \{\varphi'_j\}_j$. On définit $\mathcal{P}$ la matrice de changement de base, $p_{i,j}$ ses éléments, on a :

$$\varphi'_j = \sum_i p_{i,j} \varphi_i$$

Soient $\mathcal{A}$ la matrice de l'opérateur $\hat{A}$ dans la base $\{\varphi_i\}_i$ et $\mathcal{A}'$ sa matrice dans la base $\{\varphi'_j\}_j$, on a :

$$\mathcal{A}' = \mathcal{P}^{-1} \mathcal{A} \mathcal{P} \quad (68)$$

En utilisant la formule de la trace du produit de trois matrices, on a :

$$\text{Tr}(\mathcal{A}') = \text{Tr}(\mathcal{P}^{-1} \mathcal{A} \mathcal{P}) = \text{Tr}(\mathcal{P} \mathcal{P}^{-1} \mathcal{A}) = \text{Tr}(\mathcal{A}) \quad (69)$$

Ainsi, la trace d'une matrice est invariante par changement de base.

D. Espace de HILBERT

1. Définition

Soit $\Psi(q)$ une fonction d'onde normalisable, *i.e.* dont l'intégrale sur le domaine de définition $\mathfrak{D}$ existe :

$$\int_{\mathfrak{D}} dq \Psi^*(q) \Psi(q) = \int_{\mathfrak{D}} dq |\Psi(q)|^2 \quad (70)$$

La notation q désigne l'ensemble des coordonnées de l'espace de configuration. De telles fonctions sont appelées *fonctions de carré sommable* et constituent un espace vectoriel de dimension infinie noté $L^2(\mathfrak{D})$. Cet espace vectoriel est muni d'un produit scalaire défini par :

$$\forall (\Psi, \Phi) \in (L^2(\mathfrak{D}))^2, \langle \Psi | \Phi \rangle = \int_{\mathfrak{D}} dq \Psi^*(q) \Phi(q) \quad (71)$$

On a alors la norme d'un vecteur de $L^2(\mathfrak{D})$ qui s'écrit :

$$\forall \Psi \in L^2(\mathfrak{D}), \|\Psi\| = \sqrt{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \sqrt{\int_{\mathfrak{D}} dq |\Psi(q)|^2} \quad (72)$$

Les espaces vectoriels $L^2(\mathfrak{D})$ normés sont des exemples d'espaces de HILBERT notés plus généralement $\mathfrak{H}$.

5. Pour la matrice de l'opérateur $\hat{A}^\dagger$ adjoint de $\hat{A}$, on a $a_{j,k}^* \equiv \langle \phi_j | \hat{A} \phi_k \rangle^* = \langle \hat{A} \phi_k | \phi_j \rangle = \langle \phi_k | \hat{A}^\dagger \phi_j \rangle \equiv a_{k,j}^\dagger$ donc on a bien $a_{j,k}^\dagger = a_{k,j}^*$.

2. Base orthonormée

$\{\phi_j\}_j$ est un système orthonormé si :

$$\forall (i, j) \in \mathbf{N}, \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{i,j} \quad (73)$$

Soit $\{\phi_j\}_j$ une suite orthonormée de vecteurs de $\mathfrak{H}$, cette suite est une base orthonormée de $\mathfrak{H}$ si :

$$\forall f \in \mathfrak{H}, f = \sum_{j=0}^{+\infty} \langle f | \phi_j \rangle \phi_j \quad (74)$$

À partir de cette relation, on peut énoncer l'égalité de PARSEVAL⁶ :

$$\forall (f, g) \in \mathfrak{H}^2, \langle f | g \rangle = \sum_{j=0}^{+\infty} \langle f | \phi_j \rangle \langle \phi_j | g \rangle \Rightarrow \|f\|^2 \equiv \langle f | f \rangle = \sum_{j=0}^{+\infty} |\langle \phi_j | f \rangle|^2 \quad (75)$$

Démonstration. On a $f = \sum_{j=0}^{+\infty} |\phi_j\rangle \langle f | \phi_j\rangle$ et $\hat{1} = \sum_{j=0}^{+\infty} |\phi_j\rangle \langle \phi_j|$. Alors :

$$\langle f | g \rangle = \sum_{j=0}^{+\infty} \langle f | \phi_j \rangle \langle \phi_j | g \rangle$$

Si $g = f$, alors :

$$\langle f | f \rangle \equiv \|f\|^2 = \sum_{j=0}^{+\infty} \langle f | \phi_j \rangle \langle \phi_j | f \rangle = \sum_{j=0}^{+\infty} |\langle \phi_j | f \rangle|^2$$

□

3. Vecteurs d'état et notation de DIRAC

a. Notation de P.A.M. DIRAC. La fonction d'onde n'est qu'une façon possible de représenter l'état d'un système quantique. La transformée de Fourier d'une fonction d'onde en est par exemple une représentation complètement équivalente, qui n'a pas plus de légitimité physique que la fonction d'onde elle-même. Pour s'abstraire de ce mode de représentation particulier, on considère la fonction d'onde comme un vecteur abstrait d'un espace de Hilbert complexe $\mathfrak{H}$ de dimension infinie, en omettant complètement qu'il peut s'agir d'une fonction à valeurs complexes prenant ses arguments dans un certain domaine. On appelle ces vecteurs abstraits des *vecteurs d'état* ou des *kets* et on les note $|\cdot\rangle$. On peut associer à tout ket un vecteur de l'espace dual (une forme linéaire sur $\mathfrak{H}$) qu'on appelle un *bra* et qu'on note $\langle \cdot |$. Le *braket* $\langle \cdot | \cdot \rangle$ est donc l'application d'une forme linéaire à un vecteur et correspond alors au produit scalaire, ce que la notation suggère effectivement.

Une réalisation est alors un mode de description particuliers des vecteurs d'état obtenu en choisissant une base discrète ou continue de $\mathfrak{H}$.

b. Réalisation r. Pour retrouver les fonctions d'onde usuelles à partir des vecteurs d'état, on choisit une base continue de $\mathfrak{H}$ qu'on note $\{|r\rangle\}_r$. Chaque ket $|r\rangle$ décrit alors un système localisé à la position r (on se place en 1D par simplicité, mais cet argument s'étend sans difficulté aux dimensions supérieures). On verra plus tard que ces vecteurs sont des vecteurs propres de l'opérateur de position $\hat{R}$. La fonction d'onde est la décomposition du vecteur d'état dans cette base particulière :

$$|\Psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dr \underbrace{\langle r | \Psi \rangle}_{\equiv \Psi(r)} |r\rangle \quad (76)$$

Notamment, si on prend $|\Psi\rangle = |r'\rangle$, on obtient :

$$\langle r | r' \rangle = \delta(r - r') \quad (77)$$

La fonction d'onde d'un état $|r\rangle$ est donc un delta de Dirac, ce qui est cohérent avec l'interprétation que le système est localisé.

6. À ne pas confondre avec PERCEVAL.

c. *Réalisation p.* On peut aussi employer la transformée de Fourier de la fonction d'onde. Notons $\{|p\rangle\}_p$ une famille de kets définis par $\langle r|p\rangle \equiv e^{ipr/\hbar}/\sqrt{2\pi\hbar}$. Leur fonction d'onde est celle des ondes planes.

$$\langle p|\Psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dr \langle p|r\rangle \langle r|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dr \Psi(r) e^{-ipr/\hbar} = \text{TF}[\Psi(r)](p) \equiv \Psi(p) \quad (78)$$

donc $\Psi(r) = \text{TF}^{-1}[\langle p|\Psi\rangle]$. L'équation (76) devient :

$$|\Psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dr \text{TF}^{-1}[\langle p|\Psi\rangle](r) |r\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \langle p|\Psi\rangle \int_{-\infty}^{+\infty} dr e^{ipr/\hbar} |r\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \langle p|\Psi\rangle |p\rangle \quad (79)$$

où l'on a reconnu la décomposition du ket $|p\rangle$ dans la base $\{|r\rangle\}$ dans la dernière égalité. L'ensemble $\{|p\rangle\}_p$ constitue ainsi une base continue de $\mathfrak{H}$. On procède de même en 3D :

$$\langle p|\Psi\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \iiint_{-\infty}^{+\infty} d^3\mathbf{r} \Psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}$$

d. *Réalisation φ_n .* Plus généralement, soit $\{|\varphi_n\rangle\}_n$ une base orthonormée discrète formée par exemple par le spectre discret d'un opérateur hermitique, on a :

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} \Psi_n |\varphi_n\rangle \quad \text{avec} \quad \Psi_n = \langle \varphi_n|\Psi\rangle = \iiint d^3\mathbf{r} \varphi_n^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) \quad (80)$$

Les Ψ_n forment la réalisation φ_n de $|\Psi\rangle$. La dernière égalité donne les coefficients de cette réalisation dans la réalisation r .

e. *Réalisation ϕ_α .* Un opérateur (hermitique) peut avoir un spectre continu de valeurs propres α . Les vecteurs propres $\{|\phi_\alpha\rangle\}_\alpha$ forment un ensemble continu. On a :

$$|\Psi\rangle = \int d\alpha \Psi_\alpha |\phi_\alpha\rangle \quad \text{avec} \quad \Psi_\alpha = \langle \phi_\alpha|\Psi\rangle = \iiint d^3\mathbf{r} \phi_\alpha^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) \quad (81)$$

Les Ψ_α constituent la réalisation ϕ_α de $|\Psi\rangle$. La dernière égalité donne les coefficients de cette réalisation dans la réalisation r .

Il existe des opérateurs qui possèdent à la fois un spectre discret et continu, on a alors :

$$|\Psi\rangle = \sum_n \Psi_n |\varphi_n\rangle + \int d\alpha \Psi_\alpha |\phi_\alpha\rangle \quad (82)$$

4. Opérateurs

On peut manipuler les opérateurs avec la notation bracket :

$$\hat{A}|\Psi\rangle = |\hat{A}\Psi\rangle \quad ; \quad \langle\Phi|\hat{A} = \langle\hat{A}^\dagger\Psi| \quad ; \quad \langle\Phi|\hat{A}|\Psi\rangle = \langle\Phi|\hat{A}\Psi\rangle = \langle\hat{A}^\dagger\Phi|\Psi\rangle$$

a. *Opérateur de projection.* Soit $|\Phi\rangle$ tel que $\langle\Phi|\Phi\rangle = 1$ et $\hat{P}_\Phi = |\Phi\rangle\langle\Phi|$ l'opérateur projection sur Φ , on a la projection orthogonale de $|\Psi\rangle$ sur $|\Phi\rangle$:

$$\hat{P}_\Phi|\Psi\rangle = |\Phi\rangle\langle\Phi|\Psi\rangle \quad (83)$$

On a bien sûr $\hat{P}_\Phi^2 = \hat{P}_\Phi$. On peut étendre cette définition à la projection $\hat{P}_p$ sur le sous espace engendré par $\mathfrak{C}_p = \{|i\rangle\}_{i \in [1,p]}$ (base discrète) ou $\mathfrak{C}_p = \{|\mathbf{r}\rangle\}_{\mathbf{r} \in \mathfrak{P}}$ (base continue) :

$$\hat{P} = \sum_{i=1}^p |i\rangle\langle i| \quad (\text{base discrète}) \quad ; \quad \hat{P} = \int_{\mathfrak{P}} d^3\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}| \quad (\text{base continue}) \quad (84)$$

La propriété précédente est toujours vérifiée. De plus, on a la relation de fermeture :

$$\sum_{i=1}^{\infty} |i\rangle\langle i| = \hat{1} \quad (\text{base discrète}) \quad ; \quad \int d^3\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}| = \hat{1} \quad (\text{base continue}) \quad (85)$$

Exemple III.6. On considère un vecteur d'état $|\Psi\rangle$, on peut décomposer ce vecteur d'état sur une base continue :

$$|\Psi\rangle = \hat{1}|\Psi\rangle = \int d^3\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\Psi\rangle = \int d^3\mathbf{r} \Psi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle$$

IV. POSTULATS FONDAMENTAUX

1. Postulat n° 1 (Etats quantiques)

À tout instant t , l'état d'un système quantique est entièrement caractérisé par un vecteur d'état $|\Psi(t)\rangle$ appartenant à l'espace de Hilbert complexe $\mathfrak{H}$ des états quantiques.

2. Postulat n° 2 (Quantification)

À toute grandeur physique mesurable A , on peut associer un opérateur hermitique $\hat{A}$, appelé *observable*, qui agit sur l'espace $\mathfrak{H}$. Les valeurs mesurables de A sont alors les valeurs propres de l'observable $\hat{A}$. L'hamiltonien est donc l'observable associée à l'énergie en vertu de l'équation de SCHRÖDINGER stationnaire $\hat{\mathcal{H}}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ qui identifie les énergies E aux valeurs propres de l'opérateur $\hat{\mathcal{H}}$.

3. Règle de symétrisation des opérateurs

Les grandeurs de la mécanique classique sont exprimées en fonction des vecteurs position et impulsion $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$. On a :

$$\mathbf{r} \longrightarrow \hat{\mathbf{R}} \quad (86)$$

$$\mathbf{p} \longrightarrow \hat{\mathbf{P}} \quad (87)$$

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} \longrightarrow \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} \quad (88)$$

$$U(\mathbf{r}) \longrightarrow U(\hat{\mathbf{R}}) \quad (89)$$

En mécanique classique, $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} = \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}$. Ce n'est pas généralement le cas en mécanique quantique. De plus, l'opérateur $\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{P}}$ n'est pas hermitien. En effet, à 1D par exemple, $(\hat{X}\hat{P}_X)^\dagger = \hat{P}_X^\dagger \hat{X}^\dagger = \hat{P}_X \hat{X} \neq \hat{X} \hat{P}_X$. Ainsi, on doit symétriser :

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} \longrightarrow \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{P}} + \hat{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{R}}) \quad (90)$$

4. Valeurs moyennes et mesures

Soit la fonction d'onde $|\Psi\rangle = \sum_n c_n |u_n\rangle$ où $\{|u_n\rangle\}_n$ est une base propre d'une certaine observable $\hat{A}$ et α_n les valeurs propres non dégénérées correspondantes. Dans un état propre u_n , la valeur α_n de l'observable du système est donnée par $\alpha_n = \langle u_n | \hat{A} | u_n \rangle$. Plus généralement, on peut écrire :

$$\langle W \rangle \equiv \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 \alpha_n \quad (91)$$

D'après le 2^e postulat, les seules valeurs mesurables sont les valeurs α_n . Si l'on effectue un grand nombre de mesures $N \gg 1$ de l'énergie sur un système dans un état quelconque $|\Psi\rangle$, on obtiendra un certain nombre de fois n_j la valeur α_j . On a alors :

$$N \gg 1 \quad \Rightarrow \quad \mathbb{P}(\alpha_j) \approx \frac{n_j}{N} \quad (92)$$

La valeurs moyenne $\langle W_{\text{exp}} \rangle$ des valeurs obtenues à partir de ces N mesures est :

$$\langle W_{\text{exp}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_j n_j \alpha_j \approx \sum_j \mathbb{P}(\alpha_j) \alpha_j \quad (93)$$

Si on suppose $\langle W \rangle = \langle W_{\text{exp}} \rangle$, on voit par identification que $|c_n|^2$ représente la probabilité d'obtenir pour résultat α_n lors de la mesure⁷.

7. Interprétation statistique de M. BORN (1926).

5. Postulat n° 3 (Règle de Born)

Soit $\hat{A}$ une observable. Soit α une valeur propre (possiblement dégénérée) de $\hat{A}$, et $\hat{P}_\alpha$ le projecteur sur le sous-espace propre associé à α . La probabilité d'obtenir α lors d'une mesure de cette observable sur un système dans l'état Ψ est :

$$\mathbb{P}(\alpha) = \langle \Psi | \hat{P}_\alpha | \Psi \rangle = \sum_{k=1}^g |\langle u^k | \Psi \rangle|^2$$

où $\{|u^k\rangle\}$ est une base orthonormée du sous-espace propre, et g est l'ordre de dégénérescence.

6. Postulat n° 4 (Effondrement spontané)

Soit $\hat{A}$ une observable. Soit α une valeur propre (possiblement dégénérée) de $\hat{A}$, et $\hat{P}_\alpha$ le projecteur sur le sous-espace propre associé à α . Après avoir effectué une mesure de cette observable sur un système dans l'état Ψ et obtenu la valeur α , l'état quantique s'effondre dans l'état propre correspondant à la valeur α :

$$|\Psi_{\text{après}}\rangle = \hat{P}_\alpha |\Psi\rangle \quad (94)$$

On dit qu'il y a effondrement de la superposition, ou réduction de la fonction d'onde, au moment de la mesure.

7. Postulat n° 5 (Equation de SCHRÖDINGER)

L'opérateur hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}(t)$ d'un système est l'observable associée à l'énergie totale de ce système. L'évolution dans le temps du vecteur d'état $|\Psi(t)\rangle$ est régie par l'équation de SCHRÖDINGER : $\hat{\mathcal{H}}(t) |\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle$.

8. Théorème d'EHRENFEST

La dérivée d'une grandeur physique ne peut pas être définie en mécanique quantique de la même manière qu'en mécanique classique, à cause du principe d'incertitude de HEISENBERG :

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \quad (95)$$

En effet, en mécanique quantique, une grandeur ayant une valeur déterminée à un instant donné peut ne pas avoir une valeur précise à l'instant suivant. Par simplicité, on notera la valeur moyenne $\langle \hat{A} \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$. Alors :

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \left(\frac{d \langle \Psi |}{dt} \right) \hat{A} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{A} \left(\frac{d | \Psi \rangle}{dt} \right) \quad (96)$$

Avec $\frac{d|\Psi\rangle}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}(t) |\Psi\rangle$ et $\frac{d\langle\Psi|}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle\Psi| \hat{\mathcal{H}}(t)$, on a :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle &= \langle \Psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \Psi \rangle + \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} \hat{A} - \hat{A} \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle \\ &= \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle + \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{\mathcal{H}}(t), \hat{A}(t)] \rangle \end{aligned} \quad (97)$$

Cette identité est analogue à la relation classique :

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \{H, f\}$$

9. Constante du mouvement

Si $\hat{A}$ ne dépend pas explicitement du temps, alors on a $\langle \partial \hat{A} / \partial t \rangle = 0$, donc $\langle d\hat{A} / dt \rangle = (i/\hbar) \langle [\hat{\mathcal{H}}(t), \hat{A}(t)] \rangle$. Les grandeurs physiques pour lesquelles on a $\langle \partial \hat{A} / \partial t \rangle = 0$ ainsi que $[\hat{\mathcal{H}}(t), \hat{A}(t)] = 0$ donnent donc $d\langle \hat{A} \rangle / dt = 0$, ainsi :

$$\forall |\Psi\rangle, \forall t, \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \text{cst} \quad (98)$$

Exemple IV.1. Soit $\hat{A}(t) = \hat{\mathcal{H}}(t)$ avec $\langle \partial \hat{\mathcal{H}} / \partial t \rangle = 0$. L'hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps donc est lui-même une constante du mouvement, il s'agit de l'énergie moyenne du système $E = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle = \text{cst}$.

10. Théorème de HELLMANN-FEYNMAN

Lorsque $|\Psi\rangle$ est un état propre de $\hat{A}$, $\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} \hat{A} - \hat{A} \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle$ est nul même si $\hat{A}$ et $\hat{\mathcal{H}}$ ne commutent pas. Par conséquent on a aussi $d\langle \hat{A} \rangle / dt = 0$ et

$$\forall t, \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \text{cst} \quad (99)$$

11. Relations d'EHRENFEST

Soit $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathbf{P}}^2 / (2m) + U(\hat{\mathbf{R}})$. Comme $\hat{\mathbf{R}}$ et $\hat{\mathbf{P}}$ ne dépendent pas explicitement du temps, on a :

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{R}} \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathcal{H}}] \rangle = -\frac{i}{\hbar} \left\langle \left[\hat{\mathbf{R}}, \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} \right] \right\rangle = \frac{1}{m} \langle \hat{\mathbf{P}} \rangle \quad (100)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{P}} \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{\mathbf{P}}, \hat{\mathcal{H}}] \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{\mathbf{P}}, U(\hat{\mathbf{R}})] \rangle = -\langle \nabla U(\hat{\mathbf{R}}) \rangle \quad (101)$$

Ces identités sont analogues aux équations de Hamilton classiques :

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\mathbf{p}}{m} \quad ; \quad \frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\nabla U(\mathbf{r})$$

On peut démontrer par récurrence les relations suivantes :

$$[\hat{X}, F(\hat{P}_X)] = i\hbar F'(\hat{P}_X) \quad (102)$$

$$[\hat{P}_X, G(\hat{X})] = -i\hbar G'(\hat{X}) \quad (103)$$

où F et G sont deux fonctions d'opérateurs. On a donc en particulier :

$$\begin{aligned} [\hat{X}, \hat{P}_X] &= i\hbar \hat{1} \\ \left[\hat{X}, \frac{\hat{P}_X^2}{2m} \right] &= i\hbar \frac{\hat{P}_X}{m} \end{aligned}$$

Exemple IV.2. Vérifions $[\hat{X}, \hat{P}_X] = i\hbar \hat{1}$. On applique :

$$\begin{aligned} [\hat{X}, \hat{P}_X] \phi(x) &= (\hat{X} \hat{P}_X - \hat{P}_X \hat{X}) \phi(x) \\ \phi(x) &= \hat{X} (\hat{P}_X \phi(x)) - \hat{P}_X (\hat{X} \phi(x)) \\ &= \hat{X} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \phi(x) \right) + i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x \phi(x)) \\ &= -i\hbar x \frac{\partial}{\partial x} \phi(x) + i\hbar \phi(x) + i\hbar x \frac{\partial}{\partial x} \phi(x) \\ &= i\hbar \phi(x) \end{aligned}$$

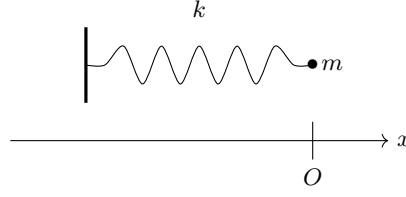


FIGURE 3 – Oscillateur harmonique à une dimension.

V. OSCILLATEUR HARMONIQUE

A. L'oscillateur harmonique en physique

On a la position d'équilibre $x = 0$ telle que $V'(0) = 0$ et $V(0) = 0$. L'hamiltonien du système est :

$$\mathcal{H}(x, p_x) = \frac{p_x^2}{2m} + \underbrace{\frac{1}{2}kx^2}_{\equiv V(x)} = \mathcal{H}(f) \quad (104)$$

x_1 et x_2 sont les points de rebroussement classiques : $E = V(x_{1,2})$ (cf. figure 4). Ce potentiel harmonique permet par exemple de modéliser l'électron de l'atome d'hydrogène au voisinage de sa position d'équilibre. Il permet aussi de modéliser la vibration des atomes dans un cristal et la quantification du champ électromagnétique.

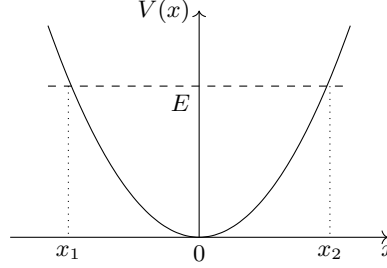


FIGURE 4 – Potentiel harmonique.

B. Équation de SCHRÖDINGER des états stationnaires

On se place dans une situation à 1D :

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \xrightarrow{\langle x|} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \right) \Psi(x) = E\Psi(x) \quad (105)$$

Les états sont ici liés car $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} V(x) = +\infty$ donc le spectre sera complètement discret. Les valeurs propres sont non dégénérées par théorème car le système n'a qu'un seul degré de liberté. On a $V(-x) = V(x)$ donc les fonctions d'ondes ont une parité d'espace bien définie (elles sont soit paires, soit impaires).

C. Niveaux d'énergie

On a l'opérateur hamiltonien $\hat{\mathcal{H}} = \hat{P}_X^2/(2m) + (m/2)\hat{X}^2$. On pose la pulsation $\omega = \sqrt{k/m}$. On introduit trois nouveaux opérateurs $\hat{Q}$, $\hat{P}$ et $\hat{\mathcal{H}}_1$ sans dimensions physiques tels que :

$$\hat{Q} \equiv \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{1/2} \hat{X} \quad ; \quad \hat{P} \equiv \frac{\hat{P}_X}{\sqrt{m\hbar\omega}} \quad ; \quad \hat{\mathcal{H}}_1 \equiv \frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar\omega} \quad (106)$$

On peut écrire :

$$\hat{\mathcal{H}} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \Rightarrow \hat{\mathcal{H}}_1 |\Psi\rangle = \frac{E}{\hbar\omega} |\Psi\rangle = \frac{1}{2}(\hat{P}^2 + \hat{Q}^2) |\Psi\rangle \quad (107)$$

On définit deux nouveaux opérateurs (les opérateurs d'échelle, ou de seconde quantification) $\hat{A}$ l'opérateur d'annihilation et $\hat{Q}$ l'opérateur création :

$$\hat{A} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{Q} + i\hat{P}) \quad ; \quad \hat{A}^\dagger \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{Q} - i\hat{P}) \quad (108)$$

$\hat{P}$ et $\hat{Q}$ sont hermitiques donc $\hat{P}^\dagger = \hat{P}$ et $\hat{Q}^\dagger = \hat{Q}$. $\hat{A} \neq \hat{A}^\dagger$ donc $\hat{A}$ n'est pas hermitique, ce n'est pas une observable.

$$\begin{aligned} \hat{A}^\dagger \hat{A} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{Q} - i\hat{P}) \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{Q} + i\hat{P}) \\ &= \frac{1}{2}(\hat{P}^2 + \hat{Q}^2) + i\frac{1}{2}[\hat{Q}, \hat{P}] \\ &= \hat{\mathcal{H}}_1 - \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (109)$$

On pose alors :

$$\hat{N} \equiv \hat{A}^\dagger \hat{A} \Rightarrow \hat{\mathcal{H}}_1 = \hat{N} + \frac{1}{2} \quad (110)$$

L'objectif est de trouver les états propres et énergies propres de $\hat{N}$.

$$\hat{N} |\nu\rangle = \nu |\nu\rangle \quad (111)$$

On va utiliser :

- $[\hat{A}, \hat{A}^\dagger] = \hat{1}$;
- $[\hat{N}, \hat{A}^\dagger] = \hat{A}^\dagger$;
- $[\hat{N}, \hat{A}] = -\hat{A}$.

On veut démontrer que $\nu \geq 0$.

$$\begin{aligned} \langle \nu | \hat{N} | \nu \rangle &= \langle \nu | \hat{A}^\dagger \hat{A} | \nu \rangle = \langle \hat{A} \nu | \hat{A} \nu \rangle = \| \hat{A} \nu \|^2 \geq 0 \\ \langle \nu | \hat{N} | \nu \rangle &= \nu \langle \nu | \nu \rangle = \nu \\ &\Rightarrow \nu \geq 0 \end{aligned} \quad (112)$$

On étudie l'action de $\hat{A}$ sur les vecteurs propres de $\hat{N}$:

$$[\hat{N}, \hat{A}] |\nu\rangle = \hat{N} \hat{A} |\nu\rangle - \hat{A} \hat{N} |\nu\rangle = -\hat{A} |\nu\rangle \quad (113)$$

Or, avec $\hat{N} |\nu\rangle = \nu |\nu\rangle$, on a :

$$\hat{N} \hat{A} |\nu\rangle = (\nu - 1) \hat{A} |\nu\rangle \quad (114)$$

d'où $\hat{A} |\nu\rangle$ vecteur propre de $\hat{N}$ pour la valeur propre $(\nu - 1)$. Notons $|\nu - 1\rangle$ le vecteur propre de $\hat{N}$ relatif à la valeur propre $(\nu - 1)$, donc :

$$|\nu - 1\rangle = (\alpha - 1) \hat{A} |\nu\rangle, \quad \alpha \in \mathbf{C} \quad (115)$$

On cherche désormais à fixer la valeur de α :

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \nu | \hat{A} \nu \rangle &= \langle \nu | \hat{A}^\dagger \hat{A} | \nu \rangle = \langle \nu | \hat{N} | \nu \rangle = \nu \langle \nu | \nu \rangle \\ \langle \hat{A} \nu | \hat{A} \nu \rangle &= \alpha^* \alpha \langle \nu - 1 | \nu - 1 \rangle = |\alpha|^2 \langle \nu - 1 | \nu - 1 \rangle \\ &\Rightarrow |\alpha| = \sqrt{\nu} \end{aligned} \quad (116)$$

Puisque les vecteurs d'état sont définis à un facteur de phase près, on peut choisir ce facteur de sorte que $\alpha \in \mathbf{R} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\nu}$, d'où :

$$\hat{A} |\nu\rangle = \sqrt{\nu} |\nu - 1\rangle \quad (117)$$

De la même manière, on démontre que :

$$\hat{A}^\dagger |\nu\rangle = \sqrt{\nu + 1} |\nu + 1\rangle \quad (118)$$

d'où la notion d'opérateur d'échelle. Si $\hat{A} |\nu\rangle = 0$, alors la norme est nulle :

$$\langle \nu | \hat{N} | \nu \rangle = \nu \langle \nu | \nu \rangle = \langle \hat{A} \nu | \hat{A} \nu \rangle = 0 \Rightarrow \nu = 0 \quad (\text{état fondamental}) \quad (119)$$

Si on applique $\hat{A}^\dagger$ à l'état fondamental :

$$\hat{A}^\dagger |0\rangle = \sqrt{1} |1\rangle \quad (120)$$

de même :

$$\hat{A}^\dagger |1\rangle = \sqrt{2} |2\rangle \quad (121)$$

On généralise l'action de $\hat{A}^\dagger$, on a $\nu = n \in \mathbf{N}$ et :

$$\hat{A}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \Rightarrow |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{A}^\dagger)^n |0\rangle \quad (122)$$

Ainsi :

$$\hat{N} |n\rangle = \hat{A}^\dagger \hat{A} |n\rangle = \hat{A}^\dagger (\sqrt{n} |n-1\rangle) = \sqrt{n} \hat{A}^\dagger |n-1\rangle = \sqrt{n} \sqrt{n} |n\rangle = n |n\rangle \quad (123)$$

On a $(|0\rangle, |1\rangle, \dots, |n\rangle, |n+1\rangle)$ vecteurs propres de $\hat{N}$ pour les valeurs propres $(0, 1, \dots, n, n+1)$. On a alors $(|0\rangle, |1\rangle, \dots, |n\rangle, |n+1\rangle)$ vecteurs propres de $\hat{\mathcal{H}}_1$ pour les valeurs propres $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, n + \frac{1}{2}, (n+1) + \frac{1}{2})$. On a donc :

$$\hat{\mathcal{H}} |n\rangle = E_n |n\rangle \quad \text{avec} \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (\text{niveaux d'énergies}) \quad (124)$$

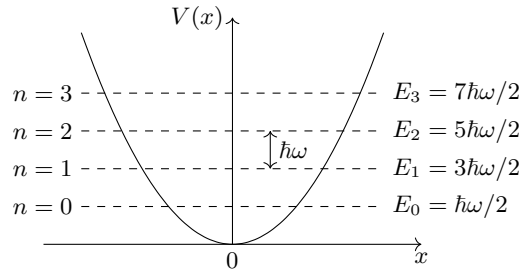


FIGURE 5 – Potentiel harmonique.

Note V.1. *Il existe une énergie de point zéro : l'état fondamental a une énergie non nulle. Ce phénomène, caractéristique de la physique quantique, existe aussi théorie quantique des champs où il est à la base de la notion de vide quantique (voir p. ex. l'effet CASIMIR⁸).*

8. Plus de détails : Casimir (wikipédia).

D. Fonction d'onde des états stationnaires

On utilise $\hat{A}|0\rangle = 0$.

1. Représentation dans l'espace réel

On a par définition $\langle x|n\rangle = \Psi_n(x)$.

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{Q} + i\hat{P}\right) = \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{1/2}\hat{X} + i\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}\hat{P}_X \quad ; \quad \langle x|0\rangle \equiv \Psi_0(x) \quad (125)$$

On a en représentation x :

$$\langle x|\hat{A}|0\rangle = 0 \Leftrightarrow \left(\frac{m\omega}{\hbar}x + \frac{d}{dx}\right)\Psi_0(x) = 0 \quad (126)$$

avec $\hat{P}_X \rightarrow -i\hbar \frac{d}{dx}$, $\hat{P}_X|p_x\rangle = p_x|p_x\rangle$ et $\hat{X}|x\rangle = x|x\rangle$. L'équation (126) est une équation différentielle du premier ordre (on pose $y \equiv \Psi_0(x)$, $\alpha \equiv \frac{m\omega}{\hbar}$) :

$$(126) \Rightarrow \left(\alpha x + \frac{d}{dx}\right)y = 0 \Rightarrow \alpha xy + \frac{dy}{dx} = 0 \Rightarrow \alpha x + \frac{1}{y} \frac{dy}{dx} \Rightarrow \frac{dy}{y} = -\alpha x dx \quad (127)$$

d'où :

$$\Psi_0(x) = C \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) = C e^{-\alpha x^2/2} \quad (128)$$

On détermine C en imposant $\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi_0(x)|^2 dx = 1$.

$$\Psi_0(x)^* \Psi_0(x) = |C|^2 e^{-\alpha x^2} \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (129)$$

Puisque $\Psi_0(x)$ est déterminé à un coefficient de phase près, on peut choisir $C \in \mathbf{R}$ d'où :

$$\begin{aligned} \Psi_0(x) &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \\ \Psi_0(Q) &= \pi^{-1/4} e^{-Q^2/2} \end{aligned} \quad (130)$$

On peut écrire :

$$\begin{aligned} \hat{A}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{Q} - \frac{d}{dQ}\right) \Rightarrow \Psi_n(Q) = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{A}^\dagger)^n \Psi_0(Q) \\ \Psi_n(Q) &= \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}2^n n!}\right)^{1/2} \left(Q - \frac{d}{dQ}\right)^n \underbrace{e^{-Q^2/2}}_{F(Q)} \end{aligned} \quad (131)$$

On cherche à exprimer les $\Psi_n(Q)$ avec les polynômes orthogonaux d'HERMITE. Avec $n = 1$:

$$\left(Q - \frac{d}{dQ}\right)e^{-Q^2/2} = e^{-Q^2/2}(-1)^1 e^{Q^2} \frac{d}{dQ}(e^{-Q^2}) \quad (132)$$

Or, $-e^{-Q^2/2}e^{Q^2}(-2Q)e^{-Q^2} = e^{-Q^2/2}e^{Q^2}e^{-Q^2} \underbrace{2Q}_{H_1(Q)}$, et on peut aussi montrer que :

$$\left(Q - \frac{d}{dQ}\right)^n e^{-Q^2/2} = e^{-Q^2/2}(-1)^n \frac{d^n}{dQ^n} e^{-Q^2} = e^{-Q^2/2} H_n(Q) \quad (133)$$

avec $H_n(Q) \equiv (-1)^n e^{Q^2} \frac{d^n}{dQ^n} e^{-Q^2}$ polynôme de C. HERMITE. On a alors :

$$\Psi_n(Q) = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}2^n n!}\right)^{1/2} e^{-Q^2/2} H_n(Q) \quad (134)$$

On peut calculer :

- pour $n = 0$, $H_0(Q) = 1$;
- pour $n = 1$, $H_1(Q) = 2Q$;
- pour $n = 2$, $H_2(Q) = 4Q^2 - 2$;
- pour $n = 3$, $H_3(Q) = 8Q^3 - 12Q$;
- ...

On a aussi la formule de récurrence $2QH_n = H_{n+1} + 2nH_{n-1}$. On peut écrire avec $Q = \sqrt{\alpha}x$ et $\alpha = \frac{m\omega}{\hbar}$:

$$\Psi_n(x) = \alpha^{1/4} (\sqrt{\pi} \pi^n n!) e^{-\alpha x^2/2} H_n(\sqrt{\alpha}x) \quad (135)$$

2. Représentation dans l'espace réciproque

Par définition, $\langle p_x | n \rangle \equiv \tilde{\Psi}_n(p_x)$. À cause de la symétrie entre $\hat{X}^2$ et $\hat{P}_X^2$ dans l'hamiltonien, on a directement :

$$\tilde{\Psi}_n(p_x) = \beta^{1/4} (\sqrt{\pi} 2^n n!)^{-1/2} e^{-\beta p_x^2/2} H_n(\sqrt{\beta} p_x) \quad (136)$$

avec $\beta = \frac{1}{m\hbar\omega}$ (on a réalisé la substitution $\alpha \leftrightarrow \beta$ et $x \leftrightarrow p_x$). Avec la relation de fermeture $\int_{-\infty}^{+\infty} |p_x\rangle\langle p_x| dx = \hat{1}$:

$$\langle p_x | n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \langle p_x | x \rangle \langle x | n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{-ip_x x/\hbar} \Psi_n(x) \quad (137)$$

d'où :

$$\langle p_x | x \rangle = \text{TF}(\Psi_n(x)) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{-ip_x x/\hbar} \quad (138)$$

E. Valeurs moyennes, relation d'incertitude (W. HEISENBERG) et théorème du viriel

1. Valeurs moyennes dans les états stationnaires

On cherche $\langle \hat{X} \rangle_n \equiv \langle n | \hat{X} | n \rangle$ (resp. $\langle \hat{P}_X \rangle_n \equiv \langle n | \hat{P}_X | n \rangle$). Or $\hat{X} = \frac{1}{\sqrt{2}} \lambda (\hat{A} + \hat{A}^\dagger)$ (resp. $\hat{X} = \frac{i}{\sqrt{2}} \lambda' (\hat{A} - \hat{A}^\dagger)$). On a alors pour $\hat{X}$:

$$\langle n | \hat{X} | n \rangle = \langle n | \frac{\lambda}{2} (\hat{A} + \hat{A}^\dagger) | n \rangle = \frac{\lambda}{2} [\langle n | \hat{A} | n \rangle + \langle n | \hat{A}^\dagger | n \rangle] \quad (139)$$

avec $\hat{A} \propto |n-1\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$ et $\hat{A}^\dagger \propto |n+1\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$: d'où :

$$\langle n | \hat{X} | n \rangle \propto \frac{\lambda}{2} [\sqrt{n} \langle n | n-1 \rangle + \sqrt{n+1} \langle n | n+1 \rangle] = 0 \quad (140)$$

car $\langle n | n-1 \rangle = \langle n | n+1 \rangle = 0$ (de manière générale, $\langle n | n' \rangle = \delta_{nn'}$).

Note V.2. On peut aussi écrire $\langle n | \hat{X} | n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \Psi_n^*(x) x \Psi_n(x) = 0$.

On montre de la même manière :

$$\langle n | \hat{P}_X | n \rangle = 0 \quad (141)$$

On peut aussi calculer :

$$\langle n | \hat{A}^2 | n \rangle = \langle n | \hat{A} \hat{A} | n \rangle = \sqrt{n} \langle n | \hat{A} | n-1 \rangle = \sqrt{n} \sqrt{n-1} \langle n | n-2 \rangle = 0 \quad (142)$$

et de la même manière :

$$\langle n | (\hat{A}^\dagger)^2 | n \rangle = 0 \quad (143)$$

et aussi :

$$\begin{aligned} \hat{X}^2 &= \frac{\lambda^2}{2} (\hat{A} + \hat{A}^\dagger)^2 = \frac{\lambda^2}{2} (\hat{A}^2 + (\hat{A}^\dagger)^2 + \hat{A} \hat{A}^\dagger + \hat{A}^\dagger \hat{A}) \\ \hat{P}_X^2 &= \frac{\lambda'^2}{2} (\hat{A} - \hat{A}^\dagger)^2 = \frac{\lambda'^2}{2} (-\hat{A}^2 - (\hat{A}^\dagger)^2 + \hat{A} \hat{A}^\dagger + \hat{A}^\dagger \hat{A}) \end{aligned} \quad (144)$$

On montre alors :

$$\langle n|\hat{X}^2|n\rangle = \frac{\lambda^2}{2} [\langle n|\hat{A}^2|n\rangle + \langle n|(\hat{A}^\dagger)^2|n\rangle + \langle n|\hat{A}^\dagger\hat{A}|n\rangle + \langle n|\hat{A}\hat{A}^\dagger|n\rangle] \quad (145)$$

avec :

- $\langle n|\hat{A}^2|n\rangle = \langle n|(\hat{A}^\dagger)^2|n\rangle = 0$;
- $\langle n|\hat{A}^\dagger\hat{A}|n\rangle = n$;
- $\langle n|\hat{A}\hat{A}^\dagger|n\rangle = n + 1$.

Donc :

$$\langle n|\hat{X}^2|n\rangle = (2n + 1) \frac{\hbar}{2m\omega} \quad (146)$$

De la même manière :

$$\langle n|\hat{P}_X^2|n\rangle = (2n + 1) \frac{\hbar m\omega}{2} \quad (147)$$

2. Principe d'incertitude de W. HEISENBERG

On a les écarts quadratiques moyens :

$$\begin{aligned} \Delta X_n^2 &\equiv \langle n|\hat{X}^2|n\rangle - (\langle n|\hat{X}|n\rangle)^2 \quad ; \quad \Delta P_{X,n}^2 \equiv \langle n|\hat{P}_X^2|n\rangle - (\langle n|\hat{P}_X|n\rangle)^2 \\ \Rightarrow (\Delta X \Delta P_X)_n &= \sqrt{\langle \hat{X}^2 \rangle_n \langle \hat{P}_X^2 \rangle_n} = \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) \geq \frac{\hbar}{2} \end{aligned} \quad (148)$$

Pour $n = 0$, on a un minimum $\Delta X \Delta P_X = \frac{\hbar}{2}$. On a ce résultat car $\Psi_0(x)$ est une gaussienne. Quand $\hbar \rightarrow 0$, on se place dans la limite classique et on retrouve le déterminisme classique.

3. Comparaison entre classique et quantique : principe de correspondance

Valeur moyenne classique. On considère un oscillateur harmonique classique avec les conditions initiales $x(0) = a$ et $\dot{x}(0) = 0$.

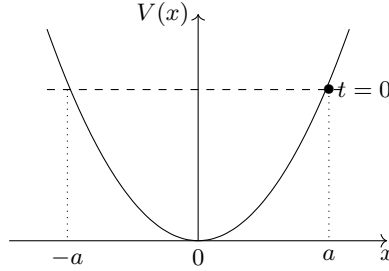


FIGURE 6 – Potentiel harmonique.

Pour simplifier, on pose $a = 1$. On a $x(t) = \cos(\omega t)$ avec $\omega^2 = \frac{k}{m}$ et on pose $T = \frac{2\pi}{\omega}$. On a :

$$\langle x^{2p} \rangle^{\text{cl}} \equiv \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x^{2p}(t) dt \equiv \overline{x^{2p}} \quad (149)$$

On a l'énergie totale $E = T + V$ (système conservatif) :

$$E = \text{cst} = V(t = 0) = \frac{1}{2}ka^2 = \frac{1}{2}m\omega^2a^2 \quad (150)$$

En mécanique quantique, $\hbar\omega(n + \frac{1}{2}) = \frac{1}{2}m\omega^2a^2$ pour comparer avec la mécanique classique. Alors :

$$\frac{m\omega}{\hbar} = \alpha = 2n + 1 \quad (151)$$

pour $p = 1$, on a :

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle^{\text{cl}} &= \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \cos^2(\omega t) dt = \frac{1}{2} \\ \langle \hat{X}^2 \rangle_n &\equiv \langle n | \hat{X}^2 | n \rangle = \frac{(2n+1)\hbar}{2m\omega} = \frac{m\omega}{\hbar} \frac{\hbar}{2m\omega} = \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (152)$$

On a bien $\forall n$, $\langle x^2 \rangle^{\text{cl}} = \langle \hat{X}^2 \rangle_n$. Pour $p \neq 1$, on a $\langle x^{2p} \rangle^{\text{cl}} \neq \langle \hat{X}^{2p} \rangle_n$. On pose $\forall p > 1$:

$$\delta_n^p \equiv \left(\frac{\langle n | \hat{X}^{2p} | n \rangle - \langle x^{2p} \rangle^{\text{cl}}}{\langle x^{2p} \rangle^{\text{cl}}} \right) \quad (153)$$

On a $\delta_n^p \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} 0$, on retrouve bien le comportement classique à la limite classique.

La probabilité quantique de trouver la particule entre x et $x + dx$ est :

$$\mathbb{P}_Q(x) dx = |\Psi_n(x)|^2 dx \quad (154)$$

La probabilité de trouver la particule entre t et $t + dt$ est $\frac{2dt}{T}$, quantité sans dimensions. Avec $\frac{dx}{dt} = -a\omega \sin(\omega t)$, on a :

$$\frac{2dt}{T} = \frac{2}{T} \left(\frac{dt}{dx} \right) dx = \mathbb{P}_{\text{cl}}(x) dx \quad (155)$$

avec $\mathbb{P}_{\text{cl}}(x) = 1/(\pi\sqrt{a^2 - x^2})$ (à démontrer). Pour comparer, on utilise $E = ka^2/2 = \hbar\omega(n + 1/2) \Rightarrow \alpha = 2n + 1$.

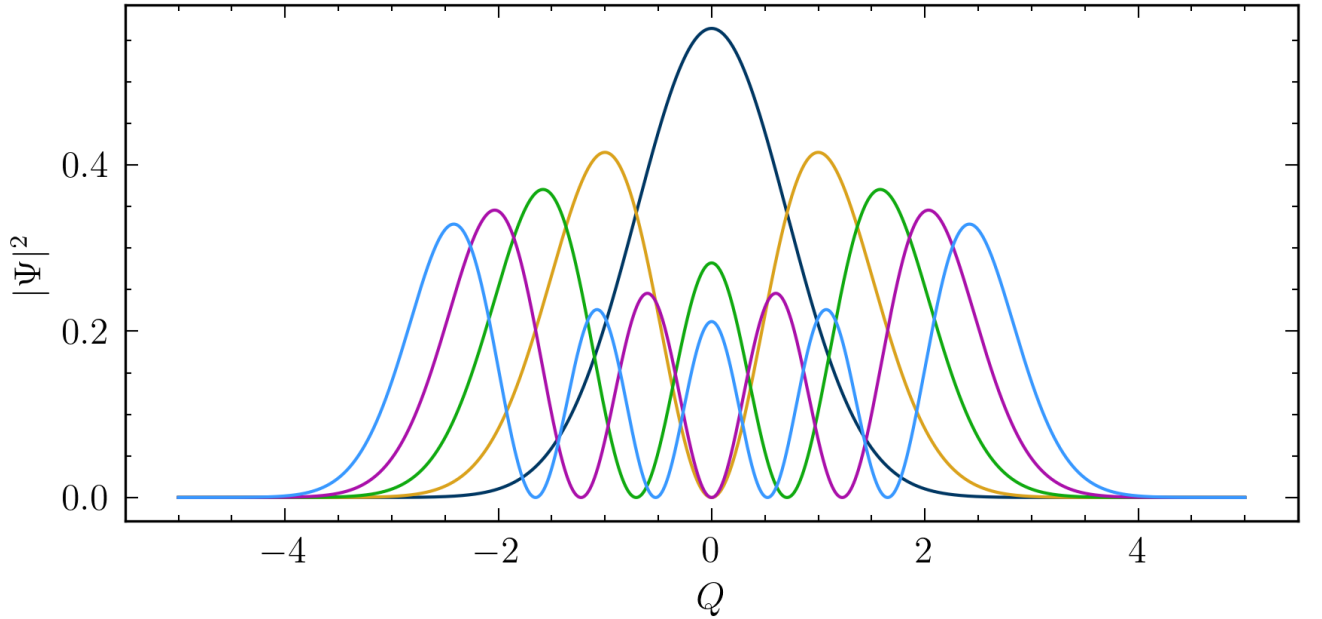


FIGURE 7 – Probabilités classique et quantique.

4. Théorème du viriel

On a vu que $\langle n | \frac{\hat{P}_X^2}{2m} | n \rangle = \frac{\hbar\omega}{4}(2n+1)$ et $\langle n | \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{X}^2 | n \rangle = \frac{\hbar\omega}{4}(2n+1)$. Ceci impose la relation :

$$\langle n | \hat{T} | n \rangle = \langle n | \hat{V} | n \rangle \quad (156)$$

C'est un cas particulier du théorème du viriel avec $\beta = 2$. On a en mécanique classique, $2\bar{T} = \beta\bar{V}$ pour $V(r) = \gamma r^\beta$.

- Si $\beta = 2$, on a un oscillateur harmonique, alors $2\bar{T} = 2\bar{V} \Rightarrow \bar{T} = \bar{V}$;
- Si $\beta = -1$, on a un potentiel coulombien ou gravifique, alors $2\bar{T} = -\bar{V}$.

VI. LE MOMENT CINÉTIQUE

En mécanique classique, on a le moment cinétique $\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. On a vu en mécanique analytique la relation :

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \{\mathcal{H}, f\} \quad (157)$$

où $\{\cdot, \cdot\}$ est le crochet de POISSON. Si f ne dépend pas explicitement du temps *i.e.* $\partial f / \partial t = 0$ alors :

$$\{\mathcal{H}, f\} = 0 \Leftrightarrow \frac{df}{dt} = 0 \Leftrightarrow f \text{ est une constante du mouvement} \quad (158)$$

On considère désormais un système de particules *non soumis* à un champ extérieur (système fermé). Lors d'une rotation arbitraire, l'hamiltonien du système ne change pas puisque toutes les positions d'un tel système sont équivalentes dans l'espace. Mathématiquement, cela veut dire que si $\hat{R}$ est un opérateur de rotation dans l'espace, alors :

$$\forall \Psi, \hat{R}\hat{\mathcal{H}}|\Psi\rangle = \hat{\mathcal{H}}\hat{R}|\Psi\rangle \Leftrightarrow [\hat{\mathcal{H}}, \hat{R}] = 0 \Leftrightarrow \mathcal{H} \text{ est invariant par rotation} \quad (159)$$

où $[\cdot, \cdot]$ est le commutateur. Par définition, la grandeur qui se conserve lors d'une rotation s'appelle le moment cinétique orbital. On associe à $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ l'opérateur :

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{R}} \times \hat{\mathbf{P}} = \begin{pmatrix} \hat{Y}\hat{P}_Z - \hat{Z}\hat{P}_Y \\ \hat{Z}\hat{P}_X - \hat{X}\hat{P}_Z \\ \hat{X}\hat{P}_Y - \hat{Y}\hat{P}_X \end{pmatrix} \quad (160)$$

Note VI.1. Au produit scalaire $\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}$ on associe $\frac{1}{2}(\hat{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{R}} + \hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{P}})$ (règle de symétrisation). Cependant, dans la définition (160), tous les opérateurs commutent.

On a les **relations de commutation** :

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \quad ; \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x \quad ; \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y \quad (\text{structure de } \mathfrak{lie}) \quad (161)$$

Du point de vue des dimensions, $[\hat{L}_{x,y,z}] = [\hbar]$.

Démonstration. On a $ZP_Z - P_ZZ = i\hbar$ (Achtung bicyclette) donc : (on note les opérateurs $\hat{X} = X$ et $\hat{1}$ est sous-entendu)

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= L_x L_y - L_y L_x \\ &= (Y P_Z - Z P_Y)(Z P_X - X P_Z) - (Z P_X - X P_Z)(Y P_Z - Z P_Y) \\ &= Y P_Z Z P_X - Y P_Z X P_Z - Z P_Y Z P_X + Z P_Y X P_Z \\ &\quad - Z P_X Y P_Z + Z P_X Z P_Y + X P_Z Y P_Z - X P_Z Z P_Y \\ &= Y P_X P_Z Z - X Y P_Z^2 - Z^2 P_X P_Y + X P_Y Z P_Z \\ &\quad - Y P_X Z P_Z + Z^2 P_X P_Y + X Y P_Z^2 - X P_Y P_Z Z \\ &= (Y P_X - X P_Y) P_Z Z + (X P_Y - Y P_X) Z P_Z \\ &= (Y P_X - X P_Y) P_Z Z + (X P_Y - Y P_X) (P_Z Z - i\hbar) \\ &= -i\hbar(X P_Y - Y P_X) \\ &= i\hbar(Y P_X - X P_Y) \\ &= i\hbar L_Z \end{aligned} \quad (162)$$

La démonstration est identique pour les relations suivantes. □

On définit

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \equiv \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (163)$$

On a :

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_x] = [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_y] = [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (164)$$

Démonstration. Pour L_x (on note $\hat{X} = X$ et $\hat{1}$ est sous-entendu) :

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{L}}^2, L_x] &= \underbrace{[L_x^2, L_x]}_0 + [L_y^2, L_x] + [L_z^2, L_x] \\ &= -i\hbar L_y L_z - i\hbar L_z L_y + i\hbar L_z L_y + i\hbar L_y L_z \\ &= 0 \end{aligned} \quad (165)$$

□

Ainsi, $\hat{\mathbf{L}}$ et $\hat{L}_{x,y,z}$ ont une base commune de vecteurs propres. On a la représentation sphérique des opérateurs $\hat{L}_{x,y,z}$ (on choisit ici $\hat{L}_z$) :

$$\langle r, \theta, \phi | \hat{L}_z | \Psi \rangle \Rightarrow \begin{cases} \hat{L}_x = i\hbar \left(\sin(\phi) \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot(\theta) \cos(\phi) \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos(\phi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot(\theta) \sin(\phi) \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \end{cases} \quad (166)$$

Démonstration. Montrons que $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \equiv \hat{X}\hat{P}_Y - \hat{Y}\hat{P}_X$. $\hat{L}_z$ correspond à la rotation du système autour de l'axe (Oz). On a :

$$\begin{aligned} x &= r \sin(\theta) \cos(\phi) \quad ; \quad y = r \sin(\theta) \sin(\phi) \quad ; \quad r \cos(\phi) \\ \frac{\partial}{\partial \phi} &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \phi} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \phi} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \phi} \\ \frac{\partial x}{\partial \phi} &= -r \sin(\theta) \sin(\phi) \equiv -y \quad ; \quad \frac{\partial y}{\partial \phi} = r \sin(\theta) \cos(\phi) \equiv y \quad ; \quad \frac{\partial z}{\partial \phi} = 0 \\ &\Rightarrow \frac{\partial}{\partial \phi} = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned} \quad (167)$$

On a alors :

$$\begin{aligned} \hat{P}_Y &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad ; \quad \hat{P}_X = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ \Rightarrow L_z &= -i\hbar x \frac{\partial}{\partial y} + i\hbar y \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned} \quad (168)$$

Montrons que $\hat{L}_x = \hat{Y}\hat{P}_Z - \hat{Z}\hat{P}_Y$ avec $\hat{P}_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$ et $\hat{P}_Y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$. On a :

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (169)$$

On cherche à exprimer $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$ et $\frac{\partial}{\partial z}$ en fonction de $\frac{\partial}{\partial r}$, $\frac{\partial}{\partial \theta}$ et $\frac{\partial}{\partial \phi}$:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (170)$$

On calcule $\frac{\partial r}{\partial x}$ à partir de $r^2 = x^2 + y^2 + z^2 = f(x, y, z)$. $d(r^2) = df$ avec $dy = dz = 0$:

$$\begin{aligned} 2r dr &= \frac{\partial f}{\partial x} dx + \underbrace{\frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz}_0 \\ &\Rightarrow \frac{\partial f}{\partial x} = 2x \\ \Rightarrow \frac{dr}{dx} &= \frac{x}{r} = \frac{r \sin(\theta) \cos(\phi)}{r} = \sin(\theta) \cos(\phi) \end{aligned} \quad (171)$$

On calcule $\frac{\partial \theta}{\partial x}$ de la même manière :

$$\begin{aligned}
 z &= r \cos(\theta) \Rightarrow z^2 = r^2 \cos^2(\theta) \\
 &\Rightarrow \cos^2(\theta) = f(x, y, z) = \frac{z^2}{r^2} \\
 &\Rightarrow d(\cos^2(\theta)) = df \quad \text{et} \quad dy = dz = 0 \\
 &\Rightarrow -2 \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z^2}{\partial x^2 + y^2 z^2} \right) dx \\
 &= \frac{-z^2 2x}{(x^2 + y^2 + z^2)^2} dx \\
 &= \frac{-2r^2 \cos^2(\theta) + \sin(\theta) \cos(\phi) dx}{r^4} \\
 &\Rightarrow \frac{d\theta}{dx} = \frac{\cos(\theta) \cos(\phi)}{r}
 \end{aligned} \tag{172}$$

On calcule de la même manière :

$$\frac{d\phi}{dx} = -\frac{\sin(\phi)}{r \sin(\theta)} \tag{173}$$

On a alors (on démontre de la même manière les équations selon y et z) :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial r} (\sin(\theta) \cos(\phi)) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\cos(\theta) \cos(\phi)}{r} \right) - \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\sin(\phi)}{r \sin(\theta)} \right) \\ \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial r} (\sin(\theta) \sin(\phi)) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\cos(\theta) \sin(\phi)}{r} \right) + \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\cos(\phi)}{r \sin(\theta)} \right) \\ \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial r} (\cos(\theta)) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\sin(\theta)}{r} \right) \end{cases} \tag{174}$$

On obtient alors :

$$\begin{cases} \hat{L}_x = i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right) = i\hbar \left(\sin(\phi) \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot(\theta) \cos(\phi) \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{L}_y = z(-i\hbar) \frac{\partial}{\partial x} - x(-i\hbar) \frac{\partial}{\partial z} = i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \left(\cos(\phi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot(\theta) \sin(\phi) \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \end{cases} \tag{175}$$

□

On définit l'opérateur $\hat{L}_{\pm} \equiv (\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y) = \hbar e^{\pm i\phi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$. On a :

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathbf{L}}^2 &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \\
 &= -\hbar \left[\frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]
 \end{aligned} \tag{176}$$

Cet équation est pratique en particulier dans l'expression du laplacien en coordonnées sphériques :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2} \right] \tag{177}$$

$[\hat{\mathbf{L}}^2, L_z] = 0$ donc ont la même base de vecteurs propres.

$$\hat{L}_z |\Psi\rangle = m\hbar |\Psi\rangle \tag{178}$$

On cherche le vecteur propre $|\Psi\rangle$. En représentation position (en coordonnée sphérique) :

$$\langle r, \theta, \phi | \Psi \rangle = \Psi(r, \theta, \phi) = \Psi(\mathbf{r}) \tag{179}$$

Avec $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$, l'équation (178) devient alors l'équation différentielle d'ordre 1 :

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \Psi(r, \theta, \phi) = m\hbar \Psi(r, \theta, \phi) \tag{180}$$

On peut donc écrire $\Psi(r, \theta, \phi) = f(r, \theta)e^{-im\phi}$, où $f(r, \theta)$ est une fonction arbitraire de r et θ . La physique nous impose que $\Psi(\mathbf{r})$ soit une fonction uniforme de $\mathbf{r}$ i.e. que Ψ prenne la même valeur lorsque l'on change $\phi \rightarrow \phi + 2\pi$ donc $m \in \mathbf{Z}$.

Opérateurs d'échelle. $\hat{L}_+ = L_x + i\hat{L}_y$ et $\hat{L}_- = L_x - i\hat{L}_y$. Ce ne sont pas des observables car ne sont pas hermitiques. De plus :

1. $\hat{L}_+^\dagger = L_-$;
2. $[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar\hat{L}_z$;
3. $[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm\hbar\hat{L}_\pm$;
4. $[\hat{\mathbf{L}}, L_\pm] = 0$

On a aussi les relations :

$$\begin{aligned}\hat{L}_+\hat{L}_- &= \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z \\ \hat{L}_-\hat{L}_+ &= \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z\end{aligned}\tag{181}$$

Démonstration. On note $\hat{X} = X$ et $\hat{1}$ est sous-entendu.

$$\begin{aligned}L_+L_- &= (L_x + iL_y)(L_x - iL_y) \\ &= L_x^2 + iL_yL_x - iL_xL_y + L_y^2 \\ &= \mathbf{L}^2 - L_z^2 + i(L_yL_x - L_xL_y) \\ &= \mathbf{L}^2 - L_z^2 + \hbar L_z\end{aligned}\tag{182}$$

□

Notons $\hbar m$ et $\hbar^2 l(l+1)$ les vecteurs propres de $\hat{L}_z$ et $\hat{\mathbf{L}}^2$. Soient $|l, m\rangle$ les vecteurs propres communs. On a :

$$\begin{cases} \hat{L}_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle \\ \hat{\mathbf{L}}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle \end{cases} \quad \text{et} \quad \langle l, m | l', m' \rangle = \delta_{l', l} \delta_{m', m}\tag{183}$$

On a :

- $l \geq 0$ car les valeurs propres de $\hat{\mathbf{L}}^2$ sont positives (comme somme de carrés d'opérateurs hermitiens) ;
- $\|\hat{L}_+ |l, m\rangle\|^2 \geq 0$, et :

$$\begin{aligned}\|\hat{L}_+ |l, m\rangle\|^2 &= \langle l, m | \hat{L}_- \hat{L}_+ |l, m\rangle \\ &= \langle l, m | \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z |l, m\rangle \\ &= \langle l, m | \hat{\mathbf{L}}^2 |l, m\rangle - \langle l, m | \hat{L}_z^2 |l, m\rangle - \hbar \langle l, m | \hat{L}_z |l, m\rangle \\ &= \hbar^2 l(l+1) \langle l, m | l, m\rangle - (\hbar m)^2 \langle l, m | l, m\rangle - \hbar \hbar m \langle l, m | l, m\rangle \\ &= \hbar^2 (l(l+1) - m^2 - m)\end{aligned}\tag{184}$$

donc $\|\hat{L}_+ |l, m\rangle\|^2 = \hbar^2 (l-m)(l+m+1) \geq 0$. De même, $\|\hat{L}_- |l, m\rangle\|^2 = \hbar^2 (l+m)(l-m+1) \geq 0$ donc :

$$-l \geq m \geq +l\tag{185}$$

Avec $[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm\hbar\hat{L}_\pm$:

$$\hat{L}_z \hat{L}_\pm |l, m\rangle = (\hat{L}_\pm \hat{L}_z + \hbar\hat{L}_\pm) |l, m\rangle = \hbar(m \pm 1) \hat{L}_\pm |l, m\rangle\tag{186}$$

donc $\hat{L}_\pm |l, m\rangle$ est un vecteur propre de $\hat{L}_z$ avec la valeur propre $\hbar(m \pm 1)$ donc :

- $\hat{L}_+$ fait croître d'une unité m ;
- $\hat{L}_-$ fait décroître d'une unité m .

La plus petite valeur de m est $-l$ et la plus grande valeur de m est $+l$ donc l'ensemble $\{\hat{L}_+ |l, -l\rangle, \dots, \hat{L}_+ |l, +l\rangle\}$ correspond à l'ensemble des vecteurs propres de $\hat{L}_z$ et $\{\hbar(-l, +1), \dots, \hbar(-l, +p)\}$ valeurs propres de $\hat{L}_z$, or la valeur maximale de m est l donc $p = 2l \Leftrightarrow l = \frac{p}{2}$. Comme $p \in \mathbf{N}$, l est un demi-entier, $l \in \{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots\}$. À une valeur de l correspond $2l + 1$ valeur de m . Comme $m \in \mathbf{Z}$, on a $m \in \mathbf{N}$. On a alors le spectre $\{|l, -l\rangle, \dots, |l, +l\rangle\}$. On a les matrices des opérateurs $\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$ (représentations des opérateurs dans la base $|l, m\rangle$) avec $\hat{L}_\pm |l, m\rangle$ un vecteur propre de $\hat{L}_z$ donc $\hat{L}_\pm |l, m\rangle = \lambda |l, m \pm 1\rangle$. Il ne reste qu'à déterminer λ :

$$\begin{aligned} \hat{L}_+ |l, m\rangle &= \lambda |l, m + 1\rangle \\ \|\hat{L}_+ |l, m\rangle\|^2 &= \langle l, m | \hat{L}_- \hat{L}_+ |l, m\rangle = \langle l, m + 1 | l, m + 1\rangle = |\lambda|^2 \end{aligned} \quad (187)$$

On avait vu que $\|\hat{L}_+ |l, m\rangle\|^2 = \hbar^2(l - m)(l + m + 1)$ donc :

$$|\lambda|^2 = \hbar[l(l + 1) - m(m + 1)] \quad (188)$$

De même :

$$\begin{aligned} \hat{L}_- |l, m\rangle &= \lambda' |l, m - 1\rangle \\ \Rightarrow |\lambda'|^2 &= \hbar^2[l(l + 1) - m(m - 1)] \end{aligned} \quad (189)$$

On a alors $((\lambda, \lambda') \in \mathbf{R}^2)$:

$$\hat{L}_\pm = \hbar \sqrt{l(l + 1) - m(m \pm 1)} |l, m \pm 1\rangle \quad (190)$$

$\hat{L}_z$ et $\hat{\mathbf{L}}$ sont hermitiens, donc $\langle l', m' | l, m\rangle = \delta_{l', l} \delta_{m', m}$. Ainsi :

$$\langle l', m' | \hat{L}_\pm |l, m\rangle = \hbar \sqrt{l(l + 1) - m(m \pm 1)} \delta_{m', m \pm 1} \delta_{l', l} \quad (191)$$

À partir de $\hat{L}_\pm$ on obtient $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ et $\hat{L}_z$ à partir de :

$$\begin{aligned} \hat{L}_+ &= \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad ; \quad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \\ \Rightarrow \hat{L}_x &= \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-) \quad ; \quad \hat{L}_y = \frac{i}{2}(\hat{L}_+ - \hat{L}_-) \end{aligned} \quad (192)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \langle l', m' | \hat{L}_x |l, m\rangle = \frac{\hbar}{2} \{ [l(l + 1) - l(m + 1)]^{1/2} \delta_{m', m + 1} + [l(l + 1) - m(m - 1)]^{1/2} \delta_{m', m - 1} \} \delta_{l', l} \\ \langle l', m' | \hat{L}_y |l, m\rangle = -\frac{i\hbar}{2} \{ [l(l + 1) - l(m + 1)]^{1/2} \delta_{m', m + 1} - [l(l + 1) - m(m - 1)]^{1/2} \delta_{m', m - 1} \} \delta_{l', l} \\ \langle l', m' | \hat{L}_z |l, m\rangle = \hbar m \delta_{m', m} \delta_{l', l} \end{cases}$$

Exemple VI.2. $l = 1$, $2l + 1 = 3$ états : $|1, -1\rangle$, $|1, 0\rangle$ et $|1, 1\rangle$. On a pour $\hat{L}_z$:

$$\begin{aligned} \langle 1, 1 | \hat{L}_z |1, 1\rangle &= \hbar \quad ; \quad \langle 1, 1 | \hat{L}_z |1, 0\rangle = 0 \quad \text{etc.} \\ \Rightarrow \hat{L}_z &= \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (193)$$

Pour $\hat{L}_x$:

$$\begin{aligned} \langle 1, 1 | \hat{L}_x |1, 0\rangle &= \frac{\hbar}{2} \{ [1 \times (1 + 1) - 0 \times (0 + 1)] + 0 \} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{2} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \quad \text{etc.} \\ \Rightarrow \hat{L}_x &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (194)$$

On calcul de même pour $\hat{L}_y$:

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad (195)$$

On a vu que $\Psi(r, \theta, \phi) = f(r, \theta)e^{im\phi}$ avec $m \in \mathbf{Z}$. Dans les expressions de $\hat{\mathbf{L}}^2$ et $\hat{L}_z^2$, r n'apparaît pas, donc :

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (196)$$

On a alors :

$$\begin{cases} \hat{L}_z \Psi = \hbar m \Psi \\ \hat{\mathbf{L}}^2 \Psi = \hbar^2 l(l+1) \Psi \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \hat{L}_z Y_{l,m}(\theta, \phi) = \hbar m Y_{l,m}(\theta, \phi) \\ \hat{\mathbf{L}}^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m}(\theta, \phi) \end{cases} \quad (197)$$

On peut écrire :

$$\begin{aligned} Y_{l,m}(\theta, \phi) &= F_{l,m}(\theta)e^{im\phi} \quad ; \quad \hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin(\theta)} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \\ &\Rightarrow \hat{\mathbf{L}}^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) = -\hbar^2 (\dots) F_{l,m} e^{im\phi} = \hbar l(l+1) Y_{l,m}(\theta, \phi) \\ &\Rightarrow \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin(\theta) \frac{d}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2(\theta)} + l(l+1) \right] F_{l,m}(\theta) = 0 \end{aligned} \quad (198)$$

On obtient une équation différentielle ordinaire du 2^e ordre. C'est une équation classique en théorie des fonctions sphériques. Elle a des solutions finies et univoques pour $l \in \mathbf{N}$ tels que $-m \geq l \geq m$. Soient $P_{l,m}(\cos(\theta))$ les polynômes de LEGENDRE associés. On donne les solutions :

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = (-1)^m \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{1/2} P_{l,m}(\cos(\theta)) e^{im\phi} \quad (199)$$

avec $P_{l,m}(u) = \frac{(1-u^2)^{u/2}}{2^l l!} \times \frac{\partial^{l+m}}{\partial u^{l+m}} [(u^2 - 1)^l]$. On a donc :

$$\left[(1-u^2) \frac{d^2}{du^2} - 2u \frac{d}{du} + l(l+1) - \frac{m^2}{1-u^2} \right] P_{l,m}(u) = 0 \quad (200)$$

Les $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ avec $l \neq m$ sont orthogonaux entre eux. On a par définition l'égalité $\langle \theta, \phi | l, m \rangle \equiv Y_{l,m}(\theta, \phi)$, donc :

$$\begin{aligned} \iint \langle l', m' | \theta, \phi \rangle \langle \theta, \phi | l, m \rangle d\Omega &= \delta_{l',l} \delta_{m',m} \\ &= \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} Y_{l',m'}^*(\theta, \phi) Y_{l,m}(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi = \delta_{l',l} \delta_{m',m} \\ &\Rightarrow \iint Y_{0,0}^*(\theta, \phi) Y_{0,0}(\theta, \phi) d\phi \sin(\theta) d\theta \end{aligned} \quad (201)$$

avec $d\Omega = d\phi d(\cos(\theta)) d\theta$

Exemple VI.3. $Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, $l = 0$, $\Omega = (\theta, \phi)$.

Pour $l = 1$: 3 composantes :

$$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) e^{-i\phi} \quad ; \quad Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta) \quad ; \quad Y_{1,1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) e^{i\phi} \quad (202)$$

Pour $n = 0$, on a $Y_{l,0}(\Omega) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos(\theta))$ avec P_l les polynômes de LEGENDRE, tels que $P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} [(x^2 - 1)^l]$. Ces polynômes sont orthogonaux entre eux pour le produit scalaire :

$$\langle P, Q \rangle = \int_{-1}^1 P(t) Q(t) dt \quad (203)$$

Il ne sont cependant pas normés. On a la relation de récurrence :

$$(l+1)P_{l+1}(x) = (2l+1)xP_l(x) + lP_{l-1}(x) = 0 \quad (204)$$

L'équation différentielle ordinaire associée est :

$$(1-x^2)y'' - 2xy' + l(l+1)y = 0 \quad \text{avec} \quad y(1) = 1 \quad (205)$$

C'est la seule solution définie au voisinage de 0 qui est continue jusqu'à 1.

VII. ATOME D'HYDROGÈNE

Le problème de l'atome d'hydrogène ($(p^\dagger + e^-) \rightarrow \text{H}$) a été résolu en 1926 par E. SCHRÖDINGER. L'anti-hydrogène ($(p^- + e^\dagger) \rightarrow \bar{\text{H}}$), brique de l'antimatière, a été produit et étudié pour la première fois en 1995 au CERN.

Atome d'hydrogène. Il est composé :

- d'un proton $p^\dagger$ de charge $q = +e > 0$ et de masse m_e ;
- d'un électron e^- de charge $q = -e < 0$ et de masse $m_p \gg m_e$ qui « orbite » autour du proton.

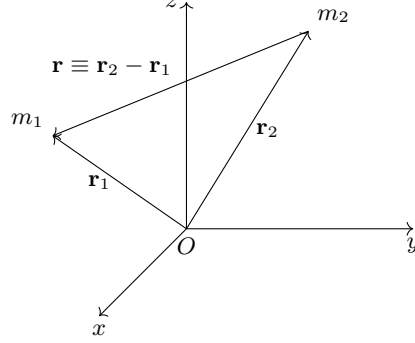


FIGURE 8 – Système de coordonnées.

Hypothèses. On ne considère aucune force extérieure au système. On suppose que l'interaction entre les particules ne dépend que de $r = \|\mathbf{r}\|$. Soit $U(r)$ l'énergie potentielle d'interaction.

L'opérateur hamiltonien du système s'écrit :

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}' &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{U}(r) \\ &= \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} + \hat{U}(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + \hat{U}(r)\end{aligned}\tag{206}$$

Soit $\mathbf{R}$ le rayon vecteur du centre d'inertie défini par :

$$\mathbf{R} \equiv \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \Rightarrow \frac{\mathbf{P}}{M} = \dot{\mathbf{R}}\tag{207}$$

avec $\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$ et $M = m_1 + m_2$. On décompose dans le système de coordonnées $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$, $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$. On pose :

$$\nabla_R^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \quad \text{et} \quad \nabla_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\tag{208}$$

On passe alors des coordonnées $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow (\mathbf{r}, \mathbf{R})$ avec :

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) &\rightarrow \hat{\mathcal{H}}''(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{p}, \mathbf{P}) \\ \hat{\mathcal{H}}'' &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 + \hat{U}(r) \equiv \hat{\mathcal{H}}_R + \hat{\mathcal{H}}_r\end{aligned}\tag{209}$$

avec $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ la masse réduite, $\hat{\mathcal{H}}_R = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2$ et $\hat{\mathcal{H}}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + \hat{U}(r)$. $\hat{\mathcal{H}}_R$ décrit un mouvement libre et a donc pour solution une onde plane de la forme $\Psi(\mathbf{R}, t) \propto e^{-i(Et - \mathbf{P} \cdot \mathbf{R})/\hbar}$. Pour l'atome d'hydrogène, $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e$. Le centre de masse du système se situe donc à une distance faible du proton. On choisit un référentiel $\mathcal{R}(O; x, y, z)$

ayant pour origine le centre de masse. r est alors la distance de l'électron au proton (assimilé au centre de masse du système). On a alors :

$$\hat{\mathcal{H}}_r |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \Psi(r, \theta, \phi) + U(r) \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi) \quad (210)$$

avec $\Psi(r, \theta, \phi) = \langle r, \theta, \phi | \Psi \rangle$ et $U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ l'énergie potentielle électrostatique. Le système possédant une symétrie sphérique, on utilise les coordonnées sphériques pour résoudre le problème. On peut alors exprimer :

$$\nabla_r^2 = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2} \right] \quad (211)$$

où $\hat{\mathbf{L}}$ est défini équation (163) et n'agit que sur les variables angulaires (θ, ϕ) . On a alors :

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \left[-\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2} \right] + U(r) \right\} \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi) \quad (212)$$

Dans un champ central à symétrie sphérique, le moment angulaire se conserve (théorème d'E. Nøther). Nous cherchons donc des états stationnaires pour lesquels $\hat{\mathbf{L}}^2$ et $\hat{L}_z$ ont des valeurs propres déterminées :

$$[\hat{\mathcal{H}}_r, \hat{\mathbf{L}}^2] = [\hat{\mathcal{H}}_r, \hat{L}_z] = 0 \quad (213)$$

Avec :

$$[\hat{\mathcal{H}}_r, \hat{\mathbf{L}}^2] = [\hat{\mathcal{H}}_{r,/(r)}, \hat{\mathbf{L}}^2] + [\hat{\mathcal{H}}_{r,/(r)}, \hat{\mathbf{L}}^2] = \left[\frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2}, \hat{\mathbf{L}}^2 \right] = 0 \quad (214)$$

et de même $[\hat{\mathcal{H}}_r, \hat{L}_z] = 0$, on peut alors écrire :

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) + Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (215)$$

avec $\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) = l(l+1) Y_{l,m}(\theta, \phi)$ et $\hat{L}_z Y_{l,m}(\theta, \phi) = \hbar m Y_{l,m}(\theta, \phi)$, $R(r)$ étant la partie radiale de la fonction d'onde. On a alors l'équation radiale :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - U(r)) R = 0 \quad (216)$$

Si on fait le changement de variable $R(r) = \frac{\chi(r)}{r}$, on a l'équation radiale réduite :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \chi}{dr^2} + \left(U(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \chi = E \chi \quad (217)$$

On passe alors de six degrés de liberté à une seule équation de SCHRÖDINGER à une dimension associée à $r \in \mathbf{R}_+$. On cherche donc à résoudre l'équation (217) sur une demi-droite $[0, +\infty[$. Le problème d'une particule dans un champ centrale à symétrie sphérique se ramène donc à l'étude d'un mouvement unidimensionnel sur une demi-droite limité par $r = 0$.

On pose $-\frac{\hbar^2}{2\mu} = 1$, alors $\Psi'' + u_l \Psi = E \Psi$. On suppose qu'il existe 2 fonctions d'ondes Ψ_1 et Ψ_2 différentes associées à la même valeur E_n de l'énergie du système.

$$\begin{cases} \Psi_1'' + u_l \Psi_1 = E_n \Psi_1 \\ \Psi_2'' + u_l \Psi_2 = E_n \Psi_2 \end{cases} \Rightarrow \frac{\Psi_1''}{\Psi_1} = \frac{\Psi_2''}{\Psi_2} = E_n - u_l \quad (218)$$

On a alors $\Psi_1'' \Psi_2 = \Psi_2'' \Psi_1$ ce qui donne par intégration $\Psi_1' \Psi_2 = \Psi_2' \Psi_1$ et donc $\Psi_1 = \alpha \Psi_2$, $\alpha \in \mathbf{R}$. Ainsi, Ψ_1 et Ψ_2 constituent une seule et même fonction d'onde. On en conclut que l'énergie du système n'est pas dégénérée.

Allure au voisinage de l'origine. On fait l'hypothèse $\lim_{r \rightarrow 0} r^2 U(r) = 0$. Ceci est vrai pour $U(r) \propto \frac{1}{r}$ pour l'atome d'hydrogène. C'est aussi le cas pour $U(r) \propto r^2$ pour l'oscillateur harmonique à trois dimensions.

On veut l'allure de $R(r)$ au voisinage de l'origine des coordonnées à partir de l'équation (216).

$$\lim_{r \rightarrow 0} [r^2 \times (216)] \Leftrightarrow \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - l(l+1) R = 0 \quad (219)$$

On cherche une solution de $R(r) \underset{r \rightarrow 0}{\simeq} \alpha r^p$. On utilise cette expression dans l'équation (219). On cherche alors p tel que $p(p+1) = l(l+1)$. l est donné et $p = l$ ou $p = -(l+1)$. Cette deuxième solution ne peut convenir car elle devient infinie pour $r = 0$ puisque $l \geq 0$. Ainsi, $p = l$ est l'unique solution physique du problème donc $R(r) \underset{r \rightarrow 0}{\simeq} \alpha r^l$ avec $\alpha = \text{cst}$. Les fonctions d'onde radiales dépendent de l qui figure dans l'équation différentielle. D'autre part, ces fonctions sont associées à une valeur propre $E_{k,l}$ où k est un paramètre discret ou continu (*i.e.* pour chaque valeur de l , on a un spectre de valeurs propres $E_{k,l}$). On peut alors écrire :

$$\Psi_{k,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{k,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (220)$$

et on a :

$$\hat{\mathcal{H}}_r |\Psi\rangle = E_{k,l} |\Psi\rangle \quad (221)$$

La fonction d'onde Ψ est entièrement déterminée par les valeurs de $E_{k,l}$, l , m et les observables $\hat{\mathcal{H}}_r$, $\hat{\mathbf{L}}^2$, $\hat{L}_z$ forment un ensemble complet d'observables.

- $l \in \mathbf{N}^*$ est le nombre quantique orbital ou azimutal ;
- $m \in \llbracket -l, +l \rrbracket$ est le nombre quantique magnétique (ZEEMAN) ;
- k est le nombre quantique radial.

Effectuons un changement de variable et de paramètre suivant :

$$x = \frac{2r\mu e^2}{n\hbar^2 4\pi\epsilon_0} = \frac{2}{n} \left(\frac{r}{a_0} \right) \quad (222)$$

avec x une variable sans dimension et $a_0 = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{\mu e^2}$ le rayon de N. BOHR. L'équation différentielle devient :

$$\frac{d^2 R}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dR}{dx} + \left(-\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{1}{4} + \frac{n}{x} \right) R = 0 \quad (223)$$

- Pour $x \ll 1$, on retrouve $R(x) \underset{x \ll 1}{\simeq} \alpha x^l$.
- Pour $x \gg 1$, si on omet les termes $\frac{1}{x}$ et $\frac{1}{x^2}$, alors on a :

$$\frac{d^2 R}{dx^2} = \frac{R}{4} \Rightarrow R(x) \underset{x \gg 1}{\simeq} e^{\pm x/2} \quad (224)$$

On conserve l'unique solution physique (évanescence à l'infini) $R(x) \underset{x \gg 1}{\simeq} e^{-x/2}$.

On en déduit :

$$R(x) = f(x) x^l e^{-x/2} \quad (225)$$

On injecte cette forme l'équation différentielle, ce qui donne :

$$x \frac{d^2 f}{dx^2} + (2l+2-x) \frac{df}{dx} + (n-l-1)f = 0 \quad (226)$$

Cette équation a pour solution des fonctions hypergéométriques dégénérées :

$$f(x) \equiv F(-n+l+1, 2l+2, x) \quad (227)$$

Toutes les solutions ne sont pas physiquement acceptables. On veut une solution finie en $x = 0$ et qui ne diverge pas à l'infini. Pour assurer la régularité mathématique de la fonction d'onde, on cherche une solution développable en série entière. On pose :

$$f(x) \equiv \sum_{k=0}^{+\infty} b_k x^k \quad (228)$$

On injecte dans l'équation différentielle, ce qui donne :

$$(k+1)(k+2l+2)b_{k+1} = (k+l+1-n)b_k \quad (229)$$

À partir de b_0 , on obtient tous les b_k . On étudie le comportement asymptotique pour les termes de rang k élevé ($k \gg 1$) :

$$b_{k+1} \underset{k \gg 1}{\simeq} \frac{1}{k} b_k \Rightarrow b_k \underset{k \gg 1}{\simeq} \frac{1}{k!} \Rightarrow f(x) \sim e^x \Rightarrow R(x) = x^l e^{-x/2} e^x = x^l e^{x/2} \quad (230)$$

Or cette solution n'est pas physiquement acceptable. Il faut qu'à partir d'un certain rang, le coefficient s'annule. Dans ce cas, $f(x)$ est une fonction polynomiale en x . Pour que la série s'arrête au terme d'indice k et devienne un polynôme, on doit avoir :

$$k + l + 1 - n = 0 \Rightarrow n = k + l + 1 \quad (231)$$

$k \in \mathbf{N}$, $l \in \mathbf{N}$ donc $n \in \mathbf{N}^*$.

— $n \in \mathbf{N}^*$ est le nombre quantique principal.

Les polynômes ainsi obtenus sont appelés les polynômes de LAGUERRE généralisés $L_n^k(x)$. Ils sont de degré k (le nombre quantique radial). Pour une valeur de n donnée, on doit avoir :

$$k = n - l - 1 \geq 0 \Rightarrow l \leq n - 1 \quad (232)$$

k donne le nombre de nœuds de la fonction d'onde radiale R :

$$\begin{aligned} L_n(x) &= e^x \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^n) \\ L_n^k(x) &\equiv \frac{d^k}{dx^k} L_n(x) = \frac{n!}{(n-k)!} \frac{d}{dx} (e^{-x} x^{n-k}) \end{aligned} \quad (233)$$

Les fonctions radiales sont réelles et normalisées *i.e.* :

$$\iiint \Psi_{k,l,m}(\mathbf{r}) \Psi_{k,l,m}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} r^2 R_{k,l}(r)^2 dr = 1 \quad (234)$$

Avec la notation $\Psi_{k,l,m}(\mathbf{r}) = R_{k,l}(r) Y_{l,m}(\hat{r})$:

$$\iiint R_{k,l}^*(r) Y_{l,m}^*(\hat{r}) R_{k,l}(r) Y_{l,m}(\hat{r}) r^2 dr d\hat{r} = \int_0^{+\infty} r^2 dr R_{k,l}^2(r) dr = 1 \quad (235)$$

On utilise couramment les lettres s, p, d, f pour les valeurs $l = 0, 1, 2, 3$. On a par exemple :

$$\begin{aligned} R_{1s}(r) &= 2a_0^{-3/2} e^{-r/a_0} \\ R_{2s}(r) &= 2(a_0)^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/(2a_0)} \\ &\dots \\ R_{n,l}(r) &= N_{n,l} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^l e^{-r/(na_0)} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0}\right) \end{aligned} \quad (236)$$

avec le facteur de normalisation $N_{n,l} = \frac{-2a_0^{-3/2}}{n^2} \left\{ \frac{[n-l-1]!}{[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2}$. Avec :

$$\int_0^{+\infty} r^2 R_{n,l}^2(r) dr = 1 = \int_0^{+\infty} \mathbb{P}_{n,l}(r) dr \quad (237)$$

où $\mathbb{P}_{n,l}$ est la probabilité de trouver l'électron de la couche (n, l) entre r et $r + dr$. On avait posé :

$$n^2 = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 E(4\pi\epsilon_0)} \Rightarrow E = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \Rightarrow E_n = -\frac{E_0}{2n^2} \quad (238)$$

avec $E_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$. L'état fondamental correspond à la valeur la plus petite de n *i.e.* $E_1 = -\frac{E_0}{2}$. En unités naturelles de la physique atomique, $\hbar = m_e = 4\pi\epsilon_0 = e = 1$, on a numériquement $E_0 = 1$ et $a_0 = 1$. Dans le système international, $E_0 = 27.226$ eV et $E_1 = -13.6$ eV.

Dégénérescence des niveaux d'énergie. E_n ne dépend que de n . Pour une valeur de n , on a $l \in \llbracket 0, n-1 \rrbracket$ et pour chaque l , on a $2l+1$ valeurs de m . On a alors la dégénérescence :

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (239)$$

Numériquement, $g_1 = 1$ ($1s$), $g_2 = 4$ ($2s$, $2p_{-1}$, $2p_0$, $2p_{+1}$).

Valeurs moyennes des puissances de r : théorème du viriel.

$$\begin{aligned}
 \langle R^\lambda \rangle_\Psi &= \langle \Psi | R^\lambda | \Psi \rangle \\
 &= \langle n, l, m | R^\lambda | n, l, m \rangle \\
 &= \iiint \Psi_{n,l,m}^*(r, \theta, \phi) r^\lambda \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) r^2 \sin(\theta) d\theta d\phi \\
 &= \int_0^{+\infty} R_{n,l}^2(r) r^{\lambda+2} dr
 \end{aligned} \tag{240}$$

On a :

$$\begin{aligned}
 \langle R \rangle &= \frac{a_0}{2} (3n^2 - l(l+1)) \quad ; \quad \langle R^2 \rangle = \frac{a_0^2}{2} (5n^2 + 1 - 3l(l+1)) n^2 \\
 \langle R^{-1} \rangle &= \frac{1}{a_0 n^2} \quad ; \quad \langle R^{-2} \rangle = \frac{1}{a_0^2 n^3 (l+1/2)}
 \end{aligned} \tag{241}$$

On a $\langle E \rangle_n = \langle T \rangle_n + \langle U \rangle_n$.

$$U(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Rightarrow \langle U \rangle_n = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle R^{-1} \rangle = -\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0) a_0 n^2} \tag{242}$$

avec $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$:

$$\langle U \rangle_n = -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} = 2 \langle E \rangle_n \tag{243}$$

Ce qui donne :

$$\langle U \rangle_n = 2 \langle T \rangle_n + 2 \langle U \rangle_n \Rightarrow 2 \langle T \rangle_n = -\langle U \rangle_n \tag{244}$$

Règles d'Aufbau. On a ici obtenu par le calcul trois des nombres quantiques qui caractérisent la configuration électronique d'un atome : le nombre quantique principal n qui indique la couche à laquelle l'électron appartient, le nombre quantique orbital l qui donne la sous-couche électronique, et le nombre quantique magnétique m qui précise l'orbitale. En ajoutant le nombre quantique magnétique de spin m_s , on complète la description de la structure électronique. Il est à présent possible de comprendre en quoi cette description est une approximation :

- on utilise les états propres de l'atome d'hydrogène pour décrire la structure électronique de n'importe quel atome, ce qui revient essentiellement à négliger l'interaction entre les électrons des atomes poly-électroniques ;
- on suppose que chaque électron est assigné à un état propre déterminé de l'atome d'hydrogène, alors que l'état d'un système peut être une superposition quantique d'états, ce qui revient à négliger l'intrication entre les électrons des atomes poly-électroniques.

Les pères de l'atomistique ont donc apporté des corrections au modèle afin de se rapprocher de la réalité :

- les énergies de l'atome d'hydrogène croissent avec n , alors que les énergies des atomes poly-électroniques croissent avec $n + l$ (règle de KLECHKOWSKI, il s'agit d'une correction semi-classique qui tient compte de l'interaction entre les électrons, on peut l'obtenir avec le modèle de THOMAS-FERMI) ;
- les atomes poly-électroniques cherchent à maximiser leur moment cinétique l et leur spin m_s (règles de HUND, il s'agit de corrections quantiques due au principe d'exclusion de Pauli appliqué aux électrons, on peut les obtenir par un calcul HARTREE-FOCK).