

# Physique Quantique I et II

Notes de cours

Prof. Frédéric Mila

*Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne*

*Avril 2010*



# Table des matières

<b>1</b>	<b>La Théorie des Quanta</b>	<b>1</b>
1.1	Introduction . . . . .	1
1.2	La Théorie de Bohr de l'Atome d'Hydrogène . . . . .	2
1.3	Les Règles de Bohr-Sommerfeld (1915) . . . . .	3
<b>2</b>	<b>La Quantification Canonique</b>	<b>5</b>
2.1	Introduction . . . . .	5
2.2	L'Oscillateur Harmonique . . . . .	7
2.3	Les Opérateurs $\hat{q}$ et $\hat{p}$ : la Théorie des Matrices . . . . .	11
2.4	La Quantification Canonique . . . . .	13
2.5	Les Relations d'Incertitude de Heisenberg . . . . .	14
<b>3</b>	<b>La Mécanique Ondulatoire</b>	<b>17</b>
3.1	Introduction . . . . .	17
3.2	L'Equation de Schrödinger . . . . .	18
3.3	L'Oscillateur Harmonique : Equation de Schrödinger . . . . .	19
3.4	Lien avec la Quantification Canonique : . . . . .	23
3.5	Interprétation de la Fonction d'Onde . . . . .	26
3.6	Éléments de Théorie de la Mesure . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Formulation Générale de la Mécanique Quantique</b>	<b>31</b>
4.1	Introduction . . . . .	31
4.2	Les Postulats . . . . .	31
4.3	Valeur Moyenne et Relation d'Incertitude . . . . .	35
4.4	Evolution temporelle : Schrödinger, Heisenberg et Ehrenfest . . . . .	37
4.5	La Représentation $\{ p\rangle\}$ . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Quelques Problèmes Simples en Dimension 1</b>	<b>47</b>

5.1	Introduction . . . . .	47
5.2	La Particule Libre : Paquet d'Ondes . . . . .	47
5.3	Potentiel Constant par Morceau et Conditions aux Limites . . . . .	54
5.4	Le Puits de Potentiel Carré . . . . .	56
5.5	La Marche de Potentiel . . . . .	62
5.6	Barrière de Potentiel. Effet Tunnel . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Mouvement dans un Potentiel Central</b>	<b>71</b>
6.1	Introduction . . . . .	71
6.2	L'Opérateur Moment Cinétique et l'Hamiltonien . . . . .	72
6.3	Le Spectre de $\hat{L}^2$ : Considérations Algébriques . . . . .	76
6.4	Moment Cinétique Orbital . . . . .	80
6.5	Les Harmoniques Sphériques . . . . .	83
6.6	Le Mouvement dans un Potentiel Coulombien . . . . .	86
6.7	Moment Magnétique . . . . .	94
<b>7</b>	<b>Spin</b>	<b>99</b>
7.1	Introduction . . . . .	99
7.2	Le Formalisme du Spin $\frac{1}{2}$ . . . . .	101
7.3	Les Matrices de Pauli . . . . .	102
7.4	Matrices de Pauli et Rotations . . . . .	104
7.5	L'électron non relativiste . . . . .	109
7.5.1	Moment cinétique orbital et spin . . . . .	110
<b>8</b>	<b>Addition des moments cinétiques</b>	<b>113</b>
8.1	Introduction . . . . .	113
8.2	Addition de deux moments cinétiques . . . . .	114
8.2.1	Coefficients de Clebsch-Gordan . . . . .	116
8.3	Application : l'électron dans un atome . . . . .	119
8.3.1	Structure fine de l'atome d'hydrogène . . . . .	121
<b>9</b>	<b>Symétries</b>	<b>123</b>
9.1	Introduction . . . . .	123
9.2	Les symétries fondamentales . . . . .	125
9.2.1	Transformations d'espace . . . . .	125
9.2.2	Renversement du temps . . . . .	131

9.2.3	Évolution temporelle . . . . .	133
9.3	Invariance et lois de conservation . . . . .	134
9.3.1	Symétries discrètes . . . . .	134
9.3.2	Symétries continues . . . . .	137
9.4	Éléments de théorie des groupes. Représentations . . . . .	139
9.4.1	Représentation d'un groupe . . . . .	139
9.5	Vecteurs, tenseurs et théorème de Wigner Eckart . . . . .	141
9.5.1	Vecteurs . . . . .	142
9.5.2	Tenseurs . . . . .	142
9.5.3	Tenseurs (sphériques) irréductibles de rang $k$ : . . . . .	144
<b>10 Méthodes d'approximation I : Problèmes indépendants du temps</b>		<b>147</b>
10.1	Approche variationnelle . . . . .	147
10.2	Théorie des perturbations non dégénérées . . . . .	149
10.2.1	Normalisation . . . . .	152
10.2.2	Condition de validité du développement . . . . .	153
10.2.3	Théorie de Brillouin-Wigner . . . . .	154
10.3	Théorie des perturbations dégénérées . . . . .	156
10.3.1	Calcul au premier ordre . . . . .	157
10.3.2	Calcul au deuxième ordre . . . . .	158
10.3.3	Hamiltonien effectif . . . . .	160
<b>11 Méthodes d'approximation II : Problèmes dépendants du temps</b>		<b>163</b>
11.1	Introduction-Opérateur d'évolution . . . . .	163
11.2	Les représentations de la mécanique quantique . . . . .	165
11.2.1	Représentation de Schrödinger . . . . .	166
11.2.2	Représentation de Heisenberg . . . . .	166
11.3	Représentation interaction : . . . . .	166
11.4	Probabilité de transition et règle d'or de Fermi . . . . .	168
11.4.1	Applications . . . . .	169
<b>12 Particules identiques</b>		<b>173</b>
12.1	Introduction . . . . .	173
12.2	Fermions. Principe de Pauli. . . . .	175
12.2.1	Energie d'un système de $N$ fermions sans interaction . . . . .	176
12.3	Bosons . . . . .	179
12.3.1	Bosons sans interaction . . . . .	180

---

12.4 L'espace de Fock . . . . .	180
<b>A Espace de Hilbert</b>	<b>183</b>
A.1 Généralités . . . . .	183
A.2 Espaces de Hilbert de dimension infinie : . . . . .	188
A.3 Projecteurs et Représentation Spectrale I : Dimension Finie . . . . .	191
A.4 Changements de Base et Opérateurs Unitaires . . . . .	194
A.5 Projecteurs et Représentation Spectrale II : Dimension Infinie . . . . .	197
A.6 Produit tensoriel . . . . .	201
<b>B Intégrales Gaussiennes</b>	<b>207</b>
B.1 Intégrale Gaussienne Réelle . . . . .	207
B.2 Intégrale Gaussienne Réelle avec un "Terme de Source" . . . . .	208
B.3 Intégrale Gaussienne Complexe . . . . .	208
B.4 Intégrale Gaussienne Complexe avec un "Terme de Source" . . . . .	210
B.5 Quelques Cas Particuliers . . . . .	211
B.6 Intégrales contenant une Gaussienne . . . . .	212
<b>C Règle de Cramer</b>	<b>215</b>

## Ouvrages Recommandés

Il existe de très nombreux ouvrages en français et en anglais traitant de la mécanique quantique.

### En français :

1. *La référence historique* : Messiah. Excellent livre, toujours la référence dans de nombreux domaines.
2. *La référence moderne* : Cohen-Tanoudji, Diu, Laloë. Livre très clair avec des calculs exceptionnellement bien expliqués et détaillés. Il est donc recommandé pour "démystifier" le côté **calculatoire** de la mécanique quantique. Il reste cependant difficile à consulter comme référence car il est très volumineux.
3. *Deux ouvrages plus récents* :
  - Le Bellac. Original dans ses choix, parle de problèmes d'actualité. Explications mathématiques précises mais concises.
  - Basdevant & Dalibard. Intéressant grâce à son CD ROM de démonstrations.
4. *La référence russe* : Landau & Lifshitz. Exceptionnel dans la concision et l'étendue des sujets abordés. Ouvrage auquel on revient souvent comme chercheur, il reste relativement difficile pour une première approche. Problème majeur : il n'utilise pas les notations modernes universellement employées de nos jours.

### En anglais :

1. *Les références un peu vieilles* :
  - Schiff
  - Merzbacher
2. *Un livre concis et astucieux* : Sakurai
3. *Une excellente compilation de notes de cours* : Baym

## Avant-Propos

La mécanique quantique est sans doute la plus grande révolution intellectuelle de l'histoire de la physique. Elle est remarquable à plus d'un titre :

- Elle est fondamentale dans pratiquement tous les domaines de la physique (physique atomique, physique moléculaire, physique des solides, optique, physique des particules, thermodynamique et physique statistique) dès qu'on s'intéresse à de petites dimensions (de l'ordre du diamètre d'un atome : 1 [Angström]  $\equiv 10^{-10}[m]$ ).

- Elle a permis de comprendre de très nombreux phénomènes qui étaient sans explications depuis de nombreuses années, comme par exemple les raies d'excitation de l'atome d'hydrogène, par à opposition à la relativité, qui a été avant tout prédictive.
- Elle n'a à ce jour pas été mise en défaut. Ses prédictions, aussi précises soient-elles, ont toujours été vérifiées.
- Elle repose sur des bases mathématiques et conceptuelles très fragiles. Dans beaucoup de contextes, il apparaît par exemple des divergences qu'on est obligé d'ignorer. Par ailleurs la formulation des développements les plus récents en physique des hautes énergies repose sur un objet mathématiquement mal défini, l'intégrale de chemin. Enfin, la définition précise des postulats repose sur la notion de mesure, qui fait encore l'objet de débats houleux.

Il y a donc de nombreuses façons **d'enseigner** la mécanique quantique, qu'il s'agisse du choix des problèmes mis en avant pour expliquer la nécessité d'une nouvelle théorie, ou qu'il s'agisse de la façon de présenter la théorie elle-même. Les choix faits dans ce cours ont été guidés d'une part par sa position dans le cursus des étudiants et d'autre part par mes goûts et orientations personnels. Comme ce cours intervient avant l'électrodynamique et la physique statistique, je me baserai sur les difficultés de la mécanique classique à expliquer la structure de l'atome pour motiver le développement de la théorie. Par ailleurs, je crois qu'on s'habitue à la mécanique quantique d'abord et avant tout en l'utilisant sur des problèmes concrets, et je mettrai l'accent sur l'extraordinaire puissance de la mécanique quantique à expliquer des phénomènes, en renvoyant à des cours plus spécialisés pour les développements mathématiques plus rigoureux sur tel ou tel aspect du formalisme.

# Chapitre 1

## La Théorie des Quanta

### 1.1 Introduction

L'idée que l'énergie d'un système ne pouvait prendre que certaines valeurs **dis-**  
**crètes** et non pas l'ensemble continu des valeurs prédites par la théorie classique du phénomène a été émise pour la première fois par Planck en 1900, qui, pour expliquer certaines particularités du rayonnement thermique, a supposé que l'énergie d'un champ électromagnétique de fréquence  $\nu$  ne pouvait prendre que des valeurs discrètes de la forme

$$E_n = nh\nu \quad (1.1)$$

où  $n$  est un entier et  $h$  une constante appelée *constante de Planck* ( $h = 6.6261 \cdot 10^{-34} [Js]$ ).<sup>1</sup>

En 1905, Einstein a suggéré que cette idée, considérée par Planck comme une astuce pour corriger la formule du rayonnement du corps noir, avait une certaine réalité. En effet, il avait été remarqué qu'il était possible d'extraire des électrons d'un solide en envoyant des ondes électromagnétiques (*effet photoélectrique*), mais que cela n'était pas toujours possible. Pour que l'effet se produise, il faut que la fréquence  $\nu$  du rayonnement soit supérieure à une fréquence  $\nu_0$ , et ce indépendamment de l'intensité du rayonnement. Einstein a suggéré l'interprétation suivante : pour éjecter un électron d'un solide, il faut lui fournir une énergie  $E_0$  (appelée travail de sortie). Supposons qu'une onde électromagnétique de fréquence  $\nu$  se comporte comme une collection de particules d'énergie  $h\nu$  appelées *photons*. Lors de l'interaction avec une telle onde électromagnétique<sup>2</sup>, un électron ne peut alors acquérir qu'une énergie égale à  $h\nu$ . Il ne pourra donc être éjecté que si la fréquence  $\nu$  est supérieure à  $\nu_0$  donnée par

$$h\nu_0 = E_0 \quad (1.2)$$

---

1. Voir cours de physique statistique pour la description de ce phénomène.

2. Si l'on fait l'approximation très raisonnable pour une source standard qu'un électron ne peut interagir qu'avec un seul photon à la fois.

C'est pour ce travail qu'Einstein a eu le prix Nobel.

Mais le premier exemple expérimental de quantification de l'énergie est antérieur. Il remonte à l'observation en 1885 par Balmer que les raies observées lors de la luminescence d'atomes d'hydrogène qui se désexcitent correspondent à des longueurs d'onde de la forme

$$\frac{1}{\lambda} = \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \frac{1}{\lambda_0}, \quad \frac{1}{\lambda_0} = 109677 \text{cm}^{-1} \quad (1.3)$$

La formule de Balmer correspond à  $n = 2$  et  $p \geq 3$  (longueur d'onde dans le visible), le cas  $n = 1$  (série de Lyman) correspond à des ondes UV. Les séries  $n = 3, 4, 5, \dots$  ont toutes été observées.

Finalement, Ritz a suggéré que la transition  $\frac{1}{\lambda} = \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \frac{1}{\lambda_0}$  correspondait à une différence entre deux termes spectraux :

$$\frac{1}{\lambda_n} = T_n - T_p \quad (1.4)$$

et que l'atome d'hydrogène était caractérisé par un terme spectral

$$T_n = \frac{1}{n^2} \frac{1}{\lambda_0} \quad (1.5)$$

## 1.2 La Théorie de Bohr de l'Atome d'Hydrogène

La théorie de Bohr est basée sur la formulation hamiltonienne du mouvement d'un électron autour d'un noyau. Le mouvement de Kepler, c'est-à-dire le mouvement dans un potentiel central de la forme  $-k/r$ , est séparable, et les orbites périodiques peuvent se décrire à l'aide des variables action-angle  $(I_r, \omega_r)$ ,  $(I_\theta, \omega_\theta)$  et  $(I_\varphi, \omega_\varphi)$  telles que  $I_r, I_\theta, I_\varphi$  soient des constantes et  $\omega_r, \omega_\theta$  et  $\omega_\varphi$  des fonctions linéaires du temps. Un calcul standard conduit à l'expression du nouvel hamiltonien sous la forme :

$$K(I_r, I_\theta, I_\varphi) = -\frac{mk^2}{2(I_r + I_\theta + I_\varphi)^2} \quad (1.6)$$

Une transformation canonique à l'aide de la fonction  $F_2(\omega_r, \omega_\theta, \omega_\varphi; I_1, I_2, I_3) = (\omega_\varphi - \omega_\theta) I_1 + (\omega_\theta - \omega_r) I_2 + \omega_r I_3$  conduit à de nouvelles variables action-angle  $(I_1, \omega_1)$ ,  $(I_2, \omega_2)$ ,  $(I_3, \omega_3)$  telles que :

$$\begin{aligned} I_1 &= I_\varphi \\ I_2 &= I_\theta + I_\varphi \\ I_3 &= I_r + I_\theta + I_\varphi \end{aligned} \quad (1.7)$$

En remplaçant  $k$  par  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ , on trouve finalement :

$$K = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2} \frac{1}{I_3^2} \quad (1.8)$$

Bohr remarqua que cette expression permet d'établir un lien avec les termes spectraux introduits par Ritz. En effet, si on fait l'hypothèse que  $I_3$  peut prendre les valeurs

$$I_3 = n\hbar, \quad \boxed{\hbar = \frac{h}{2\pi}}$$

$$\Rightarrow K(I_3 = n\hbar) = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (1.9)$$

$$\Rightarrow \boxed{E_n = -\frac{1}{n^2}\text{Ry}}, \quad 1\text{Ry} = 13.6 \text{ eV}$$

Cette expression de l'énergie est l'opposé de celle naturellement associée au terme spectral  $T_n$ . En effet, à une longueur d'onde  $\lambda$  est associée une fréquence  $\nu$  par  $\nu = c/\lambda$ , où  $c$  est la vitesse de la lumière, et à une fréquence  $\nu$  est associée une énergie  $E$  par  $E = h\nu$ , d'où  $E = hc/\lambda$ . Or, les expressions de  $E_n$  et de  $T_n$  conduisent à  $E_n = -hcT_n$ .

La théorie de Bohr consiste donc à supposer que l'électron ne peut occuper que des orbites périodiques telles que l'action soit un multiple entier de  $\hbar$ , et que l'énergie qu'il peut émettre lorsqu'un atome se désexcite ne peut être égale qu'à la différence entre les énergies de deux telles orbites.

### 1.3 Les Règles de Bohr-Sommerfeld (1915)

La "théorie des quanta" (ou "vieille mécanique quantique") est donc basée sur les *règles de Bohr-Sommerfeld* qui stipulent que le mouvement n'est possible que sur des orbites périodiques pour lesquels les variables actions de fréquence non nulles (comme  $I_3$  dans l'exemple précédent) sont des multiples entiers de  $\hbar$ .

Cette théorie a eu un succès considérable. Bohr la considérait comme "la voie royale vers la quantification", et à partir de 1915, on a essayé de l'appliquer à différents problèmes. Elle souffre néanmoins de sérieux désavantages :

1. D'un point de vue pratique, elle se base sur les variables action-angle. Elle suppose donc qu'on peut résoudre l'équation de Hamilton-Jacobi. Mais c'est en général impossible. Du coup, il a fallu développer des stratégies d'approximation pour les problèmes non-séparables, qui sont en général plus compliquées que le formalisme moderne.
2. Cette théorie est limitée aux orbites périodiques et ne fait aucune prédiction sur la diffusion des électrons, qui pourtant, comme nous le verrons, révèle des effets quantiques tout aussi importants.
3. Mais le problème le plus fondamental est que **cette théorie ne donne qu'une recette** sans remettre en cause la formulation de la mécanique ou de l'électro-

dynamique classique. Une particule chargée émet, en électrodynamique classique, des ondes électromagnétiques<sup>3</sup>. Elle doit donc perdre de l'énergie, et l'électron devrait finalement s'effondrer sur le noyau. Si cela ne se produit pas, il doit y avoir une raison plus profonde sur laquelle la théorie des quanta ne nous dit rien.

4. Finalement, si elle conduit au résultat rigoureusement exact pour le potentiel coulombien, on sait désormais qu'elle n'est pas exacte en général. Elle est valable dans la limite  $\hbar \rightarrow 0$  (elle donne le résultat dominant pour  $\hbar$  petit) modulo une modification des règles en :

$$I_i = \hbar (n_i + \gamma_i) \quad (1.10)$$

où  $\gamma_i$  est un nombre de l'ordre de l'unité appelé *indice de Maslov* qui dépend du type de degré de liberté et des conditions aux limites.

Exemple : Pour l'oscillateur harmonique défini par l'hamiltonien

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (1.11)$$

on a :

$$\begin{aligned} K &= \omega I \\ \Rightarrow E_n &= \hbar\omega n \end{aligned} \quad (1.12)$$

d'après la théorie des quanta. Le résultat exact est

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (1.13)$$

(voir chapitre suivant).

---

3. Voir cours d'électrodynamique.

# Chapitre 2

## La Quantification Canonique

### 2.1 Introduction

Pour aller au-delà de l'hypothèse ad-hoc de la théorie des quanta, il faut que la quantification des énergies possibles soit une conséquence logique de la théorie. Il faut donc modifier les hypothèses de départ.

Une possibilité qui pourrait sembler naturelle serait de modifier l'hamiltonien d'un système comme l'atome d'hydrogène pour que seules certaines trajectoires soient possibles, mais une telle approche reviendrait à remettre en cause la forme des lois de la physique des phénomènes à l'échelle macroscopique, ce qui n'est pas du tout satisfaisant.

En 1925, un jeune physicien, Werner Heisenberg (alors âgé de 24 ans), propose que ce n'est pas la forme de l'hamiltonien qu'il faut modifier, mais que c'est plutôt **la notion même de trajectoire qu'il faut abandonner**. Après tout, personne n'a pu observer le mouvement d'un électron autour d'un noyau. Tout ce qu'on a pu observer, ce sont les niveaux d'énergie possibles de l'électron autour du noyau.

Mais si l'hamiltonien s'exprime sous la forme classique, c'est-à-dire par exemple comme

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (2.1)$$

pour un oscillateur harmonique, quelles hypothèses faut-il faire sur  $q$ ,  $p$  et  $H$  pour que les valeurs observables de  $H$  soient discrètes ? La réponse de Heisenberg est que c'est possible si  $\hat{q}$ ,  $\hat{p}$  et  $\hat{H}$  sont des *opérateurs linéaires*, et que les valeurs *observables* sont les *valeurs propres* de ces opérateurs<sup>1</sup>. Plus précisément, Heisenberg a démontré que si  $\hat{q}$  et  $\hat{p}$  sont des opérateurs qui satisfont

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar\mathbb{1} = i\hbar \quad (2.2)$$

---

1. Il est conseillé de lire le début de l'annexe A avant d'aller plus loin. Il contient toutes les notions mathématiques nécessaires.

(où  $\mathbb{1}$  est l'opérateur *identité*<sup>2</sup>), les valeurs propres de  $\hat{H}$  sont de la forme

$$\hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n \in \mathbb{N}. \quad (2.3)$$

Le cheminement intellectuel qui a amené Heisenberg à cette hypothèse est assez compliqué, mais on peut arriver à cette relation par des arguments heuristiques simples.

Tout d'abord, pour que les valeurs propres de  $\hat{q}$ ,  $\hat{p}$  et  $\hat{H}$  soient réelles, le plus simple est de supposer que ce sont des opérateurs hermitiques.

Par ailleurs, si l'on veut conserver l'hypothèse que l'électron peut être n'importe où, et qu'il peut avoir n'importe quelle impulsion, il est logique de supposer que les valeurs propres possibles de  $\hat{q}$  et  $\hat{p}$  sont l'ensemble des réels.

Mais si  $\hat{q}$  et  $\hat{p}$  commutent, on pourrait les diagonaliser dans une base commune<sup>3</sup>, et sauf restriction supplémentaire, on pourrait donc trouver des états  $|\varphi_{q,p}\rangle$  tels que

$$\begin{aligned} \hat{q}|\varphi_{q,p}\rangle &= q|\varphi_{q,p}\rangle \\ \hat{p}|\varphi_{q,p}\rangle &= p|\varphi_{q,p}\rangle \end{aligned} \quad (2.4)$$

Ces états seraient donc également vecteurs propres de  $\hat{H}$ , de valeurs propres

$$\hat{H}|\varphi_{q,p}\rangle = \left( \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \right) |\varphi_{q,p}\rangle. \quad (2.5)$$

Autrement dit, si  $\hat{q}$  et  $\hat{p}$  commutent, le spectre de  $\hat{H}$  serait **l'ensemble des énergies possibles classiquement**.

On est donc conduit naturellement à supposer que  $\hat{q}$  et  $\hat{p}$  ne commutent pas. L'hypothèse "minimale" est de supposer que le commutateur est proportionnel à l'identité (on n'a introduit aucun autre opérateur à ce stade).

$$[\hat{q}, \hat{p}] = a\mathbb{1} \quad (2.6)$$

Mais

$$\begin{aligned} [\hat{q}, \hat{p}]^\dagger &= (\hat{q}\hat{p})^\dagger - (\hat{p}\hat{q})^\dagger = \hat{p}^\dagger\hat{q}^\dagger - \hat{q}^\dagger\hat{p}^\dagger = \hat{p}\hat{q} - \hat{q}\hat{p} = -[\hat{q}, \hat{p}] \\ \Rightarrow a^* &= -a \quad \Rightarrow a = i\alpha, \quad \alpha \in \mathbb{R} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Enfin, il faut introduire  $\hbar$  dans la théorie si on veut retrouver l'hypothèse de la théorie des quanta

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar \quad (2.8)$$

---

2. Pour éviter d'être redondant, on omettra parfois de l'écrire.

3. Voir l'annexe A.

## 2.2 L'Oscillateur Harmonique

Dans cette section, nous allons démontrer que l'hypothèse  $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$  conduit effectivement au spectre  $\hbar\omega (n + \frac{1}{2})$  pour  $\hat{H}$ . Dans ce contexte, on utilise plutôt  $\hat{x}$  à la place de  $\hat{q}$  :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \\ [\hat{x}, \hat{p}] &= i\hbar\end{aligned}\quad (2.9)$$

Il est commode d'introduire les combinaisons linéaires suivantes des opérateurs  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$  :

$$\begin{aligned}a &\equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} + i\frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}}\hat{p} \\ a^\dagger &\equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} - i\frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}}\hat{p} = \text{conjugué hermitique de } a\end{aligned}\quad (2.10)$$

Ces relations s'inversent en :

$$\begin{aligned}\hat{x} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a^\dagger + a) \\ \hat{p} &= i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}(a^\dagger - a)\end{aligned}\quad (2.11)$$

Calculons le commutateur de  $[a, a^\dagger]$ . D'après leurs expressions, il vient :

$$[a, a^\dagger] = -i\frac{1}{2\hbar}[\hat{x}, \hat{p}] + i\frac{1}{2\hbar}[\hat{p}, \hat{x}]\quad (2.12)$$

$$\Rightarrow \boxed{[a, a^\dagger] = 1}$$

Par ailleurs, l'hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{m\omega\hbar}{2}(a^\dagger - a)^2 \frac{1}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \frac{\hbar}{2m\omega}(a^\dagger + a)^2 \\ &= \frac{\hbar\omega}{4} \left[ -(a^\dagger - a)^2 + (a^\dagger + a)^2 \right] \\ &= \frac{\hbar\omega}{4} \left[ -(a^{\dagger 2} + a^2 - a^\dagger a - aa^\dagger) + (a^{\dagger 2} + a^2 + a^\dagger a + aa^\dagger) \right] \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} (a^\dagger a + aa^\dagger) \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} (a^\dagger a + a^\dagger a + 1) \\ \Rightarrow &\boxed{\hat{H} = \hbar\omega \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right)}\end{aligned}\quad (2.13)$$

Étudions désormais le spectre de l'opérateur  $a^\dagger a$ .

1. Les valeurs propres de  $a^\dagger a$  sont positives ou nulles.

Supposons en effet que  $a^\dagger a|\varphi\rangle = \lambda|\varphi\rangle$ , avec  $\langle\varphi|\varphi\rangle = 1$ . On a :

$$\lambda = \langle\varphi|a^\dagger a|\varphi\rangle = \|a|\varphi\rangle\|^2 \geq 0 \quad (2.14)$$

2. Si  $|\varphi_\lambda\rangle$  est vecteur propre de  $a^\dagger a$  de valeur propre  $\lambda$ , alors  $a|\varphi_\lambda\rangle$  est vecteur propre de  $a^\dagger a$  de valeur propre  $\lambda - 1$ .

Démonstration :

$$\begin{aligned} a^\dagger a|\varphi_\lambda\rangle &= \lambda|\varphi_\lambda\rangle \text{ par hypothèse.} \\ (a^\dagger a)a|\varphi_\lambda\rangle &= (aa^\dagger - 1)a|\varphi_\lambda\rangle \\ &= aa^\dagger a|\varphi_\lambda\rangle - a|\varphi_\lambda\rangle \\ &= a\lambda|\varphi_\lambda\rangle - a|\varphi_\lambda\rangle \\ &= (\lambda - 1)a|\varphi_\lambda\rangle. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Conséquences : Partant d'un vecteur propre  $|\varphi_\lambda\rangle$  de  $a^\dagger a$  de valeur propre  $\lambda > 0$ , on engendre des vecteurs propres de valeurs propres  $\lambda - 1, \lambda - 2, \dots$  par applications successives de  $a$ . Deux cas de figure sont à distinguer.

$\boxed{\lambda \notin \mathbb{N}}$  Pour  $\nu$  suffisamment grand,  $\lambda - \nu < 0$ . On engendre un vecteur propre de valeur propre négative par application de  $a^\nu$ . Mais on a démontré que les valeurs propres de  $N$  sont positives. Cette possibilité doit être écartée.

$\boxed{\lambda \in \mathbb{N}}$  Considérons un vecteur propre  $|\varphi_n\rangle$  de valeur propre  $n \in \mathbb{N}$ . L'application successive de  $a$  engendre des vecteurs de valeurs propres  $n - 1, n - 2, \dots$  jusqu'à l'opérateur  $a^n$  pour lequel

$$\begin{aligned} N(a^n|\varphi_n\rangle) &= (n - n)|\varphi_n\rangle = 0 \\ \text{Mais } \langle\varphi|N|\varphi\rangle = 0 &\Rightarrow \|a|\varphi\rangle\|^2 = 0 \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$\Rightarrow \boxed{a^{n+1}|\varphi_n\rangle = 0} \Rightarrow a^p|\varphi_n\rangle = 0 \quad \text{si } p \geq n + 1$$

On n'engendre pas de vecteur propre de valeur propre négative si  $n$  est entier.

Conclusion : Les valeurs propres possibles de  $N$  sont les **entiers positifs** et donc les valeurs propres possibles de  $\hat{H}$  sont  $\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ . L'opérateur  $a^\dagger a$  est appelé l'opérateur *nombre*, et il est souvent noté  $\hat{N}$ .

Essayons de construire explicitement les vecteurs propres, et étudions si ce spectre est dégénéré.

Partant d'un état  $|\varphi_n\rangle$  de valeur propre  $n$ , on arrive à un vecteur propre  $a^n|\varphi_n\rangle$  satisfaisant  $a(a^n|\varphi_n\rangle) = 0$ . Sans hypothèse supplémentaire sur  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$ , il est impossible de décider s'il y a un seul état satisfaisant  $a|\varphi\rangle = 0$ . Nous verrons que dans

le cadre de l'approche de Schrödinger, le fondamental est non dégénéré. Supposons donc qu'il n'y ait qu'un seul vecteur satisfaisant  $a|\varphi\rangle = 0$ , et notons-le  $|\varphi_0\rangle$ .

Étape suivante : Les autres états sont-ils dégénérés? Démontrons que non par récurrence.

Hypothèse : La valeur propre  $n$  est non dégénérée. Soient  $|\varphi_{n+1}\rangle$  et  $|\psi_{n+1}\rangle$  deux vecteurs propres de valeurs propres  $n + 1$ . Comme  $a|\varphi_{n+1}\rangle$  et  $a|\psi_{n+1}\rangle$  sont vecteurs propres de  $N$  de valeur propre  $n$ , et que par hypothèse  $n$  est non dégénéré, il existe  $\lambda$  tel que :

$$\begin{aligned} a|\varphi_{n+1}\rangle &= \lambda a|\psi_{n+1}\rangle \Leftrightarrow \\ a^\dagger a|\varphi_{n+1}\rangle &= \lambda a^\dagger a|\psi_{n+1}\rangle \Leftrightarrow \\ (n+1)|\varphi_{n+1}\rangle &= \lambda(n+1)|\psi_{n+1}\rangle \Leftrightarrow \\ |\varphi_{n+1}\rangle &= \lambda|\psi_{n+1}\rangle \\ \Rightarrow n+1 &\text{ est non dégénérée.} \end{aligned} \tag{2.17}$$

Dernière étape : Comment construire les vecteurs propres de valeur propre  $n$  quelconque?

Proposition : si  $|\varphi\rangle$  est vecteur propre de  $N$  de valeur propre  $n$ ,  $a^\dagger|\varphi\rangle$  est vecteur propre de  $N$  de valeur propre  $n + 1$ .

Démonstration :

$$\begin{aligned} N|\varphi\rangle &= n|\varphi\rangle, \quad \text{par hypothèse} \\ Na^\dagger|\varphi\rangle &= a^\dagger aa^\dagger|\varphi\rangle \\ &= a^\dagger(a^\dagger a + 1)|\varphi\rangle \\ &= a^\dagger(a^\dagger a)|\varphi\rangle + a^\dagger|\varphi\rangle \\ &= a^\dagger n|\varphi\rangle + a^\dagger|\varphi\rangle \\ &= (n+1)a^\dagger|\varphi\rangle \end{aligned} \tag{2.18}$$

Conséquence :  $(a^\dagger)^n|\varphi_0\rangle$  est vecteur propre de  $N$  de valeur propre  $n$ .

Normalisation : Supposons  $|\varphi_n\rangle$  normalisé.

$$\begin{aligned} \|a^\dagger\varphi_n\|^2 &= \langle\varphi_n|aa^\dagger|\varphi_n\rangle = \langle\varphi_n|a^\dagger a + 1|\varphi_n\rangle = (n+1)\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle \\ \Rightarrow \frac{a^\dagger}{\sqrt{n+1}}|\varphi_n\rangle &\text{ est normalisé} \\ \Rightarrow |\varphi_{n+1}\rangle &= \frac{a^\dagger}{\sqrt{n+1}}|\varphi_n\rangle \end{aligned} \tag{2.19}$$

Ainsi,

$$\boxed{|\varphi_n\rangle = \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|\varphi_0\rangle} \quad (2.20)$$

Finalement, pour aller d'un état à l'autre, on a :

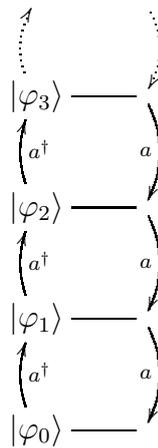
$$\boxed{a^\dagger|\varphi_n\rangle = \sqrt{n+1}|\varphi_{n+1}\rangle} \quad (2.21)$$

Pour circuler dans l'autre sens, on remarque que :

$$\|a|\varphi_n\rangle\|^2 = \langle\varphi_n|a^\dagger a|\varphi_n\rangle = n\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle = n \quad (2.22)$$

$$\Rightarrow \boxed{a|\varphi_n\rangle = \sqrt{n}|\varphi_{n-1}\rangle}$$

$a$  et  $a^\dagger$  sont souvent appelés *opérateurs de création et d'annihilation*.



## Récapitulation

Les valeurs propres de l'oscillateur harmonique sont données par

$$\boxed{E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)}, \quad n \in \mathbb{N} \quad (2.23)$$

Elles ne sont pas dégénérées. L'état fondamental  $|\varphi_0\rangle$  satisfait :

$$\boxed{a|\varphi_0\rangle = 0} \quad (2.24)$$

Le vecteur propre de valeur propre  $E_n$  est donné par

$$\boxed{|\varphi_n\rangle = \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|\varphi_0\rangle} \quad (2.25)$$

Les vecteurs propres sont reliés entre eux par :

$$\boxed{a^\dagger|\varphi_n\rangle = \sqrt{n+1}|\varphi_{n+1}\rangle \quad \text{et} \quad a|\varphi_n\rangle = \sqrt{n}|\varphi_{n-1}\rangle} \quad (2.26)$$

Remarque : C'est la solution *complète* du problème<sup>4</sup>. La valeur moyenne de n'importe quelle observable dans n'importe quel état s'obtient en exprimant l'observable à l'aide des  $a$ ,  $a^\dagger$  et en utilisant la règle de commutation  $[a, a^\dagger] = 1$ .

Exemple : Essayons de calculer la valeur moyenne de  $\hat{x}^2$  dans le fondamental ( $\langle\varphi_0|\hat{x}^2|\varphi_0\rangle$ ) :

$$\begin{aligned} \hat{x}^2 &= \frac{\hbar}{2m\omega} (a^\dagger + a)^2 \\ (a^\dagger + a)^2 &= (a^\dagger)^2 + a^2 + a^\dagger a + a a^\dagger = (a^\dagger)^2 + a^2 + 2a^\dagger a + 1 \\ \langle\varphi_0|(a^\dagger)^2|\varphi_0\rangle &= \langle\varphi_0|a^\dagger|\varphi_1\rangle = \sqrt{2}\langle\varphi_0|\varphi_2\rangle = 0 \\ \langle\varphi_0|a^2|\varphi_0\rangle &= \langle\varphi_0|a^\dagger a|\varphi_0\rangle = 0 \\ \Rightarrow \langle\varphi_0|(a^\dagger + a)^2|\varphi_0\rangle &= \langle\varphi_0|\varphi_0\rangle = 1 \\ \Rightarrow \boxed{\langle\hat{x}^2\rangle} &= \frac{\hbar}{2m\omega} \end{aligned} \quad (2.27)$$

On voit donc que  $\langle\hat{x}^2\rangle \neq 0$  dans l'état de plus basse énergie. Ce résultat est en contradiction manifeste avec le cas classique, où  $x = 0$  (et donc  $x^2 = 0$ ) dans le fondamental. Dans l'état de plus basse énergie, on dit qu'il y a des *fluctuations quantiques* appelées dans ce cas *fluctuations de point zéro*.

## 2.3 Les Opérateurs $\hat{q}$ et $\hat{p}$ : la Théorie des Matrices

La question qui se pose naturellement à ce stade est de savoir comment trouver des opérateurs  $\hat{q}$  et  $\hat{p}$  qui satisfont la règle de commutation

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar\mathbb{1} \quad (2.28)$$

En particulier, comme les matrices constituent un exemple simple d'opérateur dans un espace de Hilbert, il est naturel de se demander si on peut les représenter par des matrices ( $N \times N$ ). La solution du problème de l'oscillateur harmonique suggère que c'est impossible si  $N$  est fini vu qu'on a trouvé un ensemble infini dénombrable de fonctions propres orthogonales  $\{|\varphi_n\rangle\}$ . Mais cela était prévisible a priori. En effet, en dimension finie, la trace de deux opérateurs satisfait

$$\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA) \quad (2.29)$$

---

4. A part la non-dégénérescence des états propres

Du coup, pour des matrices de dimension finie  $N$ ,  $\text{Tr}([A, B]) = 0$ , alors que  $\text{Tr}([\hat{x}, \hat{p}]) = \text{Tr}(i\hbar\mathbf{1}) = i\hbar N$ .

Il faut donc considérer des opérateurs agissant dans un espace de dimension infinie. Le choix fait par Bohr, Heisenberg et Jordan consiste à représenter  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$  par des matrices de dimension infinie dans la base des états propres de  $a^\dagger a$ . Dans cette base, les opérateurs  $a$  et  $a^\dagger$  sont représentés par :

$$a = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & 0 & \sqrt{4} & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad a^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & 0 & \sqrt{4} & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

avec

$$|\varphi_0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad |\varphi_1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad \dots \quad (2.31)$$

D'après l'expression de  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$  en fonction de  $a$  et  $a^\dagger$ , on en déduit :

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \ddots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \ddots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

$$\hat{p} = i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & -\sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{3} & \ddots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \ddots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

ainsi que

$$\hat{x}\hat{p} = \frac{i\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -\sqrt{1 \times 2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & -\sqrt{2 \times 3} & 0 & \dots \\ \sqrt{1 \times 2} & 0 & 1 & 0 & -\sqrt{3 \times 4} & \ddots \\ 0 & \sqrt{2 \times 3} & 0 & 1 & 0 & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

et

$$\hat{p}\hat{x} = \frac{i\hbar}{2} \begin{pmatrix} -1 & 0 & -\sqrt{1 \times 2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & -1 & 0 & -\sqrt{2 \times 3} & 0 & \dots \\ \sqrt{1 \times 2} & 0 & -1 & 0 & -\sqrt{3 \times 4} & \ddots \\ 0 & \sqrt{2 \times 3} & 0 & -1 & 0 & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

$$\Rightarrow \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

Cette théorie, qui est la première théorie "exacte", c'est-à-dire la première forme de la théorie moderne de la mécanique quantique (par opposition à la théorie des quanta) est appelée *théorie des matrices*. Nous verrons dans le chapitre suivant qu'il y a une autre façon physiquement équivalente mais beaucoup plus intuitive de les représenter.

## 2.4 La Quantification Canonique

Cette approche a donné naissance à une formulation très générale de la quantification des systèmes classiques. L'idée consiste à étendre la relation

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar \mathbb{1} \quad (2.34)$$

à toutes paires de variables canoniquement conjuguées. Cette procédure s'appelle *le principe de correspondance* : on détermine la (ou les) paire(s) de variables canoniquement conjuguées  $(q_i, \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \equiv p_i)$  dans la formulation lagrangienne du problème, et on leur associe des paires d'opérateurs dont le commutateur est égal à  $i\hbar$ . Cette approche est par exemple la base de la quantification du champ électromagnétique.

Pour que cette approche constitue une théorie complète, il faut également se doter d'une loi d'évolution temporelle. Ce problème sera abordé ultérieurement dans le cours, mais on peut d'ores et déjà donner le principe de base.

La relation  $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$  est formellement identique à la relation des crochets de Poisson en mécanique classique au facteur  $i\hbar$  près :

$$\{q, p\} = 1 \quad (2.35)$$

Or, l'évolution temporelle d'une fonction des variables  $q$  et  $p$  est régie en mécanique hamiltonienne par :

$$\frac{df}{dt} = \{f, H\} + \frac{\partial f}{\partial t} \quad (2.36)$$

Le principe de correspondance stipule qu'on obtient l'équivalent quantique de  $f$  en remplaçant  $q$  et  $p$  par des opérateurs. On obtient alors un opérateur hermitique  $\hat{f}$ . En tant que tel, il peut correspondre à une quantité observable. Par analogie avec l'équation classique pour  $f$ , son évolution temporelle est régie par l'équation :

$$\boxed{\frac{d\hat{f}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{f}, \hat{H}] + \frac{\partial \hat{f}}{\partial t}} \quad (2.37)$$

où on a remplacé  $\{f, H\}$  par  $\frac{1}{i\hbar} [\hat{f}, \hat{H}]$  par analogie avec  $\{q, p\} = 1 \Leftrightarrow \frac{1}{i\hbar} [\hat{q}, \hat{p}] = \mathbb{1}$ .

## 2.5 Les Relations d'Incertitude de Heisenberg

Les conséquences physiques de ce changement radical de point de vue sont considérables. En particulier, il va falloir préciser ce qu'on entend par "valeur observable". Ce problème, auquel on se réfère en général en parlant de *l'interprétation* de la mécanique quantique, a une solution communément (mais pas universellement !) acceptée, basée sur un autre point de vue, celui de la mécanique ondulatoire, qui sera développé dans le chapitre suivant.

Le point de vue de Heisenberg a néanmoins une conséquence directe très surprenante. En effet, comme  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$  ne commutent pas, il est impossible de les diagonaliser dans une base commune. **Autrement dit, si  $|\varphi\rangle$  est un état propre de  $\hat{p}$ , il ne peut pas être simultanément état propre de  $\hat{x}$ .**

Pour "mesurer" à quel point un état est différent d'un état propre d'un opérateur, il est commode de faire la remarque suivante. Supposons que  $|\varphi\rangle$  soit un état propre normalisé de  $\hat{x}$  de valeur propre  $x \in \mathbb{R}$  :

$$\hat{x}|\varphi\rangle = x|\varphi\rangle \text{ et } \hat{x}^2|\varphi\rangle = x^2|\varphi\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle\varphi|\hat{x}^2|\varphi\rangle = \langle\varphi|\hat{x}|\varphi\rangle^2 \quad (2.38)$$

Ainsi, pour un état propre de  $\hat{x}$ , la quantité

$$\Delta\hat{x} \equiv \sqrt{\langle\varphi|\hat{x}^2|\varphi\rangle - \langle\varphi|\hat{x}|\varphi\rangle^2} \quad (2.39)$$

est nulle. Par contre, elle ne l'est pas si  $|\varphi\rangle$  n'est pas état propre de  $\hat{x}$ . Considérons par exemple un état

$$|\varphi\rangle = \alpha|\varphi_1\rangle + \beta|\varphi_2\rangle \quad \text{tel que} \quad \begin{cases} |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 & (\text{Normalisation}) \\ \hat{x}|\varphi_1\rangle = x_1|\varphi_1\rangle \\ \hat{x}|\varphi_2\rangle = x_2|\varphi_2\rangle \quad \text{et } x_1 \neq x_2 & (\Rightarrow \langle\varphi_1|\varphi_2\rangle = 0) \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \langle\varphi|\hat{x}|\varphi\rangle &= \langle\alpha\varphi_1 + \beta\varphi_2|\alpha x_1\varphi_1 + \beta x_2\varphi_2\rangle = |\alpha|^2 x_1 + |\beta|^2 x_2 \\ \langle\varphi|\hat{x}^2|\varphi\rangle &= \langle\alpha\varphi_1 + \beta\varphi_2|\alpha x_1^2\varphi_1 + \beta x_2^2\varphi_2\rangle = |\alpha|^2 x_1^2 + |\beta|^2 x_2^2 \\ \Rightarrow \langle\varphi|\hat{x}^2|\varphi\rangle - \langle\varphi|\hat{x}|\varphi\rangle^2 &= |\alpha|^2 x_1^2 + |\beta|^2 x_2^2 - |\alpha|^4 x_1^2 - |\beta|^4 x_2^2 - 2|\alpha|^2|\beta|^2 x_1 x_2 \end{aligned} \quad (2.40)$$

En multipliant  $|\alpha|^2 x_1^2 + |\beta|^2 x_2^2$  par  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 (= 1)$ , il vient

$$\begin{aligned} \Delta\hat{x}^2 &= |\alpha|^2|\beta|^2 x_1^2 + |\alpha|^2|\beta|^2 x_2^2 - 2|\alpha|^2|\beta|^2 x_1 x_2 \\ &= |\alpha|^2|\beta|^2 (x_1 - x_2)^2 \\ \Rightarrow \Delta\hat{x} &= |\alpha||\beta| |x_1 - x_2| \end{aligned} \quad (2.41)$$

Théorème : Pour tout élément normalisé  $|\varphi\rangle$  de l'espace de Hilbert, on a :

$$\boxed{\Delta\hat{x} \cdot \Delta\hat{p} \geq \frac{\hbar}{2}} \quad (2.42)$$

Démonstration : Considérons un état  $|\varphi\rangle$  et définissons les opérateurs

$$\begin{aligned} \hat{x}_0 &= \hat{x} - \langle\varphi|\hat{x}|\varphi\rangle \mathbb{1} \\ \hat{p}_0 &= \hat{p} - \langle\varphi|\hat{p}|\varphi\rangle \mathbb{1} \end{aligned} \quad (2.43)$$

On a bien sûr  $[\hat{x}_0, \hat{p}_0] = i\hbar\mathbb{1}$ . De plus, comme  $\hat{x}$  est hermitique,  $\langle\varphi|\hat{x}|\varphi\rangle \equiv \langle\varphi|\hat{x}\varphi\rangle = \langle\hat{x}\varphi|\varphi\rangle = \langle\varphi|\hat{x}\varphi\rangle^*$  est réel.  $\hat{x}_0$  est donc aussi hermitique. Considérons désormais l'état :

$$(\hat{x}_0 + i\lambda\hat{p}_0)|\varphi\rangle \quad \lambda \in \mathbb{R} \quad (2.44)$$

Sa norme au carré doit être positive (par définition de la norme) :

$$\begin{aligned} &\|(\hat{x}_0 + i\lambda\hat{p}_0)|\varphi\rangle\|^2 \geq 0 \\ \Rightarrow \langle\varphi|(\hat{x}_0 - i\lambda\hat{p}_0)(\hat{x}_0 + i\lambda\hat{p}_0)|\varphi\rangle &\geq 0 \\ \Rightarrow \langle\varphi|\hat{x}_0^2|\varphi\rangle + \lambda^2\langle\varphi|\hat{p}_0^2|\varphi\rangle - i\lambda\langle\varphi|\hat{p}_0\hat{x}_0|\varphi\rangle + i\lambda\langle\varphi|\hat{x}_0\hat{p}_0|\varphi\rangle &\geq 0 \\ \Rightarrow \langle\varphi|\hat{x}_0^2|\varphi\rangle + \lambda^2\langle\varphi|\hat{p}_0^2|\varphi\rangle + i\lambda\langle\varphi|[\hat{x}_0, \hat{p}_0]|\varphi\rangle &\geq 0 \\ \Rightarrow \lambda^2\langle\varphi|\hat{p}_0^2|\varphi\rangle - \lambda\hbar + \langle\varphi|\hat{x}_0^2|\varphi\rangle &\geq 0 \end{aligned} \quad (2.45)$$

Pour que ce polynôme de degré 2 soit toujours positif, son discriminant doit être négatif

$$\Rightarrow \quad \hbar^2 - 4\langle\varphi|\hat{p}_0^2|\varphi\rangle\langle\varphi|\hat{x}_0^2|\varphi\rangle \leq 0 \Leftrightarrow \langle\varphi|\hat{p}_0^2|\varphi\rangle\langle\varphi|\hat{x}_0^2|\varphi\rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad (2.46)$$

$$\begin{aligned} \text{Mais} \quad \langle\varphi|\hat{x}_0^2|\varphi\rangle &= \langle\varphi|(\hat{x}^2 - 2\langle\varphi|\hat{x}|\varphi\rangle\hat{x} + \langle\varphi|\hat{x}|\varphi\rangle^2)|\varphi\rangle \\ &= \langle\varphi|\hat{x}^2|\varphi\rangle - 2\langle\varphi|\hat{x}|\varphi\rangle^2 + \langle\varphi|\hat{x}|\varphi\rangle^2 \\ &= \langle\varphi|\hat{x}^2|\varphi\rangle - \langle\varphi|\hat{x}|\varphi\rangle^2 \end{aligned}$$

$$\text{De même,} \quad \langle\varphi|\hat{p}_0^2|\varphi\rangle = \langle\varphi|\hat{p}^2|\varphi\rangle - \langle\varphi|\hat{p}|\varphi\rangle^2 \quad (2.47)$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\Delta\hat{x} \cdot \Delta\hat{p} \geq \frac{\hbar}{2}}$$

Cette relation a été démontrée en utilisant simplement le fait que  $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$  et que  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$  sont hermitiques. Elle s'applique donc **à toute paire d'opérateurs décrivant des variables conjuguées**.

Ces relations s'appellent les *relations d'incertitude de Heisenberg*. Nous reviendrons sur leur interprétation lorsque nous aurons précisé ce qu'on entend par la mesure d'une observable dans un état. Mais on comprend déjà que l'idée fondatrice de Heisenberg d'abandonner la notion de trajectoire est cruciale.

# Chapitre 3

## La Mécanique Ondulatoire

### 3.1 Introduction

L'un des aspects remarquables de la mécanique quantique réside dans le fait que des théories apparemment sans rapport les unes avec les autres, mais en réalité rigoureusement équivalentes, ont été développées complètement indépendamment. Ainsi, alors que Bohr, Heisenberg, et d'autres ont construit une théorie basée sur la quantification des niveaux d'énergie, De Broglie, puis surtout Schrödinger ont construit une théorie basée sur la dualité onde-particule.

Le point de départ de Louis De Broglie est l'hypothèse que tous les phénomènes microscopiques sont décrits par des concepts identiques. Or, l'hypothèse de Planck et l'explication par Einstein de l'effet photoélectrique suggèrent que le champ électromagnétique, qui est une onde, a aussi un aspect corpusculaire, et qu'une onde de fréquence  $\nu$  se compose de particules d'énergie  $E = h\nu = \hbar\omega$  et d'impulsion  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ , avec  $E = c|\vec{p}|$ . L'existence d'une impulsion  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  est révélée par l'effet Compton lors de la diffusion de la lumière par les électrons.

De Broglie émet donc l'hypothèse en 1924 que les particules comme l'électron se comportent aussi comme des ondes. Ainsi, une particule dans l'espace doit pouvoir, à l'échelle microscopique, se décrire par une *fonction d'onde*. Par analogie, en l'absence de toute interaction avec d'autres particules, cette fonction doit avoir, comme le champ électromagnétique, la forme d'une onde plane :

$$\psi(\vec{r}, t) \propto e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} \quad (3.1)$$

Comment relier les paramètres  $\vec{k}$  et  $\omega$  à l'expérience macroscopique que nous avons d'une telle particule, selon laquelle le mouvement de la particule est régi par son énergie  $E$  et son impulsion  $\vec{p}$  ?

Toujours par analogie, De Broglie suppose que  $E = \hbar\omega$  et  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ . Mais si les "ondes de matière" sont un concept pertinent pour des particules comme les électrons, l'une des prédictions incontournables de cette approche est que les électrons

doivent être diffractés par des objets de petite taille, et qu'on doit observer des interférences. Cette prédiction n'a été vérifiée qu'en 1927 dans l'expérience de diffraction par un cristal de Davisson et Germer, après la formalisation des idées de De Broglie par Schrödinger.

## 3.2 L'Equation de Schrödinger

L'analogie  $E = \hbar\omega$ ,  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  et la relation classique pour une particule libre  $E = \frac{p^2}{2m}$  suggère que la dérivée par rapport au temps de la fonction  $\psi(\vec{r}, t) \propto e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$  doit être reliée à la dérivée seconde de cette onde par rapport à la variable d'espace. Ces remarques ont amené Schrödinger à postuler que la fonction d'onde d'une particule dans le vide doit satisfaire l'équation

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) \quad (3.2)$$

En effet,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= i\hbar(-i\omega)\psi = \hbar\omega\psi \\ \text{et} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi &= -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \cdot i\vec{k}\psi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi \end{aligned} \quad (3.3)$$

En remplaçant  $\hbar\omega$  par  $E$  et  $\hbar\vec{k}$  par  $\vec{p}$ , cette équation est bien compatible avec la relation classique  $E = \frac{p^2}{2m}$ .

Cette équation différentielle n'est pas la seule qui conduise à cette relation, mais c'est la plus simple pour plusieurs raisons :

- Elle est linéaire en fonction du temps, et la donnée de la fonction d'onde à un instant donné suffit pour la connaître à tout instant ultérieur.
- Elle est globalement linéaire, ce qui permet de discuter la diffraction en termes de superposition d'ondes.

Le véritable tour de force de Schrödinger a été de généraliser cette équation au cas d'une particule se déplaçant dans un potentiel  $V(\vec{r})$ . Par des raisonnements que nous reproduirons plus tard lors de l'étude des liens entre la mécanique quantique et la mécanique classique, il a démontré que la mécanique classique était à la mécanique quantique ce que l'optique géométrique est à l'optique ondulatoire si la fonction d'onde satisfaisait l'équation :

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t)} \quad (3.4)$$

Cette équation, connue sous le nom *d'équation de Schrödinger dépendante du temps*, est la base de la théorie la plus utilisée pour décrire le mouvement des particules matérielles telles que l'électron dans un potentiel extérieur.

### 3.3 L'Oscillateur Harmonique : Equation de Schrödinger

19

En général, les solutions ne sont pas des ondes planes. Ce n'est le cas que localement dans des portions de l'espace où le potentiel est constant. Par contre, si le potentiel est indépendant du temps, on peut chercher des solutions de la forme

$$\psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad (3.5)$$

car l'équation différentielle est à variables séparables<sup>1</sup>. De telles solutions s'appellent des solutions *stationnaires* : la fonction d'onde ne change que par un facteur de phase au cours du temps. La partie spatiale de la fonction d'onde satisfait alors l'équation

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + V\Psi = E\Psi} \quad (3.6)$$

C'est l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

Le premier grand succès de Schrödinger a été de démontrer que les **solutions stationnaires** de l'atome d'hydrogène et de l'oscillateur harmonique n'existaient que pour des valeurs **quantifiées** de l'énergie et que ces valeurs correspondaient exactement aux règles de Bohr-Sommerfeld pour l'atome d'hydrogène et au résultat de Heisenberg pour l'oscillateur harmonique. C'est un résultat hautement non trivial dans la mesure où, contrairement à la démarche de Heisenberg, la théorie n'a pas été construite explicitement pour obtenir ce résultat. Nous allons maintenant le démontrer pour l'oscillateur harmonique.

### 3.3 L'Oscillateur Harmonique : Equation de Schrödinger

Dans ce paragraphe, nous nous proposons donc de déterminer les solutions stationnaires de l'oscillateur harmonique. D'après ce qui précède, elles sont solutions de l'équation :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi = E\psi \quad (3.7)$$

Il ne s'agit pas d'une équation linéaire standard car le coefficient de  $\psi$  dépend de  $x$ .

---

1. En utilisant l'Ansatz  $\psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})\cdot\chi(t)$ , l'équation 3.5 se réécrit  $i\hbar\frac{\partial\chi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\Delta\Psi}{\Psi} + V = E$  où la dernière égalité vient du fait que les deux membres de l'équation dépendent de variables distinctes.

**Solution**

Pour simplifier, on introduit la notation  $q = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$ , et on pose

$$\begin{aligned}\varphi(q) &= \psi(x) \\ \frac{d\psi}{dx} &= \frac{d\varphi}{dq} \frac{dq}{dx} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \frac{d\varphi}{dq} \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} &= \frac{m\omega}{\hbar} \frac{d^2\varphi}{dq^2}\end{aligned}\tag{3.8}$$

L'équation différentielle s'écrit

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{m\omega}{\hbar} \frac{d^2\varphi}{dq^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 \frac{\hbar}{m\omega} \varphi(q) &= E\varphi(q) \\ \Rightarrow -\frac{\hbar\omega}{2} \frac{d^2\varphi}{dq^2} + \frac{1}{2} \omega\hbar q^2 \varphi(q) &= E\varphi(q) \\ \Rightarrow -\frac{d^2\varphi}{dq^2} + q^2 \varphi(q) &= \frac{2E}{\hbar\omega} \varphi(q)\end{aligned}\tag{3.9}$$

$$\text{soit } \boxed{\frac{d^2\varphi}{dq^2} + (\lambda - q^2) \varphi(q) = 0}$$

où on a posé  $\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}$ . Lorsque  $q \rightarrow \infty$ , l'équation différentielle est approximativement donnée par

$$\begin{aligned}\frac{d^2\varphi}{dq^2} &\simeq q^2 \varphi(q) \\ \varphi(q) &\propto e^{\pm \frac{1}{2}q^2}\end{aligned}\tag{3.10}$$

A ce stade, Schrödinger émet l'hypothèse que la solution doit être bornée et que seul le comportement asymptotique  $e^{-\frac{1}{2}q^2}$  est acceptable. Cherchons donc la solution sous la forme

$$\begin{aligned}\varphi(q) &= H(q) e^{-\frac{1}{2}q^2} \\ \frac{d\varphi}{dq} &= \frac{dH}{dq} e^{-\frac{1}{2}q^2} + H(q) (-q) e^{-\frac{1}{2}q^2} \\ \frac{d^2\varphi}{dq^2} &= \frac{d^2H}{dq^2} e^{-\frac{1}{2}q^2} + 2 \frac{dH}{dq} (-q) e^{-\frac{1}{2}q^2} - H(q) e^{-\frac{1}{2}q^2} + q^2 H(q) e^{-\frac{1}{2}q^2}\end{aligned}\tag{3.11}$$

L'équation différentielle en  $H$  s'écrit donc :

$$\boxed{\frac{d^2H}{dq^2} - 2q \frac{dH}{dq} + (\lambda - 1) H = 0}\tag{3.12}$$

Cherchons la solution sous la forme d'un développement en série :

$$H(q) = \sum_{j=0}^{+\infty} a_j q^j \quad (3.13)$$

Il vient :

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dq} &= \sum_{j=1}^{+\infty} a_j j q^{j-1} = \sum_{j=0}^{+\infty} a_{j+1} (j+1) q^j \\ \frac{d^2 H}{dq^2} &= \sum_{j=1}^{+\infty} a_{j+1} (j+1) j q^{j-1} = \sum_{j=0}^{+\infty} a_{j+2} (j+2) (j+1) q^j \\ q \frac{dH}{dq} &= \sum_{j=1}^{+\infty} a_j j q^j = \sum_{j=0}^{+\infty} a_j j q^j \\ \Rightarrow \sum_{j=0}^{+\infty} [a_{j+2} (j+2) (j+1) - 2a_j j + (\lambda - 1) a_j] q^j &= 0 \\ \Rightarrow \boxed{a_{j+2} = a_j \frac{2j + (1 - \lambda)}{(j+2)(j+1)}} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Supposons  $2j + 1 - \lambda \neq 0 \forall j$ , et étudions le comportement asymptotique des solutions. Comme  $V(q) \propto q^2$  est pair, on peut chercher des solutions paires ou impaires.

Solutions paires :

$$\begin{aligned} H(q) &= \sum_j a_{2j} q^{2j} \\ \text{Mais } a_{2j} &= a_{2j-2} \frac{4j - 3 - \lambda}{2j(2j-1)} \propto \frac{a_{2j}}{j} \quad \text{pour } j \text{ grand} \\ \Rightarrow a_{2j} &\simeq \frac{1}{j!} \\ \Rightarrow \sum_j a_{2j} q^{2j} &\simeq e^{q^2} \\ \Rightarrow \varphi(q) &\propto e^{\frac{1}{2}q^2} \end{aligned} \quad (3.15)$$

D'après l'hypothèse selon laquelle les solutions doivent être bornées, cette solution doit être rejetée.

Solutions impaires :

$$\begin{aligned}
 H(q) &= \sum_j a_{2j+1} q^{2j+1} \\
 a_{2j+1} &= a_{2(j-1)+1} \frac{4j-2+1-\lambda}{(2j+1)(2j)} \propto \frac{a_{2j-1}}{j} \quad \text{pour } j \text{ impair} \\
 \Rightarrow a_{2j+1} &\simeq \frac{1}{j!} \\
 \Rightarrow \sum_j a_{2j+1} q^{2j+1} &\simeq qe^{q^2} \\
 \Rightarrow \varphi(q) &\propto qe^{\frac{1}{2}q^2}
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

Cette solution doit aussi être rejetée.

Conclusion : il doit exister un entier  $n$  tel que  $2n+1-\lambda=0$ , soit

$$\boxed{\lambda = 2n + 1} \tag{3.17}$$

Dans ce cas, la relation de récurrence sur les coefficients s'écrit :

$$a_{j+2} = a_j \frac{2(j-n)}{(j+1)(j+2)} \tag{3.18}$$

Solutions paires :  $n$  pair,  $a_j = 0$  si  $j$  impair et  $a_{n+2} = a_{n+4} = \dots = 0$

Solutions impaires :  $n$  impair,  $a_j = 0$  si  $j$  pair et  $a_{n+2} = a_{n+4} = \dots = 0$

Les solutions  $H(q)$  sont donc des polynômes.

### Récapitulation

Les énergies propres sont fixées par la condition  $\lambda = 2n + 1$ ,  $n = 0, 1, \dots$

$$\Rightarrow \boxed{E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega} \tag{3.19}$$

Les fonctions propres associées sont des fonctions du type  $H(q) e^{-\frac{1}{2}q^2}$  avec

$$\begin{aligned}
 H_n(q) &= \begin{cases} a_0 + a_2q^2 + \dots + a_nq^n & \text{si } n \text{ pair} \\ a_1q + a_3q^3 + \dots + a_nq^n & \text{si } n \text{ impair} \end{cases} \\
 \text{avec } a_{j+2} &= a_j \frac{2(j-n)}{(j+1)(j+2)}
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

Les polynômes  $H_n(q)$  sont appelés *polynômes de Hermite*.

On retrouve donc exactement les mêmes énergies que celles obtenues par Heisenberg, y compris la constante  $\frac{\hbar\omega}{2}$  !

Le fondamental du problème original a donc pour fonction d'onde

$$\varphi_0(x) \propto e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \quad (3.21)$$

Cette fonction est non dégénérée, de même que les états excités : pour  $n$  donné, on peut construire un et un seul polynôme de Hermite.

### 3.4 Lien avec la Quantification Canonique :

**NB :** Il sera utile de lire d'abord l'appendice A.2.

Commençons par le cas de l'équation de Schrödinger à une dimension. Si l'on se restreint aux fonctions d'onde de carré sommable, on peut considérer les fonctions d'onde comme les éléments d'un espace de Hilbert (voir annexe A). Dans cet espace, définissons les opérateurs :

$$\begin{array}{l} \hat{x} : \varphi(x, t) \longmapsto x\varphi(x, t) \\ \hat{p} : \varphi(x, t) \longmapsto -i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial x}(x, t) \end{array} \quad (3.22)$$

Schrödinger a fait les remarques suivantes :

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

Démonstration :

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}] \varphi &= \hat{x}\hat{p}\varphi - \hat{p}\hat{x}\varphi \\ &= \hat{x}(-i\hbar) \frac{\partial \varphi}{\partial x} - (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial x}(x\varphi) \\ &= -i\hbar x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + i\hbar \left( x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \varphi \right) \\ &= i\hbar \varphi \end{aligned} \quad (3.23)$$

2.  $\hat{x}$  est hermitique.

Démonstration :

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \hat{x}^\dagger | \psi \rangle &= (\langle \psi | \hat{x} | \varphi \rangle)^* \\ &= \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) x \varphi(x) dx \right)^* \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) x \varphi^*(x) dx \\ &= \langle \varphi | \hat{x} | \psi \rangle \end{aligned} \quad (3.24)$$

3.  $\hat{p}$  est hermitique.

Démonstration :

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi | \hat{p}^\dagger | \psi \rangle &= \left( -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx \right)^* \\
 &= i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \frac{\partial \varphi^*}{\partial x} dx \\
 &= -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \psi}{\partial x} \varphi^* dx + i\hbar \underbrace{[\psi(x) \varphi^*(x)]_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} \\
 &= \langle \varphi | \hat{p} | \psi \rangle
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

en intégrant par parties et en tenant compte du fait que des fonctions de carré sommable s'annulent à l'infini.

4. L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H\varphi &= E\varphi \\
 \text{avec } H &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})
 \end{aligned} \tag{3.26}$$

Démonstration :

$$\begin{aligned}
 \frac{\hat{p}^2}{2m} \varphi &= \frac{1}{2m} (-i\hbar)^2 \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} \\
 V(\hat{x}) \varphi &= V(x) \varphi
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

Conclusion : on trouve la même solution parce que l'on résout le même problème dans un autre langage.

La généralisation à trois dimensions se fait en définissant les opérateurs

$$\begin{aligned}
 \hat{x}_i &: \varphi(\vec{r}, t) \longmapsto x_i \varphi(\vec{r}, t) \\
 \hat{p}_i &: \varphi(\vec{r}, t) \longmapsto -i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial x_i}(\vec{r}, t) \\
 \text{avec } \vec{r} &= (x_1, x_2, x_3)
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

Ils satisfont les règles de commutation

$$\boxed{
 \begin{aligned}
 [\hat{x}_i, \hat{x}_j] &= [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0 \\
 [\hat{x}_i, \hat{p}_j] &= i\hbar \delta_{ij} \mathbb{1}
 \end{aligned}
 } \tag{3.29}$$

Avec ces opérateurs, l'équation de Schrödinger indépendante du temps en trois dimensions s'écrit :

$$\left( \sum_{i=1}^3 \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3) \right) \varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}) \tag{3.30}$$

C'est bien la même forme qu'avec les règles de la quantification canonique.

**Evolution temporelle :**

Dans le cadre de la quantification canonique, ce sont **les opérateurs qui évoluent**. Pour un opérateur ne dépendant pas explicitement du temps, l'évolution est régie par

$$\boxed{\frac{dA}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [A, H]} \quad (3.31)$$

C'est le *point de vue de Heisenberg*.

Dans le cadre de la mécanique ondulatoire, ce sont **les vecteurs qui évoluent** :

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\vec{r}, t) = H\psi(\vec{r}, t)} \quad (3.32)$$

C'est le *point de vue de Schrödinger*.

Ces deux points de vue apparemment très différents conduisent en fait à la même évolution temporelle pour les valeurs moyennes. Considérons en effet un système décrit par une fonction d'onde  $\psi(\vec{r})$  à l'instant initial, et déterminons l'évolution temporelle de

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle \quad (3.33)$$

d'après les deux points de vue.

Selon Heisenberg, on a :

$$\begin{aligned} \frac{d\langle A \rangle}{dt} &= \langle \psi | \frac{dA}{dt} | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \frac{1}{i\hbar} [A, H] | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \frac{1}{i\hbar} AH | \psi \rangle - \langle \psi | \frac{1}{i\hbar} HA | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | A | \frac{H}{i\hbar} \psi \rangle + \langle \frac{H}{i\hbar} \psi | A | \psi \rangle \end{aligned} \quad (3.34)$$

D'après Schrödinger, on a :

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \langle \frac{\partial \psi}{\partial t} | A | \psi \rangle + \langle \psi | A | \frac{\partial \psi}{\partial t} \rangle = \langle \frac{H}{i\hbar} \psi | A | \psi \rangle + \langle \psi | A | \frac{H}{i\hbar} \psi \rangle \quad (3.35)$$

Les deux points de vue sont donc équivalents si l'on se contente de considérer **les valeurs moyennes** d'opérateurs. Comme nous le verrons par la suite, ce sont bien les valeurs moyennes d'observables qui contiennent **l'information physique**.

Remarque : l'existence de deux formalismes peut sembler superflue dans la mesure où ils sont équivalents. En réalité, les deux approches sont souvent complémentaires.

Reprenons l'exemple de l'oscillateur harmonique. Dans le cadre du formalisme de la quantification canonique, l'existence d'un fondamental unique est une hypothèse,

alors que dans le cadre de l'équation de Schrödinger, c'est un résultat. Mais l'approche de Schrödinger est complétée de façon très utile par le formalisme algébrique. Essayons en effet de construire des états propres de norme 1. Pour le fondamental, c'est assez simple. Nous savons en effet qu'il est de la forme

$$\varphi_0(x) \propto e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \quad (3.36)$$

Mais<sup>2</sup>,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}Ax^2} dx = \sqrt{\frac{2\pi}{A}} \quad (3.37)$$

Ainsi,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left( e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \right)^2 dx = \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{2m\omega}} = \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}} \quad (3.38)$$

$$\Rightarrow \boxed{\varphi_0(x) = \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}}$$

Pour les états excités, c'est a priori assez compliqué. Il faut construire le polynôme de Hermite correspondant, puis calculer le produit scalaire pour déterminer la norme, ce qui implique plusieurs intégrales. Le formalisme canonique offre une approche beaucoup plus simple. A partir de  $|\varphi_0\rangle$ , on obtient un état normalisé en appliquant simplement  $\frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|\varphi_0\rangle$ . Or,

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} - i\frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}}\hat{p} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\frac{\partial}{\partial x} \quad (3.39)$$

L'application successive de cet opérateur conduit directement aux états propres normalisés après division par  $\sqrt{n!}$ .

### 3.5 Interprétation de la Fonction d'Onde

C'est l'analyse minutieuse des expériences de diffraction qui a conduit à la formulation couramment acceptée de l'interprétation de la fonction d'onde et au-delà, de la mécanique quantique.

La prédiction de De Broglie a donc été vérifiée : les électrons sont diffractés par un cristal, exactement comme des ondes électromagnétiques (rayons X). Sans rentrer dans les détails, si on envoie un faisceau d'électrons sur un cristal, on observe

---

2. Voir annexe B sur les intégrales gaussiennes.

des intensités différentes suivant les directions d'observation, exactement comme en optique<sup>3</sup>.

La première observation, c'est que la répartition de l'intensité correspond à ce que l'équation de Schrödinger prédit pour  $|\psi(\vec{r})|^2$  si l'on résout cette équation en présence des potentiels créés par les atomes, et qu'on calcule  $|\psi(\vec{r})|^2$  pour les points  $\vec{r}$  situés sur l'écran où l'on collecte les électrons. Ce calcul n'est pas simple et sera fait plus tard dans le cours. Pour l'instant, il nous suffit de savoir que l'intensité est proportionnelle à  $|\psi(\vec{r})|^2$ .

On pourrait être tenté d'en déduire qu'un électron est donc une onde, c'est-à-dire qu'il a une extension spatiale, et qu'il est diffracté par le cristal. Autrement dit, on pourrait penser qu'un seul électron suffit à produire une image de diffraction.

Cette conclusion est **contraire** à l'expérience. Pour autant qu'on puisse le dire, un seul électron produit un impact **ponctuel** sur l'écran.

Mais alors, d'où vient la figure d'interférences ? Elle apparaît lorsqu'on envoie les électrons les uns après les autres (voir la figure 3.1) comme une répartition statistique des impacts qui, lorsqu'un grand nombre d'électrons est passé, produit une figure d'interférence en accord avec  $|\psi(\vec{r})|^2$ . Cette observation est d'autant plus curieuse

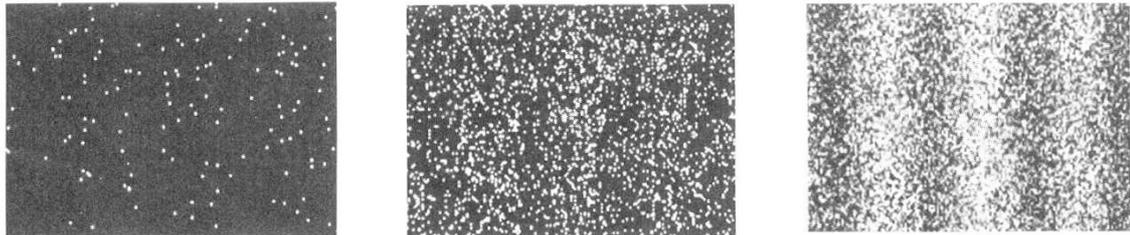


FIGURE 3.1 – Exemple de formation d'une figure d'interférences par des électrons.

que cela reste vrai même si l'on s'efforce au maximum de préparer les électrons exactement de la même façon. En mécanique classique, si l'on connaît exactement la position et la vitesse d'une particule, on peut prédire avec certitude où elle va aller. En mécanique quantique, ce n'est pas le cas. Si on connaît la fonction d'onde avec précision, on peut prévoir avec certitude son évolution, mais cette connaissance parfaite de la fonction d'onde ne permet pas de prévoir où se trouve la particule : lorsqu'on la détecte, on peut la trouver à plusieurs endroits.

La seule **interprétation** "simple" de ce phénomène consiste à adopter un point de vue probabiliste : si une particule est décrite par une fonction d'onde  $\psi(\vec{r})$ ,

---

3. La première expérience vérifiant la diffraction des électrons est due à Davisson et Germer (1927). Un faisceau d'électrons est envoyé sur un monocristal de Nickel. On observe que les directions privilégiées dans lesquelles on reçoit des électrons sont celles qui satisfont à la condition de Bragg :  $n\lambda = 2d\sin\theta$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident,  $d$  la distance séparant deux plans d'atomes de Nickel et  $\theta$  l'angle d'incidence du rayonnement par rapport à ces plans.

la probabilité de la trouver au point  $\vec{r}$  est égale à  $|\psi(\vec{r})|^2$ . Plus précisément, la probabilité de la trouver dans un élément de volume  $d\vec{r}$  autour de  $\vec{r}$  est  $|\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}$ .

Cette interprétation, qui suppose l'abandon d'une certaine forme de déterminisme, n'a pas été acceptée facilement. Des chercheurs aussi éminents qu'Einstein n'y ont jamais cru. Mais ses prédictions n'ont à ce jour jamais été mises en défaut.

Pour que cette interprétation ait un sens, il faut que  $|\psi(\vec{r})|^2$  puisse être considérée comme une probabilité, et donc qu'elle satisfasse certaines propriétés :

- La probabilité de trouver la particule n'importe où dans l'espace doit être égale à 1.

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1 \quad (3.40)$$

- Elle doit être conservée au cours du temps, ce qui suppose que l'on puisse écrire l'équation de continuité

$$\frac{\partial |\psi(\vec{r})|^2}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0 \quad (3.41)$$

pour un champ vectoriel  $\vec{j}$  à déterminer.

La première propriété est une hypothèse qu'il faut rajouter à l'équation de Schrödinger. C'est pour la satisfaire qu'on travaille avec des fonctions d'onde de carré sommable lorsqu'on veut décrire une particule. On peut remarquer que c'est cette condition qui a conduit au spectre de l'oscillateur harmonique. En effet, les fonctions qui se comporte comme  $e^{\alpha x^2}$  ( $\alpha > 0$ ) pour  $x$  grand ne sont pas de carré sommable.

La deuxième propriété est une conséquence de l'équation de Schrödinger. En effet,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V \psi \\ -i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi^* + V \psi^* \end{aligned} \quad (3.42)$$

Multiplions la première équation par  $\psi^*$ , la deuxième par  $\psi$ , et faisons la différence. Il vient

$$\begin{aligned} i\hbar \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \psi^* \Delta \psi + V |\psi|^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \psi \Delta \psi^* - V |\psi|^2 \\ \Rightarrow i\hbar \frac{\partial |\psi|^2}{\partial t} &= \frac{\hbar^2}{2m} (\psi \Delta \psi^* - \psi^* \Delta \psi) \\ \Rightarrow i\hbar \frac{\partial |\psi|^2}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \cdot (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\partial |\psi|^2}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} &= 0 \end{aligned} \quad (3.43)$$

$$\text{avec } \vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*)$$

où  $\vec{j}$  est souvent appelé *densité de courant de probabilité*<sup>4</sup>.

4. On remarque que  $\vec{j}$  peut se réécrire  $\vec{j} = \Re e \left( \psi^* \frac{\hbar}{im} \vec{\nabla} \psi \right)$ . En identifiant  $\frac{\hbar}{im} \vec{\nabla} = \frac{\hat{p}}{m}$ ,  $\vec{j}$  cor-

## 3.6 Éléments de Théorie de la Mesure

Cette interprétation se base sur la fonction d'onde. Comment la transposer à la formulation en termes d'espace de Hilbert et d'opérateurs ?

La remarque fondamentale repose sur le résultat suivant. Si l'on appelle  $|\psi\rangle$  le vecteur que représente la fonction d'onde  $\psi(x)$  d'une particule se déplaçant à une dimension, et si l'on appelle  $|x_0\rangle$  le vecteur propre de l'opérateur  $\hat{x}$  de valeur propre  $x_0$ , alors

$$\boxed{\psi(x_0) = \langle x_0 | \psi \rangle} \quad (3.44)$$

Nous donnerons ultérieurement une démonstration rigoureuse de ce résultat, ainsi que de sa généralisation à 3 dimensions. Pour l'instant, nous nous contenterons des remarques suivantes.

L'opérateur  $\hat{x} : \varphi \mapsto x\varphi$  a donc des vecteurs propres définis par

$$\begin{aligned} \hat{x}\varphi_{x_0} &= x_0\varphi_{x_0} \\ \text{soit } x\varphi_{x_0} &= x_0\varphi_{x_0} \\ \Rightarrow \varphi_{x_0} &= 0 \quad \text{si } x \neq x_0 \end{aligned} \quad (3.45)$$

Mais une fonction qui est nulle partout sauf en un point n'est pas satisfaisante : son intégrale avec n'importe quelle fonction est nulle.

Pour remédier à ce problème, on peut introduire  $\varphi_{x_0}^{(a)}(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \varphi_{x_0}^{(a)}(x)$  avec

$$\begin{aligned} \varphi_{x_0}^{(a)} &= \begin{cases} 0 & \text{si } x \notin [x_0 - \frac{a}{2}, x_0 + \frac{a}{2}] \\ \frac{1}{a} & \text{si } x \in [x_0 - \frac{a}{2}, x_0 + \frac{a}{2}] \end{cases} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{x_0}^{(a)} dx &= 1 \quad (\forall a), \quad \text{et } \lim_{a \rightarrow 0} \varphi_{x_0}^{(a)}(x) = 0 \quad \text{si } x \neq x_0. \end{aligned} \quad (3.46)$$

La limite de ces fonctions n'est pas elle-même une fonction. On l'appelle  $\delta(x - x_0)$ . Pour les mathématiciens, c'est une *distribution*. Pour les physiciens, une "fonction  $\delta$  de Dirac" car c'est lui qui introduisit pour la première fois de tels objets.

En réalité, que ce ne soit pas une fonction n'a pas d'importance. La seule chose qui compte, c'est qu'elle permette de définir un produit scalaire, c'est-à-dire une intégrale. Or, on vérifie simplement que c'est le cas :

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) f(x) dx = f(x_0)} \quad (3.47)$$

En effet,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{x_0}^{(a)} f(x) dx = \frac{1}{a} \int_{x_0 - \frac{a}{2}}^{x_0 + \frac{a}{2}} f(x) dx \quad (3.48)$$

---

respond bien au produit de la vitesse par la densité (de probabilité), comme par exemple en électromagnétisme où la densité de courant électrique s'écrit  $\vec{j} = \rho \vec{v}$  avec  $\rho$  la densité de charges et  $\vec{v}$  la vitesse de ces charges.

Faisons un développement de Taylor de  $f(x)$  autour de  $x_0$  :

$$\begin{aligned}
 f(x) &= f(x_0) + (x - x_0)f'(x_0) + \dots \\
 \Rightarrow \frac{1}{a} \int_{x_0 - \frac{a}{2}}^{x_0 + \frac{a}{2}} f(x) dx &= f(x_0) + O(a) \\
 \Rightarrow \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{x_0}^{(a)} f(x) dx &= f(x_0)
 \end{aligned} \tag{3.49}$$

Revenons à l'interprétation de la fonction d'onde. Traduite en terme d'opérateur, elle signifie que la probabilité de mesurer la valeur propre  $x$  de l'opérateur  $\hat{x}$  est égale à  $|\langle x|\psi\rangle|^2$ , où  $|x\rangle$  est le vecteur propre de  $\hat{x}$  associé à  $x$ . En effet, on a bien  $\langle x_0|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) \psi(x) dx = \psi(x_0)$ .

Cette propriété a été logiquement étendue à toutes les observables : si l'on mesure une quantité physique correspondant à une observable  $A$ , on ne peut trouver qu'une valeur propre de  $A$ , et la probabilité de trouver cette valeur propre est égale à  $|\langle \varphi_a|\psi\rangle|^2$ , où  $|\varphi_a\rangle$  est le vecteur propre associé à la valeur propre  $a$ .

Enfin, lorsqu'on a détecté la particule en  $x_0$ , on est sûr qu'elle est en  $x_0$ , donc décrite par la fonction d'onde  $\delta(x - x_0)$ , ou de manière équivalente par le vecteur  $|x_0\rangle$ . Cette propriété a été également étendue aux autres observables : après la mesure d'une observable  $A$ , si l'on a détecté la valeur propre  $a$ , le système est dans l'état associé  $|\varphi_a\rangle$ .

# Chapitre 4

## Formulation Générale de la Mécanique Quantique

### 4.1 Introduction

L'équivalence entre la théorie des matrices de Heisenberg et la mécanique ondulatoire de Schrödinger a conduit Dirac à proposer une formulation générale de la mécanique quantique qui ne repose pas explicitement sur telle ou telle représentation de l'espace de Hilbert et des observables. Cette formulation repose sur un certain nombre de postulats. Alors que le contenu des postulats est essentiellement le même pour tous les auteurs, le découpage varie d'un auteur à l'autre. Dans ce qui suit, nous adoptons une formulation basée sur quatre postulats. Ils sont la généralisation naturelle des notions rencontrées précédemment pour le mouvement d'une particule, mais ils s'appliquent à tous les autres degrés de liberté, comme le spin. Bien que ces postulats soient à peu près universellement acceptés comme point de départ, il faut néanmoins noter qu'il existe d'autres hypothèses conduisant à la même théorie. En particulier, il existe une autre formulation en termes *d'intégrales de chemin* due à Feynman (1948) qui est au départ complètement différente. Elle permet néanmoins de retrouver l'équation de Schrödinger, et si elle est manifestement peu adaptée aux problèmes d'états liés, elle donne un éclairage très intéressant sur les interférences et sur la limite classique de la mécanique quantique. Elle constitue par ailleurs l'outil le plus adapté pour la quantification des champs relativistes.

### 4.2 Les Postulats

#### Postulat 1

**L'état** d'un système est défini par un *vecteur* dans un *espace de Hilbert* appelé *vecteur d'état*.

Commentaire : Ce premier postulat implique en particulier que toute combinaison linéaire d'états est un état possible. Cette propriété est parfois appelée "principe de superposition".

### Postulat 2

Toute **grandeur physique** est représentée par un *opérateur hermitique* dans l'espace de Hilbert appelé *observable*.

Commentaire : L'hermiticité garantit que les valeurs propres sont réelles.

### Postulat 3

- a) La **mesure** d'une grandeur physique représentée par l'observable  $\hat{A}$  ne peut fournir que l'une des *valeurs propres* de  $A$ .
- b) La probabilité de trouver la valeur propre  $a_m$  associée au vecteur propre  $|\varphi_m\rangle$  de  $\hat{A}$  est donné par

$$|\langle \varphi_m | \psi \rangle|^2 \quad (4.1)$$

où  $|\psi\rangle$  est le vecteur d'état supposé normalisé du système.

- c) Si la mesure de l'observable  $\hat{A}$  donne la valeur propre  $a_m$  associé au vecteur propre  $|\varphi_m\rangle$ , le système est dans l'état  $|\varphi_m\rangle$  après la mesure.

Commentaires :

1. Si la valeur propre  $a_m$  est dégénérée et si l'on note  $|\varphi_m^{(1)}\rangle, \dots, |\varphi_m^{(r)}\rangle$  les vecteurs propres associés, la probabilité de trouver  $a_m$  est donnée par

$$\sum_{i=1}^r |\langle \varphi_m^{(i)} | \psi \rangle|^2 \quad (4.2)$$

et juste après la mesure, le système est dans l'état  $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^r \langle \varphi_m^{(i)} | \psi \rangle |\varphi_m^{(i)}\rangle$  avec

$N = \left( \sum_{i=1}^r |\langle \varphi_m^{(i)} | \psi \rangle|^2 \right)^{\frac{1}{2}}$  pour que l'état soit normalisé.

2. Ce postulat est de loin le plus problématique. En particulier, la notion de mesure suppose implicitement qu'on fait **référence à un objet classique**. Mais la mécanique quantique contient en principe la mécanique classique comme cas limite quand  $\hbar \rightarrow 0$ , et tous les objets sont essentiellement quantiques. L'impossibilité de poser les postulats de la mécanique quantique sans faire référence à des objets (appelés *appareils de mesure*) qui ne le sont pas n'est pas tout à fait satisfaisante, et de nombreuses tentatives ont été faites pour remédier à ce problème. La difficulté essentielle est de rendre compte de l'évolution

brutale du vecteur d'état (appelée *réduction du paquet d'onde*) sur la base de l'évolution unitaire contenue dans le 4<sup>e</sup> postulat. L'idée la plus naturelle est de décrire l'ensemble du système et de l'appareil de mesure comme un objet quantique. Dans ce contexte, la *réduction du paquet d'onde* apparaît comme une évolution extrêmement rapide due à une perte de cohérence du système (*décohérence*) du fait de son interaction avec **l'environnement**. Des questions restent néanmoins en suspens, et ce point de vue ne fait pas l'unanimité.

#### Postulat 4

**L'évolution** dans le temps du vecteur d'état est régie par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (4.3)$$

où  $\hat{H}$  est l'observable associée à l'énergie.

Commentaire : C'est le point de vue de Schrödinger. On peut de façon équivalente faire évoluer les opérateurs. Nous y reviendrons par la suite.

#### Commentaire général

Ces postulats s'appliquent à tous les degrés de liberté, même ceux qui, comme le spin, n'ont pas d'équivalent classique (voir Chapitre 7). Pour les mettre en oeuvre, il faut **définir** l'espace de Hilbert, l'hamiltonien et les observables. Dans le cas du mouvement d'une particule à une dimension, cela se fait en introduisant

$$\begin{aligned} L^{(2)}(\mathbb{R}) &= \left\{ \varphi(x) : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C} \text{ tels que } \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(x)|^2 dx < +\infty \right\} \\ \hat{x} : \varphi(x) &\longmapsto x\varphi(x) \\ \hat{p} : \varphi(x) &\longmapsto -i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial x} \\ \hat{H} &= H_{\text{Classique}}(x = \hat{x}, p = \hat{p}) \end{aligned} \quad (4.4)$$

Enfin, pour bien comprendre les différences entre mécanique classique et mécanique quantique, il est instructif de comparer leurs postulats (voir le tableau 4.1).

## Comparaison Mécanique Classique/Quantique

Mécanique Classique	Mécanique Quantique
L'état d'un système est défini par deux fonctions $x(t)$ et $p(t)$ .	L'état d'un système est défini par un vecteur $ \varphi(t)\rangle$ d'un espace de Hilbert.
Les variables dynamiques sont des fonctions de $x(t)$ et $p(t)$ : $A(x(t), p(t))$ .	Les quantités physiques sont des opérateurs hermitiques $\hat{A}$ qui ont la même expression en $\hat{x}$ et $\hat{p}$ que dans le cas classique, mais $\hat{x}$ et $\hat{p}$ sont eux-mêmes des opérateurs qui vérifient $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$
Si le système est dans l'état défini par $x$ et $p$ , la mesure de la variable dynamique $A$ donne le résultat $A(x(t), p(t))$ , et l'état du système reste inchangé.	On ne peut mesurer que les valeurs propres de $\hat{A}$ . La probabilité de trouver $a$ est $ \langle \varphi_a   \psi \rangle ^2$ si $\hat{A} \varphi_a\rangle = a \varphi_a\rangle$ . Le système est dans l'état $ \varphi_a\rangle$ après la mesure.
L'évolution est décrite par les équations de Hamilton : $\begin{cases} \dot{x} &= \frac{\partial H}{\partial p} \\ \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial x} \end{cases}$	L'évolution est décrite par l'équation de Schrödinger $i\hbar \frac{d}{dt}  \psi(t)\rangle = \hat{H}  \psi(t)\rangle$ où $\hat{H}$ est l'opérateur associé à $H(x(t), p(t))$ .

TABLE 4.1 – Comparaison des postulats de la mécanique quantique avec leurs équivalents classiques.

## 4.3 Valeur Moyenne et Relation d'Incertitude

**NB** : Il sera utile de lire d'abord la fin de l'appendice A.3.

Lorsqu'on mesure une observable  $\hat{A}$  dans un état  $|\psi\rangle$ , la probabilité de trouver une valeur propre  $a_m$  associée au vecteur propre  $|\varphi_m\rangle$  est  $p_m = |\langle\varphi_m|\psi\rangle|^2$ .

Supposons que l'on fasse plusieurs mesures sur un système qu'on a préparé dans le même état  $|\psi\rangle$ . Les mesures successives définissent une distribution de valeurs caractérisée par les grandeurs habituelles :

1. Valeur moyenne :  $\bar{a} = \sum_i p_i a_i$
2. Variance :  $\sigma^2 = \sum_i p_i (a_i - \bar{a})^2$
3. Écart type :  $\sigma = \sqrt{\sigma^2} = \sqrt{\sum_i p_i (a_i - \bar{a})^2}$

Traduisons ces caractéristiques de la distribution dans le langage de la mécanique quantique :

1.

$$\bar{a} = \sum_m p_m a_m = \sum_m a_m |\langle\varphi_m|\psi\rangle|^2 = \sum_m a_m \langle\varphi_m|\psi\rangle \langle\psi|\varphi_m\rangle$$

Mais  $\hat{A} = \sum_m a_m |\varphi_m\rangle \langle\varphi_m|$  (4.5)

$$\Rightarrow \boxed{\bar{a} = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle}$$

$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$  est donc la *valeur moyenne* que l'on trouve lors de la mesure **répétée** de l'observable  $\hat{A}$  dans l'état  $|\psi\rangle$ .

2. La variance peut se réécrire :

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \sum_i p_i (a_i^2 - 2a_i\bar{a} + \bar{a}^2) \\ &= \sum_i p_i a_i^2 - 2\bar{a} \sum_i p_i a_i + \bar{a}^2 \sum_i p_i \\ &= \sum_i p_i a_i^2 - 2\bar{a}^2 + \bar{a}^2 \end{aligned} \tag{4.6}$$

$$= \sum_i p_i a_i^2 - \left( \sum_i p_i a_i \right)^2$$

$$\text{Or, } \sum_m p_m a_m^2 = \sum_m a_m^2 \langle\varphi_m|\psi\rangle \langle\psi|\varphi_m\rangle$$

$$\text{Mais } \hat{A}|\varphi_m\rangle = a_m|\varphi_m\rangle \tag{4.7}$$

$$\Rightarrow \hat{A}^2|\varphi_m\rangle = a_m\hat{A}|\varphi_m\rangle = a_m^2|\varphi_m\rangle$$

Les valeurs propres de  $\hat{A}^2$  sont les carrés des valeurs propres de  $\hat{A}$ , et les vecteurs propres sont les mêmes. Du coup,

$$\hat{A}^2 = \sum_m a_m^2 |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m| \quad (4.8)$$

et  $\sigma^2 = \langle\psi|\hat{A}^2|\psi\rangle - \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle^2$

3. On en déduit que l'écart type est donné par :  $\sigma = \sqrt{\langle\psi|\hat{A}^2|\psi\rangle - \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle^2}$   
En mécanique quantique, cet écart type est noté

$$\Delta\hat{A}_{|\psi\rangle} = \sqrt{\langle\psi|\hat{A}^2|\psi\rangle - \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle^2} \quad (4.9)$$

D'après le 3<sup>e</sup> postulat, si l'on a trouvé  $a_m$  (supposée non dégénérée) lors de la mesure de  $\hat{A}$ , le système est dans l'état  $|\varphi_m\rangle$  après la mesure, et une deuxième mesure donnera  $a_m$  avec une probabilité égale à 1. Cette certitude se traduit par le fait que

$$\Delta\hat{A}_{|\varphi_m\rangle} = 0 \quad (4.10)$$

ce que l'on peut aisément vérifier :

$$\langle\varphi_m|\hat{A}^2|\varphi_m\rangle = a_m^2 \langle\varphi_m|\varphi_m\rangle = a_m^2 = \langle\varphi_m|\hat{A}|\varphi_m\rangle^2 \quad (4.11)$$

Considérons maintenant deux observables  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$ . Si elles *commutent*, on peut les diagonaliser dans une base commune. On peut donc préparer le système dans un **état propre commun** et trouver avec certitude une valeur propre de  $\hat{A}$  lors de la mesure de  $\hat{A}$  et une valeur propre de  $\hat{B}$  lors de la mesure de  $\hat{B}$ .

Mais si  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  *ne commutent pas*, on ne peut pas trouver de base commune, et il est en général impossible de préparer le système dans des états avec une précision arbitrairement grande sur la prédiction de  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$ . Cette impossibilité se traduit par la *relation d'incertitude généralisée* :

$$\Delta\hat{A}_{|\psi\rangle} \Delta\hat{B}_{|\psi\rangle} \geq \frac{1}{2} \left| \langle\psi| [\hat{A}, \hat{B}] |\psi\rangle \right| \quad (4.12)$$

Démonstration : On remarque d'abord que  $\forall \hat{A}, \hat{B}$  hermitiques  $\langle\psi| [\hat{A}, \hat{B}] |\psi\rangle$  est imaginaire pur. En effet,

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}]^\dagger &= (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger - \hat{A}^\dagger \hat{B}^\dagger = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} = -[\hat{A}, \hat{B}] \\ \Rightarrow \langle\psi| [\hat{A}, \hat{B}]^\dagger |\psi\rangle &= \langle\psi| [\hat{A}, \hat{B}] |\psi\rangle^* = -\langle\psi| [\hat{A}, \hat{B}] |\psi\rangle \end{aligned} \quad (4.13)$$

On définit les opérateurs hermitiques

$$\begin{aligned}\hat{A}_0 &= \hat{A} - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \mathbb{1} \\ \hat{B}_0 &= \hat{B} - \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle \mathbb{1}\end{aligned}\tag{4.14}$$

qui satisfont

$$\begin{aligned}\langle \psi | \hat{A}_0^2 | \psi \rangle &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - 2\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2 = \Delta \hat{A}_{|\psi\rangle}^2 \\ [\hat{A}_0, \hat{B}_0] &= [\hat{A}, \hat{B}] \\ \hat{A}_0^\dagger &= \hat{A}_0\end{aligned}\tag{4.15}$$

et on considère

$$\begin{aligned}f(\lambda) &= \left\| \left( \hat{A}_0 - i\lambda \hat{B}_0 \right) | \varphi \rangle \right\|^2 \geq 0 \quad (\forall \lambda) \\ \text{Mais } f(\lambda) &= \langle \psi | \left( \hat{A}_0 + i\lambda \hat{B}_0 \right) \left( \hat{A}_0 - i\lambda \hat{B}_0 \right) | \psi \rangle \\ \text{soit } f(\lambda) &= \langle \psi | \hat{A}_0^2 | \psi \rangle + \lambda^2 \langle \psi | \hat{B}_0^2 | \psi \rangle - i\lambda \langle \psi | \hat{A}_0 \hat{B}_0 | \psi \rangle + i\lambda \langle \psi | \hat{B}_0 \hat{A}_0 | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A}_0^2 | \psi \rangle + \lambda^2 \langle \psi | \hat{B}_0^2 | \psi \rangle + \underbrace{\lambda \left( -i \langle \psi | [\hat{A}_0, \hat{B}_0] | \psi \rangle \right)}_{\in \mathbb{R}}\end{aligned}\tag{4.16}$$

Pour que ce polynôme du second degré soit positif  $\forall \lambda$ , il faut qu'il n'ait pas de racine réelle (parabole au-dessus de l'axe  $\lambda$ ), donc que son discriminant soit négatif :

$$\begin{aligned}\Delta &= \left( -i \langle \psi | [\hat{A}_0, \hat{B}_0] | \psi \rangle \right)^2 - 4 \langle \psi | \hat{A}_0^2 | \psi \rangle \langle \psi | \hat{B}_0^2 | \psi \rangle \leq 0 \\ \Rightarrow & \left( \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2 \right) \left( \langle \psi | \hat{B}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle^2 \right) \geq \frac{1}{4} \left| \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle \right|^2 \\ \Rightarrow & \Delta \hat{A}_{|\psi\rangle} \Delta \hat{B}_{|\psi\rangle} \geq \frac{1}{2} \left| \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle \right|\end{aligned}\tag{4.17}$$

Il est donc impossible de mesurer simultanément est avec une précision arbitraire deux observables qui ne commutent pas.

## 4.4 Evolution temporelle : Schrödinger, Heisenberg et Ehrenfest

**NB :** Il sera utile de lire d'abord l'appendice A.4.

Nous avons déjà vu que l'évolution temporelle d'une valeur moyenne à partir d'un instant de référence  $t = 0$  pouvait indifféremment être décrite par l'équation de Schrödinger, d'après laquelle les états évoluent selon :

$$i\hbar \frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle = H(t) | \psi(t) \rangle\tag{4.18}$$

où par une équation d'évolution pour les opérateurs analogue à l'évolution temporelle des variables dynamiques en mécanique classique :

$$\frac{d\hat{A}_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_H, \hat{H}_H] + \left( \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right)_H \quad (4.19)$$

Cette équivalence s'étend au processus de mesure lui-même tel qu'il est décrit par le postulat 3. Pour le voir, commençons par introduire un concept très utile, *l'opérateur d'évolution*.

### L'Opérateur d'Evolution

L'équation de Schrödinger est une équation différentielle du premier ordre par rapport au temps. Du coup, si on connaît l'état du système à un instant donné, par exemple  $t = t_0$ , on le connaît à tout instant. Ceci permet d'introduire un opérateur décrivant l'évolution du système au cours du temps.

Définition : L'opérateur d'évolution est défini par

$$\boxed{|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t')|\psi(t')\rangle} \quad (4.20)$$

Propriétés :

1. Il satisfait l'équation différentielle

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t') = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t') \quad (4.21)$$

Démonstration : D'après l'équation de Schrödinger, on a :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle &= H(t) |\psi(t)\rangle \\ \Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left( \hat{U}(t, t') |\psi(t')\rangle \right) &= \hat{H}(t) \hat{U}(t, t') |\psi(t')\rangle \\ \Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left( \hat{U}(t, t') \right) |\psi(t')\rangle &= \hat{H}(t) \hat{U}(t, t') |\psi(t')\rangle \end{aligned} \quad (4.22)$$

Mais cette équation est vraie quel que soit  $|\psi(t')\rangle$ . Les deux opérateurs sont donc égaux.

2.  $\hat{U}(t, t')$  est inversible.

Démonstration : On a en effet

$$\hat{U}(t, t') \hat{U}(t', t) |\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t') |\psi(t')\rangle = |\psi(t)\rangle \quad (4.23)$$

De même, on a :

$$\hat{U}(t', t) \hat{U}(t, t') |\psi(t')\rangle = \hat{U}(t', t) |\psi(t)\rangle = |\psi(t')\rangle \quad (4.24)$$

On en déduit que :

$$\hat{U}(t', t) = \hat{U}(t, t')^{-1} \quad (4.25)$$

3.  $\hat{U}(t, t')$  est unitaire.

Démonstration : Considérons le produit  $\hat{U}^\dagger(t, t')\hat{U}(t, t')$  :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \hat{U}^\dagger(t, t')\hat{U}(t, t') \right) &= \frac{\partial \hat{U}^\dagger(t, t')}{\partial t} \hat{U}(t, t') + \hat{U}^\dagger(t, t') \frac{\partial \hat{U}(t, t')}{\partial t} \\ \text{Or, } \frac{\partial \hat{U}(t, t')}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} \hat{H}(t) \hat{U}(t, t') \\ \Rightarrow \frac{\partial \hat{U}^\dagger(t, t')}{\partial t} &= -\frac{1}{i\hbar} \hat{U}^\dagger(t, t') \hat{H}(t) \end{aligned} \quad (4.26)$$

Ainsi, on a :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left( \hat{U}^\dagger(t, t')\hat{U}(t, t') \right) = -\hat{U}^\dagger(t, t') \hat{H}(t) \hat{U}(t, t') + \hat{U}^\dagger(t, t') \hat{H}(t) \hat{U}(t, t') = 0 \quad (4.27)$$

Mais  $\hat{U}(t, t) = \mathbb{1} = \hat{U}^\dagger(t, t)$  par définition. Ainsi,

$$\left. \begin{aligned} \hat{U}^\dagger(t, t)\hat{U}(t, t) &= \mathbb{1} \\ \frac{\partial}{\partial t} \left( \hat{U}^\dagger(t, t)\hat{U}(t, t) \right) &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \hat{U}^\dagger(t, t')\hat{U}(t, t') = \mathbb{1} \quad \forall t, t' \quad (4.28)$$

Comme l'opérateur d'évolution est inversible, on en déduit qu'il est unitaire. Il est néanmoins instructif de démontrer directement que l'on a également

$$\hat{U}(t, t')\hat{U}^\dagger(t, t') = \mathbb{1} \quad \forall t, t' \quad (4.29)$$

Pour cela, revenons à la définition de l'opérateur d'évolution :

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t')|\psi(t')\rangle \quad (4.30)$$

et dérivons cette équation par rapport à  $t'$ . Il vient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{U}(t, t')}{\partial t'} |\psi(t')\rangle + \hat{U}(t, t') \frac{d|\psi(t')\rangle}{dt'} &= 0 \\ \Rightarrow i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, t')}{\partial t'} |\psi(t')\rangle &= -\hat{U}(t, t') \hat{H}(t') |\psi(t')\rangle \end{aligned} \quad (4.31)$$

On en déduit que les dérivées par rapport à  $t'$  de  $\hat{U}(t, t')$  et  $\hat{U}^\dagger(t, t')$  sont données par :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, t')}{\partial t'} &= -\hat{U}(t, t') \hat{H}(t') \\ i\hbar \frac{\partial \hat{U}^\dagger(t, t')}{\partial t'} &= \hat{H}(t') \hat{U}^\dagger(t, t') \end{aligned} \quad (4.32)$$

Du coup, il vient :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} \left( \hat{U}(t, t')\hat{U}^\dagger(t, t') \right) = -\hat{U}(t, t') \hat{H}(t') \hat{U}^\dagger(t, t') + \hat{U}(t, t') \hat{H}(t') \hat{U}^\dagger(t, t') = 0 \quad (4.33)$$

ce qui implique, puisque  $\hat{U}(t, t) = \mathbb{1} = \hat{U}^\dagger(t, t)$ , que  $\hat{U}(t, t')\hat{U}^\dagger(t, t') = \mathbb{1} \quad \forall t, t'$ .

### Point de vue de Heisenberg

On s'intéresse à l'évolution d'un système à partir d'un instant de référence  $t_0$ . En terme d'opérateur d'évolution, le point de vue de Heisenberg est résumé dans la proposition suivante :

Proposition : La solution de l'équation différentielle

$$\frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_H(t), \hat{H}_H(t)] + \left( \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right)_H \quad (4.34)$$

est

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad \text{avec} \quad \hat{H}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad (4.35)$$

Démonstration :

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{A}_H}{dt} &= \frac{\partial \hat{U}^\dagger(t, t_0)}{\partial t} \hat{A}(t) \hat{U}(t, t_0) + \hat{U}^\dagger(t, t_0) \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) + \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A}(t) \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{H}(t) \hat{A}(t) \hat{U}(t, t_0) + \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A}(t) \frac{1}{i\hbar} \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \\ &\quad + \hat{U}^\dagger(t, t_0) \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left( -\hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A}(t) \hat{U}(t, t_0) \right) \\ &\quad + \frac{1}{i\hbar} \left( \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A}(t) \hat{U}(t, t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \right) + \hat{U}^\dagger(t, t_0) \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) \\ &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_H(t), \hat{H}_H(t)] + \left( \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right)_H \end{aligned} \quad (4.36)$$

où l'on a injecté  $\hat{U}(t, t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0) = \mathbb{1}$  entre la 2<sup>e</sup> et la 3<sup>e</sup> égalité.

### Mesure et évolution temporelle

Considérons une observable  $\hat{A}$  ne dépendant pas explicitement du temps, et essayons de calculer la probabilité de trouver  $a_m$  au temps  $t$ .

D'après Schrödinger, cette probabilité est donnée par :

$$|\langle \varphi_m | \psi(t) \rangle|^2 = \left| \langle \varphi_m | \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle \right|^2 \quad (4.37)$$

D'après Heisenberg, c'est l'observable  $\hat{A}$  qui évolue. Si on fait une mesure au temps  $t$ , on ne peut trouver qu'une valeur propre de  $\hat{A}_H(t)$ . Il y a donc une difficulté : les

valeurs propres de  $\hat{A}_H(t)$  sont-elles les mêmes que celles de  $\hat{A}$ ? La réponse est oui, une propriété qui découle de l'unitarité de  $\hat{U}(t, t_0)$ .

En effet, supposons que  $\hat{A}|\varphi_m\rangle = a_m|\varphi_m\rangle$ . Alors,

$$\begin{aligned} \hat{A}_H(t) \left( \hat{U}^\dagger(t, t_0)|\varphi_m\rangle \right) &= \hat{U}^\dagger(t, t_0) \underbrace{\hat{A} \hat{U}(t, t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0)}_{\mathbb{1}} |\varphi_m\rangle \\ &= \hat{U}^\dagger(t, t_0) a_m |\varphi_m\rangle \\ &= a_m \left( \hat{U}^\dagger(t, t_0)|\varphi_m\rangle \right) \end{aligned} \tag{4.38}$$

Ainsi toute valeur propre de  $\hat{A}$  est aussi valeur propre de  $\hat{A}_H(t)$ , et le vecteur propre associé est  $\hat{U}^\dagger(t, t_0)|\varphi_m\rangle$ .

La probabilité de mesurer  $a_m$  au temps  $t$  est donc donnée, du point de vue de Heisenberg par  $a_m(t) = \left| \langle \hat{U}^\dagger(t, t_0)\varphi_m | \psi(t_0) \rangle \right|^2 = \left| \langle \varphi_m | \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle \right|^2$

Les points de vue de Heisenberg et de Schrödinger sont donc rigoureusement équivalents vis-à-vis des postulats.

### Cas Particulier : $\hat{H}$ Indépendant du Temps

Si l'hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps, les choses se simplifient considérablement.

Tout d'abord, il est possible de trouver une expression explicite de  $\hat{U}(t, t')$ . En effet, il satisfait l'équation différentielle 4.21. Mais quand  $\hat{H}$  est indépendant du temps la solution est donnée par :

$$\boxed{\hat{U}(t, t') = e^{-i\hat{H}(t-t')/\hbar}} \tag{4.39}$$

En effet,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t') = i\hbar \left( -\frac{i\hat{H}}{\hbar} \right) e^{-i\hat{H}(t-t')/\hbar} = \hat{H} e^{-i\hat{H}(t-t')/\hbar} = \hat{H} \hat{U}(t, t') \tag{4.40}$$

De plus,  $\hat{H}_H(t) = \hat{H}$ . En effet,  $\hat{H}$  commute avec lui-même, donc avec son exponentielle. Du coup,

$$\hat{H}_H(t) \equiv \hat{U}^\dagger(t, t') \hat{H} \hat{U}(t, t') = \hat{H} \underbrace{\hat{U}(t, t')^\dagger \hat{U}(t, t')}_{\mathbb{1}} = \hat{H} \tag{4.41}$$

Dans ce cas, l'évolution temporelle d'un opérateur ne dépend pas explicitement

du temps s'écrit :

$$\begin{aligned}
\frac{d\hat{A}_H}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_H(t), \hat{H}] \\
&= \frac{1}{i\hbar} \left( \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0) \hat{H} - \hat{H} \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0) \right) \\
&= \frac{1}{i\hbar} \left( \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A} \hat{H} \hat{U}(t, t_0) - \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{H} \hat{A} \hat{U}(t, t_0) \right) \\
&= \frac{1}{i\hbar} \hat{U}^\dagger(t, t_0) [\hat{A}, \hat{H}] \hat{U}(t, t_0)
\end{aligned} \tag{4.42}$$

Par ailleurs, si  $\hat{H}$  est indépendant du temps, l'évolution s'écrit simplement en fonction des états stationnaires. Supposons en effet

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \tag{4.43}$$

où les  $\{|\varphi_n\rangle\}$  sont orthonormés et où l'on a supposé le spectre discret pour simplifier les notations, et posons

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n\rangle \tag{4.44}$$

L'équations de Schrödinger conduit à

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle &= H |\psi(t)\rangle \\
\Rightarrow i\hbar \sum_n \frac{d}{dt} c_n(t) |\varphi_n\rangle &= \sum_n c_n(t) E_n |\varphi_n\rangle \\
\Rightarrow i\hbar \sum_n \frac{d}{dt} c_n(t) \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle &= \sum_n c_n(t) E_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle \\
\Rightarrow i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} &= c_m(t) E_m \\
\Rightarrow c_m(t) &= c_m(t_0) e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar} \\
\Rightarrow \boxed{|\psi(t)\rangle} &= \sum_n e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} c_n(t_0) |\varphi_n\rangle
\end{aligned} \tag{4.45}$$

L'opérateur d'évolution possède de plus une représentation spectrale très simple. En

effet,

$$\begin{aligned}
 H|\varphi_n\rangle &= E_n|\varphi_n\rangle \\
 \Rightarrow \hat{U}(t, t')|\varphi_n\rangle &= e^{-i\hat{H}(t-t')/\hbar}|\varphi_n\rangle = e^{-iE_n(t-t')/\hbar}|\varphi_n\rangle \\
 \Rightarrow \hat{U}(t, t') \underbrace{\sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|}_{\mathbb{1}} &= \sum_n e^{-iE_n(t-t')/\hbar}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|
 \end{aligned} \tag{4.46}$$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{U}(t, t') = \sum_n e^{-iE_n(t-t')/\hbar}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|}$$

**NB :** Lorsque l'hamiltonien **dépend explicitement du temps**, l'expression  $\hat{U}(t, t') = e^{-i\hat{H}(t-t')/\hbar}$  n'est pas valable. Nous verrons dans le chapitre sur les perturbations dépendantes du temps comment procéder dans ce cas.

### Théorème d'Ehrenfest

Si l'on prend la valeur moyenne dans un état  $|\psi\rangle$  quelconque de l'équation d'évolution de Heisenberg d'une observable qui ne dépend pas explicitement du temps, il vient :

$$\frac{d}{dt}\langle\psi|\hat{A}_H(t)|\psi\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|[\hat{A}_H(t), \hat{H}_H(t)]|\psi\rangle \tag{4.47}$$

Considérons le cas particulier d'une particule décrite par l'hamiltonien

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \\
 [\hat{x}, \hat{H}] &= \frac{1}{2m} [\hat{x}, \hat{p}^2] \\
 &= \frac{1}{2m} ([\hat{x}, \hat{p}]\hat{p} + \hat{p}[\hat{x}, \hat{p}]) \\
 &= \frac{i\hbar}{m}\hat{p} \\
 [\hat{p}, \hat{H}] &= [\hat{p}, V(\hat{x})]
 \end{aligned} \tag{4.48}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Mais } [\hat{p}, V(\hat{x})]\varphi(x) &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(V(x)\varphi(x)) - V(x)(-i\hbar)\frac{\partial\varphi}{\partial x} \\
 &= -i\hbar\frac{\partial V}{\partial x}\varphi(x) \\
 \Rightarrow [\hat{p}, \hat{H}] &= -i\hbar V'(\hat{x})
 \end{aligned}$$

Ainsi,

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle\hat{x}(t)\rangle &= \frac{1}{m}\langle\hat{p}(t)\rangle \\ \frac{d}{dt}\langle\hat{p}(t)\rangle &= \langle F(\hat{x}) \rangle \end{aligned}} \quad (4.49)$$

Ces équations constituent le *théorème d'Ehrenfest* : les valeurs moyennes satisfont des équations semblables aux équations classiques de Hamilton (Newton). L'équivalence n'est pas totale. En effet,  $\langle F(\hat{x}) \rangle \neq F(\langle\hat{x}\rangle)$  en général. C'est néanmoins le cas pour l'oscillateur harmonique, comme on le vérifie aisément.

## 4.5 La Représentation $\{|p\rangle\}$

**NB** : Il sera utile de lire d'abord l'appendice A.5.

La représentation de Schrödinger est basée sur la fonction d'onde  $\varphi(x)$  qui, en termes de l'espace de Hilbert des états, est définie par

$$\varphi(x) = \langle x|\varphi \rangle \quad (4.50)$$

On peut de façon tout-à-fait équivalente baser l'ensemble de la discussion sur la fonction  $\bar{\varphi}(p)$  définie par

$$\bar{\varphi}(p) = \langle p|\varphi \rangle \quad (4.51)$$

C'est ce qu'on appelle la *représentation*  $\{|p\rangle\}$ <sup>1</sup>. Cette représentation est intimement liée à la transformée de Fourier  $\tilde{\varphi}(p)$ . En effet,

$$\bar{\varphi}(p) = \langle p|\varphi \rangle = \int dx \langle p|x \rangle \langle x|\varphi \rangle = \int dx \varphi(x) \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} = \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \tilde{\varphi}\left(\frac{p}{\hbar}\right) \quad (4.52)$$

Dans cette représentation, les opérateurs  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$  prennent une forme très simple, symétrique de la représentation  $\{|x\rangle\}$ . En effet,

$$\langle p|\hat{p}|\varphi \rangle = (\langle\varphi|\hat{p}^\dagger|p\rangle)^* = (\langle\varphi|\hat{p}|p\rangle)^* = (p\langle\varphi|p\rangle)^* = p\langle p|\varphi \rangle \quad (4.53)$$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{p} : \bar{\varphi}(p) \longmapsto p\bar{\varphi}(p)} \quad (4.54)$$

---

1. Ce n'est rien d'autre qu'un changement de base de l'espace de Hilbert : au lieu de travailler avec les vecteurs propres  $\{|x\rangle\}$  de l'opérateur  $\hat{x}$ , on travaille avec les vecteurs propres  $\{|p\rangle\}$  de l'opérateur  $\hat{p}$ .

De même,

$$\begin{aligned}
 \langle p|\hat{x}|\varphi\rangle &= \int dx x \langle p|x\rangle \langle x|\varphi\rangle \\
 &= \int dx x \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \langle x|\varphi\rangle \\
 &= \int dx i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \right) \langle x|\varphi\rangle \\
 &= \int dx i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \langle p|x\rangle \langle x|\varphi\rangle \\
 &= i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \langle p|\varphi\rangle
 \end{aligned} \tag{4.55}$$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{x} : \bar{\varphi}(p) \longmapsto i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \bar{\varphi}(p)}$$

où, à nouveau, on a utilisé  $\int dx |x\rangle \langle x| = \mathbb{1}$ . Par analogie avec le calcul fait pour le commutateur de  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$  en représentation  $\{|x\rangle\}$ , on a :

$$[\hat{p}, \hat{x}] = -i\hbar \quad \Rightarrow \quad [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \tag{4.56}$$



# Chapitre 5

## Quelques Problèmes Simples en Dimension 1

### 5.1 Introduction

Alors que la méthode algébrique issue de la quantification canonique est beaucoup plus simple pour l'oscillateur harmonique, comme nous l'avons vu, ou pour d'autres problèmes comme le potentiel central (nous le verrons dans le chapitre 6), le succès de l'équation de Schrödinger tient en grande partie à ce qu'elle permet de résoudre très simplement des problèmes où le potentiel compliqué du système réel est remplacé par un potentiel *effectif* simplifié qui retient les caractéristiques essentielles du problème en autorisant néanmoins une solution analytique. Des modèles simplifiés de ce type sont d'utilisation courante en physique du solide : le mouvement des électrons dans des puits, des fils ou des boîtes quantiques est remarquablement bien décrit en première approximation par des potentiels constants par morceau. La solution de ces problèmes repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger dans une région où le potentiel est constant, et sur le raccordement des fonctions d'onde. Ce raccordement se fait en respectant des règles qui découlent des *singularités* du potentiel : discontinuité, potentiel infini, "fonction"  $\delta(x - x_0)$ .

Le point de départ est donc le mouvement de la particule libre.

### 5.2 La Particule Libre : Paquet d'Ondes

Le problème de la particule libre est à la fois trivial et subtil. Il est trivial parce que les fonctions propres de l'hamiltonien sont déjà connues : ce sont des ondes planes. En effet,

$$\left. \begin{array}{l} \hat{H} \\ \hat{p}|p\rangle = p|p\rangle \end{array} \right\} \hat{H}|p\rangle = \frac{p^2}{2m}|p\rangle \quad (5.1)$$

ou encore, dans le langage de Schrödinger,

$$\begin{aligned}
 \hat{H}\varphi_p(x) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \right) \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \left( \frac{ip}{\hbar} \right)^2 e^{ipx/\hbar} \\
 &= \frac{p^2}{2m} \varphi_p(x)
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

Mais il est subtil car les ondes planes *ne sont pas de carré sommable*. Elles ne peuvent donc pas décrire une particule. En d'autres termes, il est impossible de trouver des états *stationnaires physiquement acceptables* pour une particule libre!

La solution du problème de la particule libre impose donc de revenir à l'équation de Schrödinger dépendante du temps, et de chercher des solutions *non séparables*. Cela peut se faire de deux façons équivalentes mais toutes deux instructives.

### (1) Le Paquet d'Ondes :

Puisque les ondes planes sont solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire, elles conduisent à des solutions de l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_p(x, t) = \hat{H} \varphi_p(x, t) \tag{5.3}$$

données par

$$\varphi_p(x, t) = \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ip^2 t/2m\hbar} \tag{5.4}$$

Comme l'équation de Schrödinger dépendante du temps est linéaire, toute combinaison linéaire des  $\varphi_p(x, t)$  est aussi solution. Pour trouver une solution acceptable, il suffit donc de construire ce qu'on appelle un *paquet d'onde*, c'est-à-dire une combinaison linéaire d'ondes planes de carré sommable :

$$\varphi(x, t) = \int dp f(p) \varphi_p(x, t) \tag{5.5}$$

Comme l'évolution est régie par un opérateur unitaire, il suffit de vérifier que cette fonction est de norme 1 à  $t = 0$ . Mais

$$\begin{aligned}
 \varphi(x, t = 0) &= \int dp f(p) \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \\
 \Rightarrow \langle \varphi | \varphi \rangle &= \int dx |\varphi(x)|^2 \\
 &= \int dx \int dp f(p) \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp' f^*(p') \frac{e^{-ip'x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \\
 &= \int dp f(p) \int dp' f^*(p') \delta(p - p') \\
 &= \int dp |f(p)|^2
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

On arrive au même résultat en remarquant que

$$\begin{aligned}
 |\varphi(t = 0)\rangle &= \int dp f(p) |p\rangle \\
 \Rightarrow f(p) &= \langle p | \varphi(t = 0) \rangle \\
 \Rightarrow \langle \varphi(t = 0) | \varphi(t = 0) \rangle &= \int dp \langle \varphi(t = 0) | p \rangle \langle p | \varphi(t = 0) \rangle = \int dp |f(p)|^2
 \end{aligned} \tag{5.7}$$

Pour obtenir une solution acceptable de l'équation de Schrödinger, il suffit donc de construire un paquet d'onde à l'aide de la fonction  $f(p)$  de norme au carré égale à 1.

L'évolution temporelle est contenue dans la définition de  $\varphi(x, t)$  :

$$\boxed{\varphi(x, t) = \int dp f(p) \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ip^2 t/2m\hbar}} \tag{5.8}$$

On peut obtenir une expression plus suggestive de la façon suivante. On remarque tout d'abord que

$$\begin{aligned}
 f(p) &= \langle p | \varphi(t = 0) \rangle = \int dx \langle p | x \rangle \langle x | \varphi(t = 0) \rangle = \int dx \varphi(x, t = 0) \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \\
 \Rightarrow \varphi(x, t) &= \int dp \int dx' \varphi(x', t = 0) \frac{e^{-ipx'/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ip^2 t/2m\hbar} \\
 &= \int dx' \frac{\varphi(x', t = 0)}{2\pi\hbar} \int dp e^{-\frac{ip^2}{2m\hbar} - \frac{i(x'-x)p}{\hbar}}
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

L'intégrale gaussienne sur  $p$  correspond à la dernière formule de l'annexe B avec

$A = \frac{-t}{m\hbar}$ ,  $B = \frac{x'-x}{\hbar}$  et donc elle vaut

$$\sqrt{\frac{2\pi m\hbar}{t}} e^{-i\pi/4} e^{\frac{-i(x'-x)^2 m\hbar}{2\hbar^2(-t)}} \quad (5.10)$$

$$\Rightarrow \boxed{\varphi(x, t) = \int dx' \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar t}} e^{-i\pi/4} e^{\frac{i(x'-x)^2 m}{2\hbar t}} \varphi(x', t = 0)}$$

Conclusion : Si l'on se donne une fonction quelconque de module au carré égale à 1, on obtient une solution de l'équation de Schrödinger à  $t > 0$  sous la forme du *produit de convolution* de cette fonction avec un certain noyau. Ce noyau a une interprétation très simple. Pour s'en rendre compte, essayons de calculer l'évolution de  $\varphi(x', t = 0)$  directement.

## (2) Opérateur d'Evolution

La méthode systématique pour résoudre ce problème consiste à calculer l'opérateur d'évolution. Or, dans le cas présent, l'hamiltonien est indépendant du temps. D'après ce que nous avons vu dans le chapitre précédent, on a donc :

$$\hat{U}(t, 0) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \quad (5.11)$$

Du coup,

$$\varphi(x, t) = \langle x|\varphi(t)\rangle = \langle x|\hat{U}(t, 0)|\varphi(t = 0)\rangle = \int dx' \langle x|\hat{U}(t, 0)|x'\rangle \underbrace{\langle x'|\varphi(t = 0)\rangle}_{\varphi(x', t=0)}$$

$$\text{Mais } \langle x|\hat{U}(t, 0)|x'\rangle = \int dp \langle x|\hat{U}(t, 0)|p\rangle \langle p|x'\rangle = \int dp e^{-\frac{ip^2 t}{2m\hbar}} \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{e^{-ipx'/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle x|\hat{U}(t, 0)|x'\rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar t}} e^{-i\pi/4} e^{\frac{i(x-x')^2 m}{2\hbar t}}}$$
(5.12)

On retrouve bien la même expression que par le calcul précédent.

### Remarques :

1) La quantité  $\langle x|\hat{U}(t, 0)|x'\rangle$  s'appelle le *propagateur*.

2) La notion de *paquet d'onde* est particulièrement simple en représentation  $\{|p\rangle\}$ .  
En effet,

$$f(p) = \bar{\varphi}(p, t = 0)$$

$$\text{Et } \bar{\varphi}(p, t) = f(p) e^{-\frac{ip^2 t}{2m\hbar}} \quad (5.13)$$

Par contre, l'expression en représentation  $\{|x\rangle\}$  peut être très compliquée.

### Paquet d'Ondes Gaussien

L'impossibilité de trouver des solutions stationnaires de carré sommable pour une particule libre se traduit par le fait que si l'on prépare une particule dans une fonction d'onde d'extension spatiale donnée, l'extension spatiale va varier au cours du temps.

L'exemple le plus simple pour illustrer ce point est celui du *paquet d'onde gaussien*<sup>1</sup> car il permet de calculer explicitement l'évolution de la fonction d'onde.

Considérons donc la fonction d'onde

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{\sigma}} \frac{1}{(2\pi)^{1/4}} e^{ip_0x/\hbar} e^{-x^2/4\sigma^2} \quad (5.14)$$

C'est une fonction d'onde qui décrit une particule de vitesse  $v_0 = \frac{p_0}{m}$ , et qui est centrée au point  $x = 0$ . Elle possède les propriétés suivantes :

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

Démonstration :

$$\int dx |\psi(x)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2/4\sigma^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \sqrt{2\pi\sigma^2} = 1 \quad (5.15)$$

2.  $\langle \hat{x} \rangle = 0$  et  $\Delta \hat{x} | \psi \rangle = \sigma$

Démonstration :

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x e^{-x^2/4\sigma^2} = 0 \\ \langle \psi | \hat{x}^2 | \psi \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 e^{-x^2/4\sigma^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \sqrt{2\pi} \left( \frac{1}{\sigma^2} \right)^{3/2} = \sigma^2 \\ \Rightarrow \Delta \hat{x} | \psi \rangle &= \sqrt{\langle \psi | \hat{x}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle^2} = \sigma \end{aligned} \quad (5.16)$$

où l'on a utilisé le fait que  $x e^{-Ax^2}$  est une fonction impaire.

3.  $\bar{\psi}(p) = \sqrt{\frac{\sigma}{\hbar}} \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\frac{\sigma^2}{\hbar^2}(p_0-p)^2} \equiv f(p)$

Démonstration :

$$\bar{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{\sigma}} \frac{1}{(2\pi)^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ipx/\hbar} e^{ip_0x/\hbar} e^{-x^2/4\sigma^2}}_{= \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} e^{B^2/4\alpha^2}} \quad (5.17)$$

---

1. Les formules concernant la résolution d'intégrales gaussiennes se trouvent dans l'annexe B.

avec  $\alpha^2 = \frac{1}{4\sigma^2}$  et  $B = \frac{i(p_0-p)}{\hbar}$

$$\Rightarrow \bar{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{\sigma}} \frac{1}{(2\pi)^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \sqrt{\pi} 2\sigma e^{-\frac{\sigma^2}{\hbar^2}(p_0-p)^2} \quad (5.18)$$

4.  $\langle \hat{p} \rangle = p_0$

Démonstration : Le plus simple est de se placer en représentation  $\{|p\rangle\}$  :

$$\begin{aligned} \langle \hat{p} \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp \bar{\psi}(p)^* p \bar{\psi}(p) \\ &= p_0 \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dp |\bar{\psi}(p)|^2}_{=1} + \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dp |\bar{\psi}(p)|^2 (p - p_0)}_{=0} \\ &= p_0 \end{aligned} \quad (5.19)$$

où la deuxième intégrale est nulle car l'intégrand est une fonction impaire de  $p$ .

Cette fonction d'onde correspond donc à une gaussienne centrée en  $p_0$  en représentation  $\{|p\rangle\}$ , d'où le nom de *paquet d'onde gaussien*. Comme la transformée de Fourier d'une gaussienne est une gaussienne, elle a aussi la forme d'une gaussienne (multipliée par une exponentielle si  $p_0 \neq 0$ ) en représentation  $\{|x\rangle\}$ .

Evolution au cours du temps : On pourrait utiliser l'opérateur d'évolution, mais il est légèrement plus simple d'évaluer directement

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp \bar{\psi}(p) \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{ip^2 t}{2m\hbar}} \\ &= \sqrt{\sigma} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-\frac{\sigma^2}{\hbar^2}(p_0-p)^2 + i\frac{px}{\hbar} - i\frac{p^2 t}{2m\hbar}} \\ &= \sqrt{\sigma} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ip_0 x/\hbar} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-\frac{\sigma^2}{\hbar^2}(p-p_0)^2 + i\frac{(p-p_0)x}{\hbar} - i\frac{p^2 t}{2m\hbar}}}_I \end{aligned} \quad (5.20)$$

Il faut calculer l'intégrale  $I$  qui est une gaussienne. On fait le changement de variable  $p \rightarrow p + p_0$  d'où

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-\frac{\sigma^2}{\hbar^2} p^2 + i\frac{px}{\hbar} - i\frac{(p+p_0)^2 t}{2m\hbar}} \quad (5.21)$$

L'exposant vaut :  $p^2 \left( -\frac{\sigma^2}{\hbar^2} - \frac{it}{2m\hbar} \right) + p \left( \frac{ix}{\hbar} - \frac{ip_0t}{m\hbar} \right) - \frac{ip_0^2t}{2m\hbar}$ , et ainsi

$$\begin{aligned}
 I &= e^{-\frac{ip_0^2t}{2m\hbar}} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} e^{\frac{B^2}{4\alpha^2}} \\
 \text{avec } \begin{cases} \alpha^2 &= \frac{\sigma^2}{\hbar^2} + \frac{it}{2m\hbar} \\ B &= \frac{ix}{\hbar} - \frac{ip_0t}{m\hbar} \end{cases} \\
 \text{soit } \alpha^2 &= \sqrt{\frac{\sigma^4}{\hbar^4} + \frac{t^2}{4m^2\hbar^2}} \exp \left[ i \arctan \left( \frac{t\hbar}{2m\sigma^2} \right) \right] \\
 \Rightarrow \alpha &= \sqrt[4]{\frac{\sigma^4}{\hbar^4} + \frac{t^2}{4m^2\hbar^2}} \exp \left[ \frac{i}{2} \arctan \left( \frac{t\hbar}{2m\sigma^2} \right) \right] \\
 \text{et } \frac{B^2}{4\alpha^2} &= - \left( \frac{x}{\hbar} - \frac{p_0t}{m\hbar} \right)^2 \frac{1}{\frac{4\sigma^2}{\hbar^2} + \frac{2it}{m\hbar}} = - \frac{\left( x - \frac{p_0t}{m} \right)^2}{4\sigma^2 + \frac{2i\hbar t}{m}}
 \end{aligned} \tag{5.22}$$

Soit, en regroupant tous les facteurs :

$$\boxed{\psi(x, t) = \left( \frac{\sigma^2}{2\pi} \right)^{1/4} \frac{e^{\left[ -\frac{i}{2} \arctan \left( \frac{t\hbar}{2m\sigma^2} \right) - \frac{ip_0^2t}{2m\hbar} \right]}}{\sqrt[4]{\frac{\sigma^4}{\hbar^4} + \frac{t^2}{4m^2\hbar^2}}} \times e^{ip_0x/\hbar} \times e^{-\frac{\left( x - \frac{p_0t}{m} \right)^2}{4\sigma^2 + \frac{2i\hbar t}{m}}} \tag{5.23}$$

Cette fonction d'onde décrit une particule de vitesse  $\frac{p_0}{m}$  centrée en  $\frac{p_0t}{m}$ . En effet,

$$\begin{aligned}
 \langle \psi(x, t) | \hat{x} | \psi(x, t) \rangle &= \left( \frac{\sigma^2}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\frac{\sigma^4}{\hbar^4} + \frac{t^2}{4m^2\hbar^2}}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dx x \left| \exp \left[ -\frac{\left( x - \frac{p_0t}{m} \right)^2}{4\sigma^2 + \frac{2i\hbar t}{m}} \right] \right|^2}_J \\
 J &= \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \left( x - \frac{p_0t}{m} \right) \left| \exp \left[ -\frac{\left( x - \frac{p_0t}{m} \right)^2}{4\sigma^2 + \frac{2i\hbar t}{m}} \right] \right|^2}_{=0} + \frac{p_0t}{m} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \left| \exp \left[ -\frac{\left( x - \frac{p_0t}{m} \right)^2}{4\sigma^2 + \frac{2i\hbar t}{m}} \right] \right|^2}_{=1}
 \end{aligned} \tag{5.24}$$

où à nouveau la première intégrale est nulle car l'intégrand est impair tandis que la seconde vaut 1 en se rappelant que  $\psi(x)$  est normalisée (5.15) et que l'évolution temporelle est engendrée par un opérateur unitaire qui conserve la norme. Calculons

$\Delta \hat{x} | \psi(x, t) \rangle = \sqrt{\langle \psi | (\hat{x} - \langle \hat{x} \rangle)^2 | \psi \rangle}$  :

$$\langle \psi | \left( \hat{x} - \frac{p_0t}{m} \right)^2 | \psi \rangle = \left( \frac{\sigma^2}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\frac{\sigma^4}{\hbar^4} + \frac{t^2}{4m^2\hbar^2}}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 \left| \exp \left[ -\frac{x^2}{4\sigma^2 + \frac{2i\hbar t}{m}} \right] \right|^2 \tag{5.25}$$

où l'on a fait le changement de variables  $x - \frac{p_0 t}{m} \rightarrow x$ . Le terme de l'exponentiel est de la forme

$$e^{-\frac{\alpha}{a+ib}} e^{-\frac{\alpha}{a-ib}} = e^{-\frac{2a\alpha}{a^2+b^2}} \quad (5.26)$$

d'où

$$\begin{aligned} \left\langle \left( \hat{x} - \frac{p_0 t}{m} \right) \right\rangle &= \left( \frac{\sigma^2}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\frac{\sigma^4}{\hbar^4} + \frac{t^2}{4m^2 \hbar^2}}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 \exp \left[ -\frac{8\sigma^2 x^2}{16\sigma^4 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2}} \right] \\ &= \left( \frac{\sigma^2}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\frac{\sigma^4}{\hbar^4} + \frac{t^2}{4m^2 \hbar^2}}} \sqrt{2\pi} A^{-3/2} \quad \text{avec} \quad A = \frac{\sigma^2}{\sigma^4 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2}} \\ &= \left( \frac{\sigma^2}{2\pi} \right)^{1/2} \sqrt{2\pi} \sigma^{-3} \left( \frac{\sigma^4}{\hbar^4} + \frac{t^2}{4m^2 \hbar^2} \right) = \sigma^2 \left( 1 + \frac{\hbar^2 t^2}{4\sigma^4 m^2} \right) \end{aligned} \quad (5.27)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta \hat{x} | \psi(x,t) \rangle = \sigma \sqrt{1 + \frac{\hbar^2 t^2}{4\sigma^4 m^2}}}$$

On constate donc que le paquet d'onde **s'élargit** au cours du temps. Ce phénomène s'appelle *l'étalement du paquet d'onde*.

### 5.3 Potentiel Constant par Morceau et Conditions aux Limites

Considérons l'équation de Schrödinger à une dimension :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (5.28)$$

Si  $V$  est indépendant de  $x$ , on peut la réécrire :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) = (E - V)\psi(x) \quad (5.29)$$

Il faut distinguer trois cas :

1.  $\boxed{E > V}$

$$\psi(x) = Ae^{ipx/\hbar} + Be^{-ipx/\hbar} \quad (5.30)$$

avec  $\frac{p^2}{2m} = E - V$ , soit  $p = \sqrt{2m(E - V)}$

2.  $E < V$ 

$$\psi(x) = Ae^{x/l} + Be^{-x/l} \quad (5.31)$$

$$\text{avec } -\frac{\hbar^2}{2ml^2} = E - V, \text{ soit } l = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V - E)}}$$

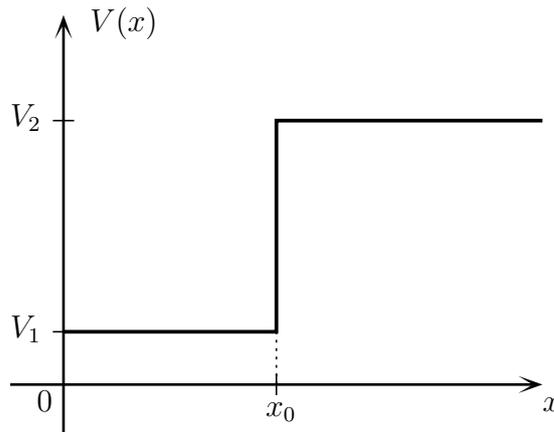
3.  $E = V$ 

$$\psi(x) = Ax + B \quad (5.32)$$

Entre deux régions où le potentiel est constant, il doit y avoir une discontinuité. Deux cas de figure sont utiles :

1.

$$V(x) = \begin{cases} V_1 & \text{si } x < x_0 \\ V_2 & \text{si } x > x_0 \end{cases} \quad (5.33)$$

FIGURE 5.1 – Saut de potentiel en  $x = x_0$ .

Dans ce cas, la dérivée seconde de  $\psi$  doit avoir un saut, ce qui implique que  $\psi$  et  $\psi'$  sont continues. En effet, une discontinuité de  $\psi$  produirait une singularité de  $\psi''$  en  $\delta'(x)$ , et une discontinuité de  $\psi'$  produirait une singularité en  $\delta(x)$ . Or ces singularités ne peuvent pas être compensées par  $V(x)$ .

Conclusion : Si  $V(x)$  présente un saut en  $x_0$ , il faut raccorder la fonction d'onde et sa dérivée en  $x_0$ .

2.

$$V(x) = V_0\delta(x - x_0) + V_{\text{rég}}(x) \quad (5.34)$$

Dans ce cas<sup>2</sup>, la dérivée seconde doit contenir une fonction  $\delta(x - x_0)$ , ce qui implique que la dérivée première doit avoir un saut. En effet,

$$\begin{aligned} \int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} dx \psi''(x) &= \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} dx (V(x) - E) \psi(x) \\ \Rightarrow \psi'(x_0 + \epsilon) - \psi'(x_0 - \epsilon) &= \frac{2m}{\hbar^2} V_0 \psi(x_0) + \underbrace{\frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} dx (V_{\text{rég}}(x) - E) \psi(x)}_{\rightarrow 0 \text{ quand } \epsilon \rightarrow 0} \\ \Rightarrow \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} [\psi'(x_0 + \epsilon) - \psi'(x_0 - \epsilon)] &= \frac{2m}{\hbar^2} V_0 \psi(x_0) \end{aligned} \quad (5.35)$$

Conclusion : Si  $V(x)$  présente une singularité de type  $V_0 \delta(x - x_0)$ , la fonction d'onde est continue, mais la dérivée présente un saut :  $\psi'(x_0^+) - \psi'(x_0^-) = \frac{2m}{\hbar^2} V_0 \psi(x_0)$ .

Enfin, il est souvent utile de considérer la limite où  $V \rightarrow +\infty$  dans un domaine. Dans ce cas, la fonction d'onde doit être nulle dans tout le domaine, et l'étude de la limite  $V \rightarrow +\infty$  montre qu'il suffit d'imposer  $\psi(x_0) = 0$  si  $V = +\infty$  pour  $x > x_0$ .

Conclusion : Si  $V = +\infty$  pour  $x > x_0$  (ou  $x < x_0$ ), la fonction d'onde doit être continue en  $x = x_0$ , et elle vaut  $\psi(x_0) = 0$ .

## 5.4 Le Puits de Potentiel Carré

On considère un potentiel défini par

$$V(x) = \begin{cases} V_1 & \text{si } x_1 < x < x_2 \\ V_2 & \text{si } x < x_1 \text{ ou } x > x_2 \end{cases} \quad (5.36)$$

avec  $V_2 > V_1$ , et on se propose de trouver les niveaux d'énergie  $E$  comprise entre  $V_1$  et  $V_2$ .

$$\boxed{V_2 = +\infty}$$

Dans ce cas, on doit chercher la solution sous la forme

$$\psi(x) = Ae^{ipx/\hbar} + Be^{-ipx/\hbar} \quad \text{pour } x_1 < x < x_2 \quad (5.37)$$

avec  $p = \sqrt{2m(E - V_1)}$ , et on doit imposer les conditions

$$\begin{cases} Ae^{ipx_1/\hbar} + Be^{-ipx_1/\hbar} = 0 \\ Ae^{ipx_2/\hbar} + Be^{-ipx_2/\hbar} = 0 \end{cases} \quad (5.38)$$

---

2.  $V_{\text{rég}}$  étant la partie "régulière" du potentiel.

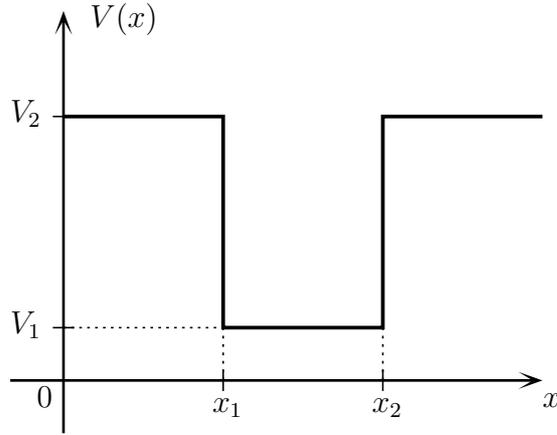


FIGURE 5.2 – Puits de potentiel carré.

Ce système a une solution non nulle si est seulement si son déterminant est nul, c'est-à-dire si

$$\begin{aligned}
 & e^{i\frac{p(x_1-x_2)}{\hbar}} - e^{-i\frac{p(x_1-x_2)}{\hbar}} = 0 \\
 \Rightarrow & \sin\left(\frac{p(x_2-x_1)}{\hbar}\right) = 0 \\
 \Rightarrow & \sqrt{2m(E-V_1)}\frac{(x_2-x_1)}{\hbar} = n\pi \\
 \Rightarrow & 2m(E-V_1) = \left(\frac{n\pi\hbar}{(x_2-x_1)}\right)^2 \\
 \Rightarrow & E = V_1 + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m(x_2-x_1)^2}n^2
 \end{aligned} \tag{5.39}$$

Les coefficients  $A$  et  $B$  sont reliés par

$$B = -Ae^{\frac{2ipx_1}{\hbar}} \tag{5.40}$$

et la fonction d'onde est donnée par

$$\begin{aligned}
 \psi(x) &= A\left(e^{ipx/\hbar} - e^{-ipx/\hbar}e^{\frac{2ipx_1}{\hbar}}\right) \\
 &= Ae^{ipx_1/\hbar}\left(e^{ip(x-x_1)/\hbar} - e^{-ip(x-x_1)/\hbar}\right) \\
 &= 2iAe^{ipx_1/\hbar}\sin\left(\frac{p(x-x_1)}{\hbar}\right)
 \end{aligned} \tag{5.41}$$

Mais  $p = \frac{n\pi\hbar}{x_2-x_1}$

$$\Rightarrow \psi(x) = 2iAe^{ipx_1/\hbar}\sin\left(n\pi\frac{x-x_1}{x_2-x_1}\right) \tag{5.42}$$

$A$  est fixé par la condition :

$$\begin{aligned} & \int_{x_1}^{x_2} dx |\psi(x)|^2 = 1 \\ \Rightarrow & 4A^2 \frac{x_2 - x_1}{2} = 1 \\ \Rightarrow & A = \frac{1}{\sqrt{2(x_2 - x_1)}} \end{aligned} \quad (5.43)$$

Par ailleurs, on peut laisser tomber le facteur de phase  $ie^{ipx_1/\hbar}$ . Finalement, on peut écrire la solution :

$$\boxed{\begin{aligned} E &= V_1 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(x_2 - x_1)^2} n^2 \\ \psi_n(x) &= \sqrt{\frac{2}{x_2 - x_1}} \sin\left(n\pi \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}\right) \end{aligned}} \quad (5.44)$$

Remarque :  $n = 0$  n'est pas possible car  $\psi(x)$  serait identiquement nulle.

$$\boxed{V_2 < +\infty}$$

Dans ce cas, on doit chercher la solution sous la forme :

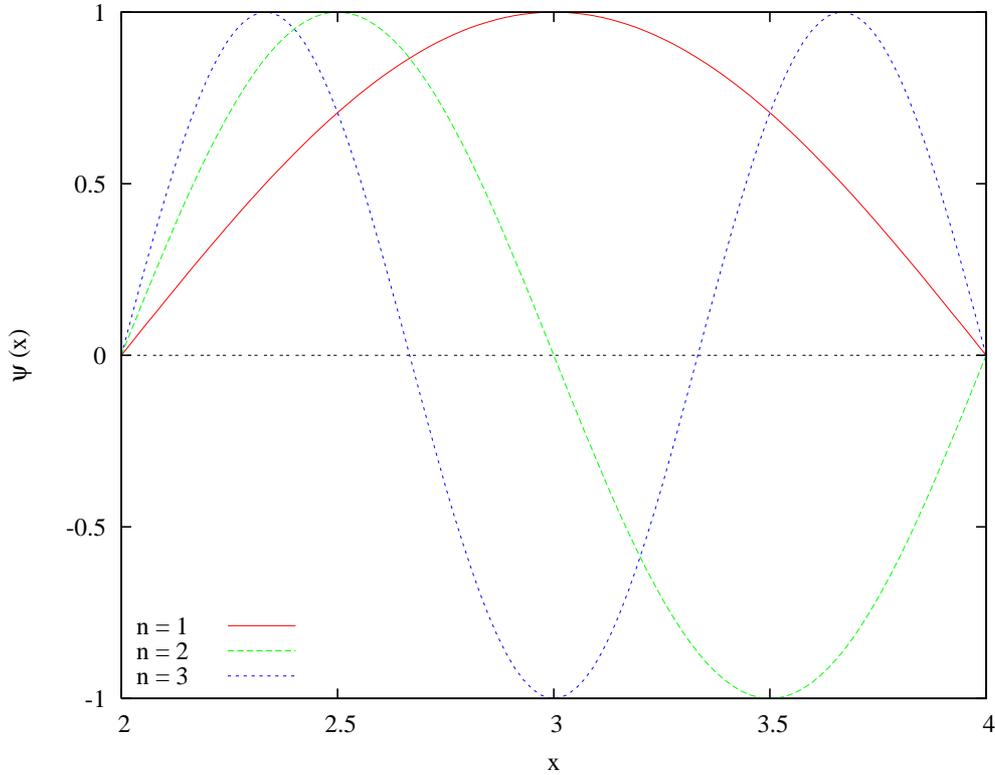
$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{x/l} & \text{si } x < x_1 \\ Be^{ipx/\hbar} + Ce^{-ipx/\hbar} & \text{si } x_1 < x < x_2 \\ De^{-x/l} & \text{si } x > x_2 \end{cases} \quad (5.45)$$

avec  $l = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_2 - E)}}$  et  $p = \sqrt{2m(E - V_1)}$ , et où on a choisi la solution  $e^{x/l}$  pour  $x < x_1$  et  $e^{-x/l}$  pour  $x > x_2$  afin d'obtenir une solution de carré sommable.

Comme il s'agit de simples discontinuités, on doit raccorder la fonction et sa dérivée en  $x_1$  et  $x_2$ , d'où les équations :

$$\begin{aligned} x_1 : \begin{cases} \psi & : Ae^{x_1/l} = Be^{ipx_1/\hbar} + Ce^{-ipx_1/\hbar} \\ \psi' & : \frac{A}{l}e^{x_1/l} = \frac{ip}{\hbar}(Be^{ipx_1/\hbar} - Ce^{-ipx_1/\hbar}) \end{cases} \\ x_2 : \begin{cases} \psi & : De^{-x_2/l} = Be^{ipx_2/\hbar} + Ce^{-ipx_2/\hbar} \\ \psi' & : -\frac{D}{l}e^{-x_2/l} = \frac{ip}{\hbar}(Be^{ipx_2/\hbar} - Ce^{-ipx_2/\hbar}) \end{cases} \end{aligned} \quad (5.46)$$

Ces équations constituent un système linéaire homogène de quatre équations à quatre inconnues. Il n'y a de solution non nulle que si son déterminant est nul, ce

FIGURE 5.3 –  $\psi_1(x)$ ,  $\psi_2(x)$  et  $\psi_3(x)$  pour  $x_1 = 2$  et  $x_2 = 4$ .

qui conduit à une équation pour l'énergie :

$$\begin{vmatrix} e^{x_1/l} & -e^{ipx_1/\hbar} & -e^{-ipx_1/\hbar} & 0 \\ \frac{1}{l}e^{x_1/l} & -\frac{ip}{\hbar}e^{ipx_1/\hbar} & \frac{ip}{\hbar}e^{-ipx_1/\hbar} & 0 \\ 0 & -e^{ipx_2/\hbar} & -e^{-ipx_2/\hbar} & e^{-x_2/l} \\ 0 & -e^{ipx_2/\hbar} & e^{-ipx_2/\hbar} & -\frac{1}{l}e^{x_2/l} \end{vmatrix} = 0 \quad (5.47)$$

Posons  $a = \frac{ip}{\hbar}$  et  $b = e^{ip(x_2-x_1)/\hbar}$ . On sait qu'on ne change pas la valeur d'un déterminant en multipliant une ligne ou une colonne par une constante. On peut donc multiplier chaque colonne de (5.47) par une exponentielle bien choisie et on obtient :

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 \\ \frac{1}{l} & a & -a & 0 \\ 0 & b & \frac{1}{b} & 1 \\ 0 & ab & -\frac{a}{b} & -\frac{1}{l} \end{vmatrix} = 0 \quad (5.48)$$

En développant par rapport à la première colonne, il vient :

$$\begin{aligned}
 & \begin{vmatrix} a & -a & 0 \\ b & \frac{1}{b} & 1 \\ ab & -\frac{a}{b} & -\frac{1}{l} \end{vmatrix} - \frac{1}{l} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ b & \frac{1}{b} & 1 \\ ab & -\frac{a}{b} & -\frac{1}{l} \end{vmatrix} = 0 \\
 \Rightarrow & a \left( -\frac{1}{bl} + \frac{a}{b} \right) + a \left( -\frac{b}{l} - ab \right) - \frac{1}{l} \left( -\frac{1}{bl} + \frac{a}{b} \right) + \frac{1}{l} \left( -\frac{b}{l} - ab \right) = 0 \\
 \Rightarrow & - \left( a + \frac{1}{l} \right) \left( \frac{b}{l} + ab \right) + \left( a - \frac{1}{l} \right) \left( \frac{a}{b} - \frac{1}{bl} \right) = 0 \\
 \Rightarrow & b^2 = \left( \frac{a - \frac{1}{l}}{a + \frac{1}{l}} \right)^2
 \end{aligned} \tag{5.49}$$

$$\text{soit } \left( \frac{\frac{ip}{\hbar} - \frac{1}{l}}{\frac{ip}{\hbar} + \frac{1}{l}} \right)^2 = e^{i2p(x_2-x_1)/\hbar}$$

$$\Rightarrow \frac{\frac{ip}{\hbar} - \frac{1}{l}}{\frac{ip}{\hbar} + \frac{1}{l}} = \pm e^{ip(x_2-x_1)/\hbar}$$

On doit donc distinguer deux cas :

$$1. \frac{\frac{ip}{\hbar} - \frac{1}{l}}{\frac{ip}{\hbar} + \frac{1}{l}} = +e^{ip(x_2-x_1)/\hbar}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{ip}{\hbar} (1 - e^{ip(x_2-x_1)/\hbar}) = \frac{1}{l} (1 + e^{ip(x_2-x_1)/\hbar}) \\
 \Rightarrow & \frac{\hbar}{ipl} = \frac{1 - e^{ip(x_2-x_1)/\hbar}}{1 + e^{ip(x_2-x_1)/\hbar}} \\
 \Rightarrow & \frac{\hbar}{ipl} = \frac{e^{ip(x_2-x_1)/2\hbar} (e^{-ip(x_2-x_1)/2\hbar} - e^{ip(x_2-x_1)/2\hbar})}{e^{ip(x_2-x_1)/2\hbar} (e^{-ip(x_2-x_1)/2\hbar} + e^{ip(x_2-x_1)/2\hbar})} \\
 \Rightarrow & \frac{\hbar}{pl} = \tan \left( \frac{p(x_2-x_1)}{2\hbar} \right) \\
 \Rightarrow & 1 + \tan^2 \left( \frac{p(x_2-x_1)}{2\hbar} \right) = 1 + \frac{\hbar^2}{p^2 l^2} = \frac{1}{p^2} \left( p^2 + \frac{\hbar^2}{l^2} \right)
 \end{aligned} \tag{5.50}$$

Mais  $p^2 + \frac{\hbar^2}{l^2} = 2m(E - V_1) + 2m(V_2 - E) = 2m(V_2 - V_1)$ . Posons  $p_0^2 = 2m(V_2 - V_1)$ , on a donc

$$\begin{aligned}
 & 1 + \tan^2 \left( \frac{p(x_2-x_1)}{2\hbar} \right) = \frac{p_0^2}{p^2} \\
 \Rightarrow & \frac{1}{\cos^2 \left( \frac{p(x_2-x_1)}{2\hbar} \right)} = \frac{p_0^2}{p^2}
 \end{aligned} \tag{5.51}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left| \cos \left( \frac{p(x_2-x_1)}{2\hbar} \right) \right| = \frac{p}{p_0}}$$

Cette condition doit être complétée par la condition perdue lorsqu'on a prit le carré à la dernière ligne de (5.50)<sup>3</sup> :

$$\boxed{\tan\left(\frac{p(x_2 - x_1)}{2\hbar}\right) > 0} \quad (5.52)$$

$$2. \frac{\frac{ip}{\hbar} - \frac{1}{l}}{\frac{ip}{\hbar} + \frac{1}{l}} = -e^{ip(x_2 - x_1)/\hbar}$$

Le raisonnement est le même qu'avant et on trouve :

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{ipl} &= \frac{i}{\tan\left(\frac{p(x_2 - x_1)}{2\hbar}\right)} \\ \Rightarrow \frac{\hbar}{pl} &= -\cot\left(\frac{p(x_2 - x_1)}{2\hbar}\right) \\ \Rightarrow 1 + \cot^2\left(\frac{p(x_2 - x_1)}{2\hbar}\right) &= \frac{1}{\sin^2\left(\frac{p(x_2 - x_1)}{2\hbar}\right)} = \frac{p_0^2}{p^2} \end{aligned} \quad (5.53)$$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{array}{l} \left| \sin\left(\frac{p(x_2 - x_1)}{2\hbar}\right) \right| = \frac{p}{p_0} \\ \cot\left(\frac{p(x_2 - x_1)}{2\hbar}\right) < 0 \end{array}}$$

On peut résoudre graphiquement les équations des deux cas (voir figure 5.4).

Limite  $V_2 \rightarrow \infty$  : Dans cette limite,  $p_0 \rightarrow \infty$ , la pente tend vers 0, et les valeurs possibles de  $p$  sont<sup>4</sup> :  $\frac{n\pi\hbar}{x_2 - x_1}$ . Les valeurs possibles de l'énergie sont donc

$$E = V_1 + \frac{p^2}{2m} = V_1 + \frac{\pi^2\hbar^2}{2m(x_2 - x_1)^2} n^2 \quad (5.54)$$

On retrouve bien les valeurs obtenues précédemment.

Remarques :

1. Il y a toujours au moins une solution.
2. La  $n$ -ième solution a  $n - 1$  noeuds (ceci peut se voir directement sur la figure 5.3).
3. Il existe aussi des états d'énergie  $E > V_2$ . Dans ce cas, toutes les énergies sont possibles. Le problème est très semblable à celui que nous allons traiter dans les deux sections suivantes.

---

3. En effet, on a par définition :  $p, l, \hbar > 0$ .

4. Elles correspondent aux zéros du sinus et du cosinus.

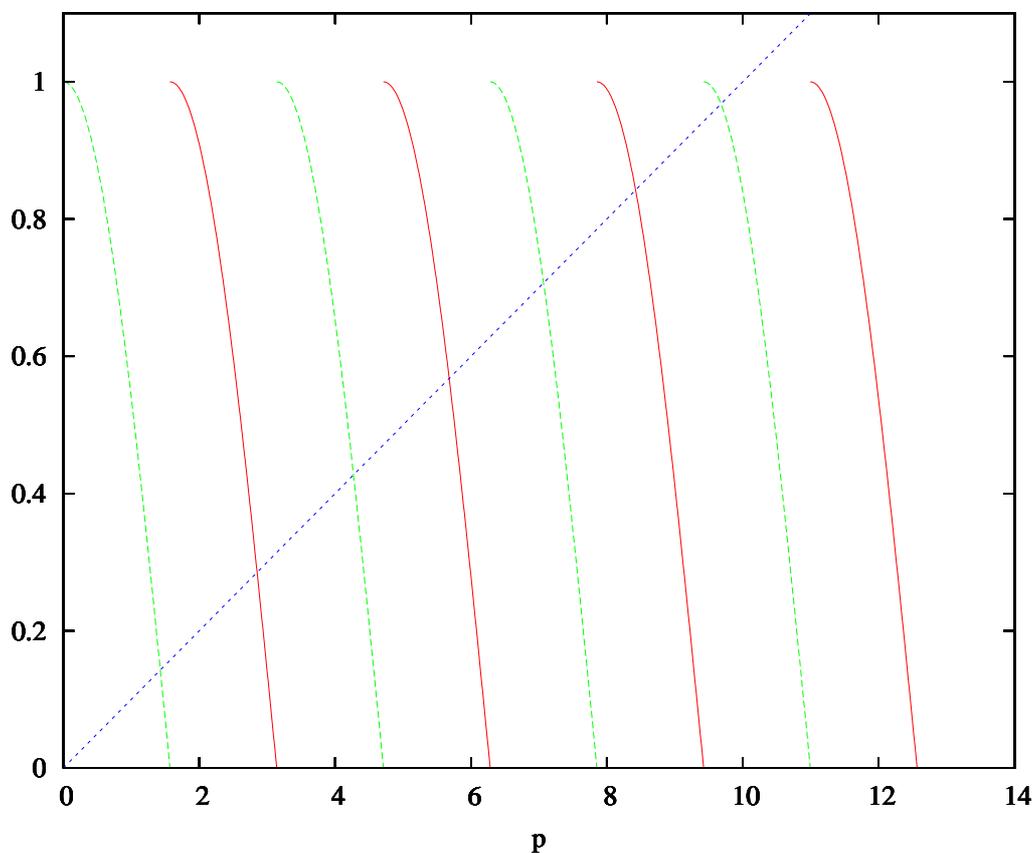


FIGURE 5.4 – Résolution graphique des niveaux d'énergie du puits carré pour  $V_2 < \infty$ . Les intersections entre la droite d'équation  $f(p) = \frac{p}{p_0}$  et les sinus (courbes continues) et les cosinus (courbes à tirets) donnent les énergies possibles.

## 5.5 La Marche de Potentiel

Considérons désormais le problème d'une marche de potentiel définie par

$$V(x) = \begin{cases} V_1 & \text{si } x < 0 \\ V_2 > V_1 & \text{si } x > 0 \end{cases} \quad (5.55)$$

et cherchons les états stationnaires.

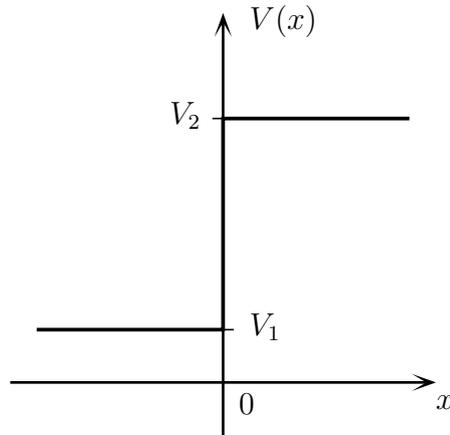


FIGURE 5.5 – Marche de potentiel à l'origine.

$$\boxed{V_1 < E < V_2}$$

Dans ce cas, la solution est de la forme

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ipx/\hbar} + Be^{-ipx/\hbar} & \text{si } x < 0 \\ Ce^{-x/l} & \text{si } x > 0 \end{cases} \quad (5.56)$$

avec  $l = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_2 - E)}}$  et  $p = \sqrt{2m(E - V_1)}$ .

Cette fois, il n'y a que 2 conditions aux limites :  $\psi$  et sa dérivée doivent être continues en 0. Cela conduit aux relations

$$\begin{cases} \psi & : A + B = C \\ \psi' & : \frac{ip}{\hbar}(A - B) = -\frac{C}{l} \end{cases} \quad (5.57)$$

Comme il y a 2 équations et 3 inconnues, il y a toujours une solution. L'énergie n'est pas quantifiée.

En éliminant  $C$ , on trouve une relation entre  $A$  et  $B$  :

$$\begin{aligned} A + B &= \frac{ipl}{\hbar}(A - B) \\ \Rightarrow A \left(1 + \frac{ipl}{\hbar}\right) &= B \left(-1 + \frac{ipl}{\hbar}\right) \\ \Rightarrow B &= A \frac{1 + \frac{ipl}{\hbar}}{-1 + \frac{ipl}{\hbar}} = -A \frac{1 + \frac{ipl}{\hbar}}{1 - \frac{ipl}{\hbar}} \end{aligned} \quad (5.58)$$

Mais  $1 + \frac{ipl}{\hbar} = \sqrt{1 + \frac{p^2 l^2}{\hbar^2}} e^{i\varphi}$  avec  $\tan \varphi = \frac{pl}{\hbar}$ , et  $1 - \frac{ipl}{\hbar} = \sqrt{1 + \frac{p^2 l^2}{\hbar^2}} e^{-i\varphi}$ , d'où

$$B = -A e^{2i\varphi} \quad (5.59)$$

Ainsi,  $|B|^2 = |A|^2$ . L'onde se déplaçant vers la gauche a la même intensité que celle se déplaçant vers la droite.

L'interprétation de ces états stationnaires pose le même problème que celle des ondes planes. En effet, ces fonctions d'onde ne sont pas de carré sommable. Pour trouver une solution satisfaisante, il faut retourner à l'équation de Schrödinger dépendante du temps et construire des paquets d'ondes. Cela se fait très facilement numériquement<sup>5</sup>, par contre il n'y a pas d'exemple de paquet d'ondes donnant lieu à des calculs analytiques simples, et il faut se contenter d'une description qualitative des résultats.

Si on construit un paquet d'ondes centré autour de  $p > 0$ , il se déplace à peu près librement à la vitesse  $v = \frac{p}{m}$  jusqu'au moment où il rencontre la marche. A ce moment-là, des interférences se produisent, et un peu de "poids" pénètre sous la marche. Enfin, un paquet d'ondes repart à la vitesse  $-\frac{p}{m}$ , et le poids sous la marche disparaît.

Tous ces effets sont en fait des conséquences de la forme des solutions stationnaires. La présence d'interférences vient du fait que  $A$  et  $B$  diffèrent par une phase tandis que la disparition complète de la partie de l'onde passant sous la marche vient du fait que la fonction d'onde est une exponentielle réelle, donc évanescence. Enfin, le fait qu'une onde de même intensité repart en sens inverse est associée à l'équivalence de l'amplitude des coefficients  $A$  et  $B$ .

Ces remarques sont à la base de la théorie quantique de collisions élastiques (ou *diffusion* élastique par un potentiel indépendant du temps) : on cherche les solutions stationnaires avec des conditions aux limites données, et on interprète ces solutions stationnaires en traduisant leurs propriétés en terme de paquets d'ondes.

Pour préciser cette idée, considérons maintenant le cas où l'onde peut se propager même pour  $x > 0$  :

$$\boxed{E > V_2}$$

Dans ce cas, la fonction d'onde est de la forme :

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ip_1x/\hbar} + Be^{-ip_1x/\hbar} & \text{si } x < 0 \\ Ce^{ip_2x/\hbar} + De^{-ip_2x/\hbar} & \text{si } x > 0 \end{cases} \quad (5.60)$$

Elle dépend de 4 amplitudes reliées par deux conditions de raccordement :

$$\begin{cases} \psi & : A + B = C + D \\ \psi' & : p_1(A - B) = p_2(C - D) \end{cases} \quad (5.61)$$

L'espace des solutions est désormais de dimension 2. Il y a donc un certain arbitraire dans le choix des solutions, mais au vu de la discussion précédente, le choix

---

5. Voir, entre autres, le CD ROM de démonstration de Basdevant-Dalibar ou sur le web <http://www.quantum-physics.polytechnique.fr/>.

qui s'impose naturellement est de choisir des solutions qui "décrivent" la diffusion d'un paquet d'ondes venant de la gauche ou venant de la droite.

Pour un paquet d'ondes venant de la gauche, on choisira  $D = 0$  : il y a une onde incidente ( $e^{ip_1x/\hbar}$ ), une onde réfléchie ( $e^{-ip_1x/\hbar}$ ) et une onde transmise ( $e^{ip_2x/\hbar}$ )<sup>6</sup>.

Pour un paquet d'ondes venant de la droite, on choisira de même  $A = 0$ . Les propriétés ces états stationnaires décriront très bien les propriétés de paquets d'ondes.

Comme les deux cas sont similaires, considérons celui d'un paquet d'ondes venant de la gauche. Puisque  $D = 0$ , on peut calculer les amplitudes  $B$  et  $C$  en fonction de  $A$  à l'aide des équations de raccordement :

$$\begin{aligned} & \begin{cases} \psi & : A + B = C \\ \psi' & : p_1(A - B) = p_2C \end{cases} \\ \Rightarrow & p_1(A - B) = p_2(A + B) \\ \Rightarrow & A(p_1 - p_2) = B(p_1 + p_2) \\ \Rightarrow & B = A \frac{p_1 - p_2}{p_1 + p_2} \\ \text{et } & C = A + B = A \left( 1 + \frac{p_1 - p_2}{p_1 + p_2} \right) = A \frac{2p_1}{p_1 + p_2} \end{aligned} \quad (5.62)$$

Comme l'onde  $e^{-ip_1x/\hbar}$  correspond à une onde réfléchie et  $e^{ip_2x/\hbar}$  à une onde transmise, il est habituel de définir des *coefficients de réflexion et de transmission* par

$$\begin{aligned} \text{Coefficient de réflexion : } R &\equiv \frac{B}{A} \\ \text{Coefficient de transmission : } T &\equiv \frac{C}{A} \end{aligned}$$

D'après ce qui précède, on a donc :

$$R = \frac{p_1 - p_2}{p_1 + p_2}, \quad T = \frac{2p_1}{p_1 + p_2} \quad (5.63)$$

On s'attend à ce que ces deux coefficients satisfassent une relation de conservation du genre  $R^2 + T^2 = 1$ . Mais cette relation n'est **pas** vérifiée, et la relation effectivement vérifiée est plus subtile. Pour la déterminer il faut identifier quelle est la quantité conservée. Pour un état stationnaire, c'est la probabilité de présence  $\rho = |\psi(x)|^2$  qui l'est. D'après l'équation de continuité, on en déduit que

$$\operatorname{div} \vec{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (5.64)$$

---

6. En effet, la partie temporelle de la fonction d'onde s'écrit  $e^{-i\omega t}$  avec  $\omega = \frac{p^2}{2m\hbar}$ . Si on pose  $k = \frac{p}{\hbar}$ , la fonction d'onde devient  $e^{ikx - \omega t} \simeq \cos(kx - \omega t)$ . En  $t = 0$ , une crête de l'onde se trouve en  $x = 0$  et en  $t + dt$  cette même crête se sera déplacée dans le sens des  $x$  positifs. Donc, d'après le signe de la partie temporelle, une fonction d'onde avec une partie spatiale  $e^{ipx/\hbar}$  se déplace dans le sens des  $x$  positifs alors qu'une fonction d'onde avec une partie spatiale  $e^{-ipx/\hbar}$  se déplace dans le sens négatif.

pour une solution stationnaire. Mais à 1 dimension,  $\operatorname{div} \vec{j} = \frac{\partial j}{\partial x}$ , et  $\operatorname{div} \vec{j} = 0 \Rightarrow j = \text{cte}$ . C'est donc le courant  $\vec{j}$  qui est conservé. Mais  $\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*)$ , soit à 1 dimension :  $j = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x})$ . Calculons  $j(x)$  pour  $x < 0$  :

$$\begin{aligned} \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} &= (A^* e^{-ip_1 x/\hbar} + B^* e^{ip_1 x/\hbar}) \times \left( \frac{ip_1 A}{\hbar} e^{ip_2 x/\hbar} - \frac{ip_1 B}{\hbar} e^{-ip_1 x/\hbar} \right) \\ &= \frac{ip_1}{\hbar} (|A|^2 - |B|^2 - A^* B e^{-2ip_1 x/\hbar} + AB^* e^{2ip_1 x/\hbar}) \\ \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} &= -\frac{ip_1}{\hbar} (|A|^2 - |B|^2 - AB^* e^{2ip_1 x/\hbar} + A^* B e^{-2ip_1 x/\hbar}) \end{aligned} \quad (5.65)$$

$$\Rightarrow j = \frac{p_1}{m} (|A|^2 - |B|^2) = \frac{p_1}{m} |A|^2 (1 - R^2)$$

et pour  $x > 0$  (en se rappelant qu'on a posé  $D = 0$ ) :

$$\begin{aligned} \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} &= |C|^2 \frac{ip_2}{\hbar} \\ \Rightarrow j &= \frac{p_2}{m} |C|^2 = \frac{p_2}{m} |A|^2 T^2 \end{aligned} \quad (5.66)$$

On en déduit la relation :

$$\boxed{p_1(1 - R^2) = p_2 T^2} \quad (5.67)$$

que l'on vérifie aisément à l'aide des expressions de  $R^2$  et  $T^2$ .

## 5.6 Barrière de Potentiel. Effet Tunnel

Considérons désormais le cas d'une barrière de potentiel définie par

$$V(x) = \begin{cases} V_1 & \text{si } x < x_1 \\ V_2 > V_1 & \text{si } x_1 < x < x_2 \\ V_1 & \text{si } x > x_2 \end{cases} \quad (5.68)$$

Considérons dans un premier temps le cas d'un paquet d'ondes venant de la gauche avec une énergie  $E$  comprise entre  $V_1$  et  $V_2$ .

$$\boxed{V_1 < E < V_2}$$

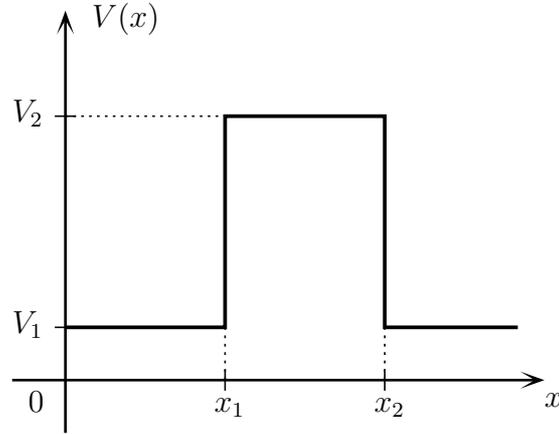


FIGURE 5.6 – Barrière de potentiel.

Dans les différents secteurs, la fonction d'onde doit être de la forme

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ipx/\hbar} + Be^{-ipx/\hbar} & \text{si } x < x_1 \\ Ce^{-x/l} + De^{x/l} & \text{si } x_1 < x < x_2 \\ Ee^{ipx/\hbar} & \text{si } x > x_2 \end{cases} \quad (5.69)$$

où l'on n'a gardé que l'onde  $e^{ipx/\hbar}$  pour  $x > x_2$  puisqu'on s'intéresse à un paquet d'ondes venant de la gauche.

Les conditions de raccordement en  $x_1$  et  $x_2$  conduisent aux équations suivantes :

$$\begin{aligned} x_1 : \begin{cases} \psi & : Ae^{ipx_1/\hbar} + Be^{ipx_1/\hbar} = Ce^{-x_1/l} + De^{x_1/l} \\ \psi' & : \frac{ip}{\hbar} (Ae^{ipx_1/\hbar} - Be^{-ipx_1/\hbar}) = \frac{1}{l} (-Ce^{-x_1/l} + De^{x_1/l}) \end{cases} \\ x_2 : \begin{cases} \psi & : Ee^{ipx_2/\hbar} = Ce^{-x_2/l} + De^{x_2/l} \\ \psi' & : \frac{ip}{\hbar} Ee^{ipx_2/\hbar} = \frac{1}{l} (-Ce^{-x_2/l} + De^{x_2/l}) \end{cases} \end{aligned} \quad (5.70)$$

On dispose donc de 4 équations pour 5 inconnues. On peut exprimer 4 des coefficients inconnus en fonction du 5-ième. Il est donc possible de calculer  $E$  et  $B$  en fonction de  $A$ , et ainsi de déterminer les coefficients de transmission et de réflexion.

Pour cela, on réécrit le système en faisant passer les termes en  $A$  dans le second membre. On se retrouve alors avec un système linéaire non homogène de quatre

équations du type  $S\vec{x} = \vec{y}$  :

$$\begin{cases} Be^{-ipx_1/\hbar} - Ce^{-x_1/l} - De^{x_1/l} & = -Ae^{ipx_1/\hbar} \\ -\frac{ip}{\hbar}Be^{-ipx_1/\hbar} + \frac{C}{l}e^{-x_1/l} - \frac{D}{l}e^{x_1/l} & = -\frac{ip}{\hbar}Ae^{ipx_1/\hbar} \\ -Ce^{-x_2/l} - De^{x_2/l} + Ee^{ipx_2/\hbar} & = 0 \\ \frac{C}{l}e^{-x_2/l} - \frac{D}{l}e^{x_2/l} + \frac{ip}{\hbar}Ee^{ipx_2/\hbar} & = 0 \end{cases} \quad (5.71)$$

Ici, on va utiliser la *règle de Cramer*<sup>7</sup> pour déterminer les inconnues  $E$  et  $B$  :

$$x_i = \frac{\det(S_{x_i})}{\det(S)} \quad (5.72)$$

où  $\det(S)$  est le déterminant de la matrice représentant le système et  $\det(S_{x_i})$  le même déterminant dans lequel on a remplacé les coefficients de la  $i^e$  colonne par le membre de droite  $\vec{y}$ . On a donc

$$\det(S_{x_i}) = \begin{vmatrix} e^{-ipx_1/\hbar} & -e^{-x_1/l} & -e^{x_1/l} & -Ae^{ipx_1/\hbar} \\ -\frac{ip}{\hbar}e^{-ipx_1/\hbar} & \frac{1}{l}e^{-x_1/l} & -\frac{1}{l}e^{x_1/l} & -\frac{ip}{\hbar}Ae^{ipx_1/\hbar} \\ 0 & -e^{-x_2/l} & -e^{x_2/l} & 0 \\ 0 & \frac{1}{l}e^{-x_2/l} & -\frac{1}{l}e^{x_2/l} & 0 \end{vmatrix} \quad (5.73)$$

On développe par rapport à la première colonne, d'où

$$\begin{aligned} \det(S_{x_i}) &= e^{-ipx_1/\hbar} \left( -\frac{ip}{\hbar}Ae^{ipx_1/\hbar} - \frac{ip}{\hbar}Ae^{ipx_1/\hbar} \right) + \frac{ip}{\hbar}e^{-ipx_1/\hbar} \left( -\frac{A}{l}e^{ipx_1/\hbar} - \frac{A}{l}e^{ipx_1/\hbar} \right) \\ &= -\frac{4ip}{\hbar}A \end{aligned} \quad (5.74)$$

Et le calcul de  $\det(S)$  donne

$$\begin{aligned} \det(S) &= \begin{vmatrix} e^{-ipx_1/\hbar} & -e^{-x_1/l} & -e^{x_1/l} & 0 \\ -\frac{ip}{\hbar}e^{-ipx_1/\hbar} & \frac{1}{l}e^{-x_1/l} & -\frac{1}{l}e^{x_1/l} & 0 \\ 0 & -e^{-x_2/l} & -e^{x_2/l} & e^{ipx_2/\hbar} \\ 0 & \frac{1}{l}e^{-x_2/l} & -\frac{1}{l}e^{x_2/l} & \frac{ip}{\hbar}e^{ipx_2/\hbar} \end{vmatrix} \\ &= \dots \\ &= e^{ip\Delta x/\hbar} \left[ \frac{1}{l^2} (e^{\Delta x/l} - e^{-\Delta x/l}) - \frac{ip}{\hbar} (e^{\Delta x/l} + e^{-\Delta x/l}) \right] \\ &\quad + \frac{ip}{\hbar} e^{ip\Delta x/\hbar} \left[ \frac{ip}{\hbar} (e^{\Delta x/l} - e^{-\Delta x/l}) - \frac{1}{l} (e^{\Delta x/l} + e^{-\Delta x/l}) \right] \\ &= e^{ip\Delta x/\hbar} \left[ 2 \sinh \left( \frac{\Delta x}{l} \right) \times \left( \frac{1}{l^2} - \frac{p^2}{\hbar^2} \right) + 2 \cosh \left( \frac{\Delta x}{l} \right) \times \left( -\frac{2ip}{\hbar} \right) \right] \end{aligned} \quad (5.75)$$

7. Voir annexe C.

où l'on a posé  $\Delta x \equiv x_2 - x_1$ . Finalement, on obtient

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{-\frac{4ip}{\hbar} e^{-ip\Delta x/\hbar} A}{2 \sinh\left(\frac{\Delta x}{l}\right) \times \left(\frac{1}{l^2} - \frac{p^2}{\hbar^2}\right) + 2 \cosh\left(\frac{\Delta x}{l}\right) \times \left(-\frac{2ip}{\hbar}\right)} \\
 \Rightarrow |T|^2 &= \frac{|E|^2}{|A|^2} \\
 &= \frac{16p^2}{\hbar^2 l^2} \frac{1}{4 \left(\frac{1}{l^2} - \frac{p^2}{\hbar^2}\right)^2 \sinh^2\left(\frac{\Delta x}{l}\right) + \frac{16p^2}{\hbar^2 l^2} \cosh^2\left(\frac{\Delta x}{l}\right)} \quad (5.76)
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow |T|^2 = \frac{4 \frac{p^2}{\hbar^2 l^2}}{\left(\frac{1}{l^2} - \frac{p^2}{\hbar^2}\right)^2 \sinh^2\left(\frac{x_2 - x_1}{l}\right) + \frac{4p^2}{\hbar^2 l^2} \cosh^2\left(\frac{x_2 - x_1}{l}\right)}$$

Même si elle a une énergie plus basse que la barrière ( $E < V_2$ ), une particule a donc une **certaine probabilité de la traverser**. C'est ce qu'on appelle *l'effet tunnel*. Cette probabilité tend néanmoins vers 0 si la longueur de la barrière  $|x_2 - x_1|$  tend vers  $+\infty$ , ou si l'énergie tend vers  $V_1$ , auquel cas  $p \rightarrow 0$ .

$$\boxed{E > V_2}$$

Dans ce cas, il suffit de remplacer les exponentielles réelles par des exponentielles complexes ou encore de remplacer  $\frac{1}{l}$  par  $\frac{ip_2}{\hbar}$  avec  $p_2 = \sqrt{2m(E - V_2)}$ . Si on pose  $p_1 = \sqrt{2m(E - V_1)}$ , on trouve finalement

$$|T|^2 = \frac{4p_1^2 p_2^2}{(p_1^2 + p_2^2)^2 \sin^2\left(\frac{p_2(x_2 - x_1)}{\hbar}\right) + 4p_1^2 p_2^2 \cos^2\left(\frac{p_2(x_2 - x_1)}{\hbar}\right)} \quad (5.77)$$



# Chapitre 6

## Mouvement dans un Potentiel Central

### 6.1 Introduction

On s'intéresse au problème de la quantification du mouvement d'une particule dans un potentiel central, c'est-à-dire dans un potentiel qui ne dépend que de la distance à un point donné. L'hamiltonien décrivant un tel système s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\hat{r}) \quad (6.1)$$

où  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

En mécanique classique, la solution de ce problème repose sur le fait que le moment cinétique est conservé. En effet, le moment cinétique  $\vec{L}$  est défini par

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \vec{r} \wedge \vec{p} \\ \Rightarrow \frac{d\vec{L}}{dt} &= \frac{d\vec{r}}{dt} \wedge \vec{p} + \vec{r} \wedge \frac{d\vec{p}}{dt} \\ &= \underbrace{\frac{\vec{p}}{m}}_{=0} \wedge \vec{p} + \vec{r} \wedge \vec{F} \end{aligned} \quad (6.2)$$

Mais  $\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}V$  est dirigée suivant  $\vec{r}$  lorsque  $V$  ne dépend que de  $r \Rightarrow \frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{0} \Rightarrow \vec{L} = \text{constante}$ .

En mécanique quantique, il en va de même mais le moment cinétique est un opérateur. Commençons donc par étudier les propriétés de cet opérateur.

## 6.2 L'Opérateur Moment Cinétique et l'Hamiltonien

L'opérateur moment cinétique  $\hat{L} = (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$  est défini par

$$\hat{L} = \hat{r} \wedge \hat{p} = \begin{pmatrix} \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\ \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \\ \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

On vérifie aisément que les opérateurs  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  sont hermitiques. Etablissons les règles de commutation entre l'opérateur moment cinétique et l'opérateur position :

$$[\hat{L}_x, \hat{x}] = 0$$

$$[\hat{L}_x, \hat{y}] = [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{y}] = -\hat{z}[\hat{p}_y, \hat{y}] = i\hbar\hat{z}$$

$$\Rightarrow \boxed{[\hat{L}_i, \hat{x}_j] = i\hbar\epsilon^{ijk}\hat{x}_k} \quad (\text{sommation sur les indices répétés})$$

$$\text{avec } \epsilon^{ijk} : \begin{cases} \epsilon^{123} = \epsilon^{231} = \epsilon^{312} = 1 & (\text{permutations paires de } 123) \\ \epsilon^{132} = \epsilon^{321} = \epsilon^{213} = -1 & (\text{permutations impaires de } 123) \\ \epsilon^{ijk} = 0 & \text{dans les autres cas} \end{cases} \quad (6.4)$$

On trouve de manière similaire celles avec l'opérateur impulsion :

$$[\hat{L}_x, \hat{p}_x] = 0$$

$$[\hat{L}_x, \hat{p}_y] = [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{p}_y] = i\hbar\hat{p}_z \quad (6.5)$$

$$\Rightarrow \boxed{[\hat{L}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\epsilon^{ijk}\hat{p}_k}$$

Sur la base de ces propriétés, on peut démontrer que  $\hat{L}$  commute avec l'hamiltonien.

$$\begin{aligned} \hat{L}_z &= \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \\ [\hat{L}_z, V(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})] \varphi &= \hat{x}[\hat{p}_y, V] \varphi - \hat{y}[\hat{p}_x, V] \varphi \\ &= x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial V}{\partial y} \varphi - y \frac{\hbar}{i} \frac{\partial V}{\partial x} \varphi \\ &= \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial V}{\partial y} - y \frac{\partial V}{\partial x} \right) \varphi \end{aligned} \quad (6.6)$$

Mais,  $V(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}) = V(r)$ ,  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  d'où

$$\begin{aligned} x \frac{\partial V}{\partial y} - y \frac{\partial V}{\partial x} &= x \frac{\partial V}{\partial r} \frac{y}{r} - y \frac{\partial V}{\partial r} \frac{x}{r} = 0 \\ \Rightarrow \hat{L}_z &\text{ commute avec } V. \\ \Rightarrow \hat{L}_x, \hat{L}_y &\text{ commutent avec } V. \\ \Rightarrow \hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 &\text{ commute avec } V. \end{aligned} \quad (6.7)$$

De plus, on a

$$\left\{ \begin{array}{l} [\hat{L}_z, \hat{p}_x] = [\hat{x}, \hat{p}_x] \hat{p}_y = i\hbar \hat{p}_y \quad \Rightarrow \quad [\hat{L}_z, \hat{p}_x^2] = i\hbar \hat{p}_y \hat{p}_x + i\hbar \hat{p}_x \hat{p}_y = 2i\hbar \hat{p}_x \hat{p}_y \\ [\hat{L}_z, \hat{p}_y] = -i\hbar \hat{p}_x \quad \Rightarrow \quad [\hat{L}_z, \hat{p}_y^2] = -2i\hbar \hat{p}_x \hat{p}_y \\ [\hat{L}_z, \hat{p}_z] = 0 \quad \Rightarrow \quad [\hat{L}_z, \hat{p}_z^2] = 0 \end{array} \right. \quad (6.8)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow [\hat{L}_z, \hat{p}^2] &= 0 \\ \Rightarrow \hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}^2, &\text{ commutent avec } \hat{p}^2 \end{aligned} \quad (6.9)$$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z \text{ et } \hat{L}^2 \text{ commutent avec } \hat{H}.}$$

Par ailleurs, l'hamiltonien s'exprime simplement en fonction de  $\hat{L}$ . En effet,

$$\begin{aligned} \hat{L}_x^2 &= (\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y)^2 \\ &= \hat{y}^2 \hat{p}_z^2 + \hat{z}^2 \hat{p}_y^2 - \hat{y} \underbrace{\hat{p}_z \hat{z}}_{\hat{z}\hat{p}_z - i\hbar} \hat{p}_y - \hat{z} \underbrace{\hat{p}_y \hat{y}}_{\hat{y}\hat{p}_y - i\hbar} \hat{p}_z \\ &= \hat{y}^2 \hat{p}_z^2 + \hat{z}^2 \hat{p}_y^2 + i\hbar \hat{y} \hat{p}_y + i\hbar \hat{z} \hat{p}_z - 2\hat{y}\hat{p}_y \hat{z}\hat{p}_z \\ \Rightarrow \hat{L}^2 &= (\hat{x}^2 + \hat{y}^2) \hat{p}_z^2 + (\hat{y}^2 + \hat{z}^2) \hat{p}_x^2 + (\hat{z}^2 + \hat{x}^2) \hat{p}_y^2 + 2i\hbar (\hat{x}\hat{p}_x + \hat{y}\hat{p}_y + \hat{z}\hat{p}_z) \\ &\quad - 2\hat{y}\hat{p}_y \hat{z}\hat{p}_z - 2\hat{x}\hat{p}_x \hat{y}\hat{p}_y - 2\hat{z}\hat{p}_z \hat{x}\hat{p}_x \\ &= \hat{r}^2 \hat{p}^2 - \hat{z}^2 \hat{p}_z^2 - \hat{x}^2 \hat{p}_x^2 - \hat{y}^2 \hat{p}_y^2 + 2i\hbar \hat{r} \cdot \hat{p} - 2\hat{y}\hat{p}_y \hat{z}\hat{p}_z - 2\hat{x}\hat{p}_x \hat{y}\hat{p}_y \\ &\quad - 2\hat{z}\hat{p}_z \hat{x}\hat{p}_x \\ &= \hat{r}^2 \hat{p}^2 - \left( \hat{r} \cdot \hat{p} \right)^2 + i\hbar \hat{r} \cdot \hat{p} \\ \Rightarrow \hat{p}^2 &= \frac{1}{r^2} \hat{L}^2 - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} - 2 \frac{\hbar^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \end{aligned} \quad (6.10)$$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{mr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 + V(r)}$$

où l'on a utilisé les propriétés suivantes :  $\hat{x}^2 \hat{p}_x^2 = (\hat{x} \hat{p}_x)^2 = i\hbar \hat{x} \hat{p}_x$  et  $(\vec{r} \cdot \vec{\nabla})f = r \frac{\partial f}{\partial r}$ , qui découle de l'expression du gradient en coordonnées sphériques :  $\vec{\nabla}f = \frac{\partial f}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \varphi} \vec{e}_\phi$ .

Comme  $\hat{L}^2$  commute avec  $H$ , on peut les diagonaliser dans une base commune. On a donc séparé le problème en 2 parties :

- Trouver les valeurs propres et les fonctions propres de  $\hat{L}^2$ .
- Trouver les valeurs propres et les vecteurs propres de l'opérateur  $\hat{H}$  en remplaçant  $\hat{L}^2$  par ses valeurs propres.

Remarque : Cette forme de l'Hamiltonien est très proche de la formulation hamiltonienne du problème classique, mais il y a une subtilité. En mécanique classique, l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} + V(r) \quad (6.11)$$

La question qui vient naturellement à l'esprit est de savoir si on peut écrire l'Hamiltonien quantique sous une forme similaire, et pour quel opérateur  $\hat{p}_r$ . Le choix "naturel" (mais trop naïf, et en fait faux) serait de choisir l'opérateur  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial r}$ . Mais cet opérateur n'est pas hermitien. En effet, si on pose  $\hat{A} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r}$ , il vient :

$$\begin{aligned} & \langle \varphi | \hat{A}^\dagger | \psi \rangle - \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle^* - \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle \\ &= i\hbar \int \psi \frac{\partial}{\partial r} \varphi^* d\vec{r} + i\hbar \int \varphi^* \frac{\partial}{\partial r} \psi d\vec{r} \\ &= i\hbar \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \underbrace{\int_0^{+\infty} r^2 \frac{\partial}{\partial r} (\psi \varphi^*) dr}_{\text{n'a pas de raison d'être nul}} \end{aligned} \quad (6.12)$$

Par contre, l'opérateur  $\hat{p}_r = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)$  est hermitien. En effet,

$$\begin{aligned} & \langle \varphi | \hat{p}_r^\dagger | \psi \rangle - \langle \varphi | \hat{p}_r | \psi \rangle \\ &= i\hbar \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{+\infty} r^2 \left[ \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \psi \varphi^* + \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \varphi^* \psi \right] \end{aligned}$$

La partie radiale s'écrit alors :

$$\begin{aligned} & \int_0^{+\infty} r^2 \left[ \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \psi \varphi^* + \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \varphi^* \psi \right] dr \\ &= \int_0^{+\infty} r^2 \left[ \frac{\partial}{\partial r} (\psi \varphi^*) + \frac{2}{r} \psi \varphi^* \right] dr \\ &= \int_0^{+\infty} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \psi \varphi^*) dr \\ &= [r^2 \psi \varphi^*]_0^{+\infty} = 0 \text{ si } r\psi \rightarrow 0 \text{ pour } r \rightarrow +\infty \text{ et } 0. \end{aligned} \quad (6.13)$$

On peut aussi voir les choses directement en termes d'opérateurs. Par définition,

$$\begin{aligned}\hat{A} &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p} = \frac{\hat{x}}{r} \hat{p}_x + \frac{\hat{y}}{r} \hat{p}_y + \frac{\hat{z}}{r} \hat{p}_z \\ \Rightarrow \hat{A}^+ &= \hat{p}_x \frac{\hat{x}}{r} + \hat{p}_y \frac{\hat{y}}{r} + \hat{p}_z \frac{\hat{z}}{r} \neq \hat{A}\end{aligned}\quad (6.14)$$

puisque les commutateurs  $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ ,  $[\hat{y}, \hat{p}_y]$  et  $[\hat{z}, \hat{p}_z]$  ne sont pas nuls.

Par contre, l'opérateur  $\frac{1}{2}[\hat{A} + \hat{A}^+]$  est évidemment hermitique, et il est égal à  $\frac{1}{2} \left[ \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right]$ . Or, pour toute fonction  $f(\vec{r})$ , on a :

$$\frac{1}{2} \left[ \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right] f = \frac{1}{2} \frac{\vec{r}}{r} \cdot (-i\hbar) \vec{\nabla} f + \frac{1}{2} (-i\hbar) \vec{\nabla} \cdot \left( \frac{\vec{r}}{r} f \right) \quad (6.15)$$

Mais

$$\vec{\nabla} \cdot \left( \frac{\vec{r}}{r} f \right) = \left( \vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) f + \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{\nabla} f$$

De plus,

$$\vec{\nabla} \cdot (g(r) \vec{e}_r) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 g(r))$$

d'où

$$\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2) = \frac{2}{r}$$

Ainsi,

$$\frac{1}{2} \left[ \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right] f = \left( \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p} + \frac{1}{r} \right) f$$

On en déduit que  $\hat{p}_r$  est simplement la forme symétrisée de l'opérateur  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial r}$  :

$$\Rightarrow \hat{p}_r = \frac{1}{2} \left[ \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right]$$

Par ailleurs, comme

$$\begin{aligned}\hat{p}_r^2 &= -\hbar^2 \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \\ &= -\hbar^2 \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} - \frac{1}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] \\ &= -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)\end{aligned}$$

l'identité démontrée plus haut

$$\hat{p}^2 = \frac{1}{r^2} \hat{L}^2 - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} - 2 \frac{\hbar^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \quad (6.16)$$

implique que

$$\hat{p}^2 = \hat{p}_r^2 + \frac{\hat{L}^2}{r^2} \quad (6.17)$$

L'Hamiltonien quantique peut donc effectivement se mettre sous la forme :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + \hat{V}(r) \quad (6.18)$$

### 6.3 Le Spectre de $\hat{L}^2$ : Considérations Algébriques

Des propriétés précises et générales du spectre de  $\hat{L}^2$  peuvent se déduire de considérations algébriques uniquement basées sur les règles de commutation entre composantes de  $\vec{L}$ . Or,

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] \\ &= [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] \\ &= -i\hbar\hat{y}\hat{p}_x + i\hbar\hat{x}\hat{p}_y = i\hbar\hat{L}_z \\ &\Rightarrow \boxed{[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\epsilon^{ijk}\hat{L}_k \Leftrightarrow \vec{L} \wedge \vec{L} = i\hbar\vec{L}} \end{aligned} \quad (6.19)$$

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}^2] &= [\hat{L}_x, \hat{L}_y^2] + [\hat{L}_x, \hat{L}_z^2] \\ &= \hat{L}_y i\hbar\hat{L}_z + i\hbar\hat{L}_z\hat{L}_y - \hat{L}_z i\hbar\hat{L}_y - i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_z \\ &= 0 \\ &\Rightarrow \hat{L}_x, \hat{L}_y \text{ et } \hat{L}_z \text{ commutent avec } \hat{L}^2. \end{aligned}$$

Comme  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  et  $\hat{L}_z$  ne commutent pas entre eux, on ne peut pas les diagonaliser simultanément. Par contre, on peut diagonaliser simultanément l'un d'entre eux et  $\hat{L}^2$ .

États propres de  $\hat{L}_z$  et  $\hat{L}^2$  :

Soit  $|\psi\rangle$  un état propre de  $\hat{L}_z$  et  $\hat{L}^2$  :

$$\hat{L}_z|\psi\rangle = \hbar\lambda|\psi\rangle, \hat{L}^2|\psi\rangle = \hbar^2\beta|\psi\rangle \quad (6.20)$$

Introduisons les opérateurs  $\hat{L}_+$  et  $\hat{L}_-$  :

$$\begin{cases} \hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \\ \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \hat{L}_x = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-) \\ \hat{L}_y = \frac{1}{2i}(\hat{L}_+ - \hat{L}_-) \end{cases} \quad (6.21)$$

et établissons leurs relations de commutation :

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{L}_+] &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x] + i[\hat{L}_z, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_y - i^2\hbar\hat{L}_x = \hbar\hat{L}_+ \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_-] &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x] - i[\hat{L}_z, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_y + i^2\hbar\hat{L}_x = -\hbar\hat{L}_+ \\ [\hat{L}_+, \hat{L}_-] &= -i[\hat{L}_x, \hat{L}_y] + i[\hat{L}_y, \hat{L}_x] = 2\hbar\hat{L}_z \end{aligned} \quad (6.22)$$

Par ailleurs, comme ce sont des combinaisons linéaires de  $\hat{L}_x$  et  $\hat{L}_y$ ,  $\hat{L}_+$  et  $\hat{L}_-$  commutent avec  $\hat{L}^2$ .

Considérons le ket  $\hat{L}_+|\psi\rangle$ . Comme  $[\hat{L}_z, \hat{L}_+] = \hbar\hat{L}_+$ , il vient :

$$\hat{L}_z\hat{L}_+|\psi\rangle = \hat{L}_+\hat{L}_z|\psi\rangle + \hbar\hat{L}_+|\psi\rangle = \hbar(\lambda + 1)\hat{L}_+|\psi\rangle \quad (6.23)$$

Par ailleurs,  $\hat{L}^2\hat{L}_+|\psi\rangle = \hat{L}_+\hat{L}^2|\psi\rangle = \hbar^2\beta\hat{L}_+|\psi\rangle$ . De même,

$$\hat{L}_z\hat{L}_-|\psi\rangle = \hbar(\lambda - 1)\hat{L}_-|\psi\rangle \quad (6.24)$$

Propriétés :

$$1. \hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \Rightarrow \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2$$

Mais  $\langle\varphi|\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2|\varphi\rangle \geq 0$ . En effet,  $\langle\varphi|\hat{L}_x^2|\varphi\rangle$  est supérieur à la plus petite valeur propre de  $\hat{L}_x^2$ , qui est un carré et est donc positive.

Du coup,  $\langle\psi|\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2|\psi\rangle = \hbar^2(\beta - \lambda^2) \geq 0$ . Pour  $\beta$  donné, les valeurs propres possibles de  $\hat{L}_z$  sont bornées :

$$-\sqrt{\beta} \leq L' \leq \lambda \leq L \leq \sqrt{\beta} \quad (6.25)$$

où  $L(\geq 0)$  est la plus grande valeur propre positive et  $L'$  la plus petite valeur propre négative.

2. Soit  $|\psi_L\rangle$  tel que

$$\begin{cases} \hat{L}^2|\psi_L\rangle = \hbar^2\beta|\psi_L\rangle \\ \hat{L}_z|\psi_L\rangle = \hbar L|\psi_L\rangle \end{cases} \quad (6.26)$$

Puisque  $L$  est la plus grande valeur propre possible de  $\hat{L}_z$  et puisque  $\hat{L}_+|\psi_L\rangle$  est vecteur propre de  $\hat{L}_z$  de valeur propre  $\hbar(L + 1)$ , on doit avoir :

$$\hat{L}_+|\psi_L\rangle = 0 \Rightarrow \|\hat{L}_+|\psi_L\rangle\|^2 = 0 \Rightarrow \langle\psi_L|\hat{L}_-\hat{L}_+|\psi_L\rangle = 0$$

$$\begin{aligned} \text{Mais } \hat{L}_-\hat{L}_+ &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z \\ &\Rightarrow \hat{L}_-\hat{L}_+|\psi_L\rangle = \hbar^2(\beta - L^2 - L) = 0 \\ &\Rightarrow \boxed{\beta = L(L + 1)} \end{aligned} \quad (6.27)$$

De même, considérons

$$|\psi_{L'}\rangle : \begin{cases} \hat{\tilde{L}}^2 |\psi_{L'}\rangle = \hbar^2 \beta |\psi_{L'}\rangle \\ \hat{L}_z |\psi_{L'}\rangle = \hbar L' |\psi_{L'}\rangle \end{cases} \quad (6.28)$$

Puisque  $L'$  est la plus petite valeur propre négative, on doit avoir

$$\begin{aligned} \hat{L}_- |\psi_{L'}\rangle = 0 &\Rightarrow \left\| \hat{L}_- |\psi_{L'}\rangle \right\|^2 = 0 \Rightarrow \langle \psi'_{L'} | \hat{L}_+ \hat{L}_- | \psi'_{L'} \rangle = 0 \\ \text{Mais } \hat{L}_+ \hat{L}_- &= \hat{\tilde{L}}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z \\ \Rightarrow \hat{L}_+ \hat{L}_- |\psi_{L'}\rangle &= \hbar^2 (\beta - L'^2 + L') = 0 \\ &\Rightarrow \boxed{\beta = L' (L' - 1)} \end{aligned} \quad (6.29)$$

On doit donc avoir

$$L' (L' - 1) = L (L + 1) \Rightarrow \begin{cases} L' = -L \\ L' = L + 1 \end{cases} \quad \text{ou} \quad (6.30)$$

La deuxième solution est à rejeter puisque  $L' \leq L$ .

Récapitulation provisoire : Les vecteurs propres communs à  $\hat{\tilde{L}}^2$  et  $\hat{L}_z$  correspondant à une valeur propre  $\hbar^2 L(L+1)$  de  $\hat{\tilde{L}}^2$  ont des valeurs propres de  $\hat{L}_z$  de la forme  $\hbar \lambda$  avec  $-L \leq \lambda \leq L$ .

3. Soit

$$|\psi\rangle : \begin{cases} \hat{\tilde{L}}^2 |\psi\rangle = \hbar^2 L(L+1) |\psi\rangle \\ \hat{L}_z |\psi\rangle = \hbar L |\psi\rangle \end{cases} \quad (6.31)$$

et appliquons-lui l'opérateur  $\hat{L}_-$  de façon répétée. On engendre des vecteurs propres de  $\hat{\tilde{L}}^2$  et  $\hat{L}_z$  de valeurs propres  $\hbar^2 L(L+1)$  pour  $\hat{\tilde{L}}^2$  ( $L_-$  commute avec  $\hat{\tilde{L}}^2$ ) et  $\hbar(L-1), \dots, \hbar(L-n)$  pour  $\hat{L}_z$ .

Mais  $-L$  est la plus petite valeur propre possible. Pour ne pas engendrer de vecteurs propres de valeurs propres inférieures à  $-L$ , il faut que cette série contienne un vecteur propre de valeur propre  $-L$ , auquel cas l'application de  $\hbar L_-$  donnera 0.

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \exists n \text{ tel que } L - n = -L \\ &\Rightarrow L = \frac{n}{2} \\ &\Rightarrow L \text{ est entier ou demi-entier. } \left( L = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \right) \end{aligned} \quad (6.32)$$

Conclusion :

Les valeurs propres possible de  $\hat{L}^2$  sont :

$$\hbar^2 L(L+1), \quad L = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots \quad (6.33)$$

Pour un  $L$  donné, les valeurs propres possibles de  $\hat{L}_z$  des vecteurs propres communs à  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$  sont :

$$\hbar M, \quad M = -L, -L+1, \dots, L \quad (6.34)$$

Construction de la base :

On note  $|L, M\rangle$  le vecteur propre commun à  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$  de valeurs propres  $\hbar^2 L(L+1)$  et  $\hbar M$ . Partant de  $|L, L\rangle$ , on a

$$|L, L-n\rangle \propto \hat{L}_-^n |L, L\rangle \quad (6.35)$$

Normalisation : Supposons  $|L, M\rangle$  normalisé.

$$\left\| \hat{L}_- |L, M\rangle \right\|^2 = \langle L, M | \hat{L}_+ \hat{L}_- |L, M\rangle = \hbar^2 (L(L+1) - M(M-1)) \quad (6.36)$$

On peut donc choisir

$$\hat{L}_- |L, M\rangle = \hbar \sqrt{L(L+1) - M(M-1)} |L, M-1\rangle \quad (6.37)$$

De même,

$$\left\| \hat{L}_+ |L, M\rangle \right\|^2 = \langle L, M | \hat{L}_- \hat{L}_+ |L, M\rangle = \hbar^2 (L(L+1) - M(M+1)) \quad (6.38)$$

et on peut ainsi choisir

$$\hat{L}_+ |L, M\rangle = \hbar \sqrt{L(L+1) - M(M+1)} |L, M+1\rangle \quad (6.39)$$

Remarque : Ces résultats sont valables pour tout opérateur vectoriel satisfaisant les règles de commutation

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \epsilon^{ijk} \hat{L}_k \quad (6.40)$$

Un tel opérateur s'appelle, par extension, un *moment cinétique* ("angular momentum" en anglais), et l'opérateur  $\hat{L} = \hat{r} \wedge \hat{p}$  s'appelle l'opérateur de *moment cinétique orbital*. On parle par ailleurs de "moment cinétique L" lorsqu'on considère un opérateur de moment cinétique restreint au sous-espace des états propres de  $\hat{L}^2$  de valeur propre  $\hbar^2 L(L+1)$ .  $L$  est parfois appelé la "pseudo-norme".

## 6.4 Moment Cinétique Orbital

Pour traiter le cas particulier du moment cinétique orbital, il est commode de passer en coordonnées sphériques :

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \\ \tan^2 \theta = \frac{x^2 + y^2}{z^2} \\ \tan \varphi = \frac{y}{x} \end{cases} \quad (6.41)$$

En utilisant la formule des dérivées composées :

$$\frac{\partial f(r, \theta, \varphi)}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x_i} + \frac{\partial f}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} + \frac{\partial f}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \quad (6.42)$$

On obtient

1.  $\frac{\partial r^2}{\partial x_i} = 2r \frac{\partial r}{\partial x_i}$

$$\begin{aligned} 2r \frac{\partial r}{\partial x} = 2x &\Leftrightarrow \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} = \sin \theta \cos \varphi \\ 2r \frac{\partial r}{\partial y} = 2y &\Leftrightarrow \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} = \sin \theta \sin \varphi \\ 2r \frac{\partial r}{\partial z} = 2z &\Leftrightarrow \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r} = \cos \theta \end{aligned} \quad (6.43)$$

2.  $\frac{\partial \tan^2 \theta}{\partial x_i} = 2 \tan \theta \frac{1}{\cos^2 \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i}$

$$\begin{aligned} 2 \tan \theta \frac{1}{\cos^2 \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{2x}{z^2} &\Leftrightarrow \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \\ 2 \tan \theta \frac{1}{\cos^2 \theta} \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{2y}{z^2} &\Leftrightarrow \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \\ 2 \tan \theta \frac{1}{\cos^2 \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{2(x^2 + y^2)}{z^2} &\Leftrightarrow \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sin \theta}{r} \end{aligned} \quad (6.44)$$

3.  $\frac{\partial \tan \varphi}{\partial x_i} = \frac{1}{\cos^2 \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i}$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\cos^2 \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2} &\Leftrightarrow \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \\ \frac{1}{\cos^2 \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{1}{x} &\Leftrightarrow \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \\ \frac{1}{\cos^2 \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 &\Leftrightarrow \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \end{aligned} \quad (6.45)$$

Ce qui nous permet d'écrire l'opérateur  $\hat{p}$  en coordonnées sphériques :

$$\begin{aligned}
 \hat{p}_x &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \left( \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\
 \hat{p}_y &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\hbar}{i} \left( \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\
 \hat{p}_z &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\hbar}{i} \left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right)
 \end{aligned} \tag{6.46}$$

ainsi que l'opérateur  $\hat{L}$  :

$$\begin{aligned}
 \hat{L}_x &= \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\
 &= \frac{\hbar}{i} \left[ (r \sin \theta \sin \varphi \cos \theta - r \cos \theta \sin \theta \sin \varphi) \frac{\partial}{\partial r} \right. \\
 &\quad \left. + \left( -\frac{r \sin \theta \sin \varphi \sin \theta}{r} - \frac{r \cos \theta \cos \theta \sin \varphi}{r} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} \right. \\
 &\quad \left. + \left( -r \cos \theta \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \\
 \Rightarrow \hat{L}_x &= \frac{\hbar}{i} \left[ -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]
 \end{aligned} \tag{6.47}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{L}_y &= \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \\
 &= \frac{\hbar}{i} \left[ (r \cos \theta \sin \theta \cos \varphi - r \sin \theta \cos \varphi \cos \theta) \frac{\partial}{\partial r} \right. \\
 &\quad \left. + \left( \frac{r \cos \theta \cos \theta \cos \varphi}{r} + \frac{r \sin \theta \cos \varphi \sin \theta}{r} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} \right. \\
 &\quad \left. + \left( -r \cos \theta \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \\
 \Rightarrow \hat{L}_y &= \frac{\hbar}{i} \left[ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]
 \end{aligned} \tag{6.48}$$

$$\begin{aligned}
\hat{L}_z &= \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \\
&= \frac{\hbar}{i} \left[ (r \sin \theta \cos \varphi \sin \theta \sin \varphi - r \sin \theta \sin \varphi \sin \theta \cos \varphi) \frac{\partial}{\partial r} \right. \\
&\quad + \left( \sin \theta \cos \varphi \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} - r \sin \theta \sin \varphi \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} \\
&\quad \left. + \left( r \sin \theta \cos \varphi \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} + r \sin \theta \sin \varphi \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \quad (6.49)
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
\hat{L}_+ &= \hat{L}_x + i\hat{L}_y = \hbar e^{i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\
\hat{L}_- &= \hat{L}_x - i\hat{L}_y = \hbar e^{-i\varphi} \left( -\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\
\hat{L}^2 &= \hat{L}_- \hat{L}_+ + \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z \\
\hat{L}_- \hat{L}_+ &= \hbar^2 e^{-i\varphi} \left[ -\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] e^{i\varphi} \left[ \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \\
&= \hbar^2 e^{-i\varphi} \left[ -e^{i\varphi} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - e^{i\varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( e^{i\varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right. \\
&\quad \left. + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( e^{i\varphi} i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] \\
&= \hbar^2 e^{-i\varphi} \left[ -e^{i\varphi} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - e^{i\varphi} \frac{-i}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} - e^{i\varphi} i \cot \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial \theta} + i \cot \theta i e^{i\varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} \right. \\
&\quad \left. + i \cot \theta e^{i\varphi} \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial \theta} + i \cot \theta i e^{i\varphi} i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + i \cot \theta e^{i\varphi} i \cot \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\
&= \hbar^2 \left[ -\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + i \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot^2 \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cot^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\
&= \hbar^2 \left[ -\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + i \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\
\Rightarrow \hat{L}^2 &= \hbar^2 \left[ -\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + i \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - i \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \\
\Rightarrow \boxed{\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left( -\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)} & \quad (6.50)
\end{aligned}$$

Considérons une fonction propre de  $\hat{L}_z$  :

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(r, \theta, \varphi)}{\partial \varphi} = \hbar m \psi(r, \theta, \varphi) \Rightarrow \psi(r, \theta, \varphi) = \chi(r, \theta) e^{im\varphi} \quad (6.51)$$

Mais pour que  $\psi(r, \theta, \varphi)$  soit une fonction univoque des coordonnées, il faut que

$$\psi(r, \theta, \varphi + 2\pi) = \psi(r, \theta, \varphi) \Rightarrow e^{i2\pi m} = 1 \quad (6.52)$$

$$\Rightarrow \boxed{m \text{ entier}}$$

Le spectre du *moment cinétique orbital* est finalement donné par :

$$\begin{cases} \text{Valeurs propres de } \hat{L}^2 & : \hbar^2 l(l+1), l \text{ entier} \\ \text{Valeurs propres de } \hat{L}_z & : \hbar m, m = -l, \dots, l \end{cases} \quad (6.53)$$

Remarque : Tous ces opérateurs ne dépendent que de  $\theta$  et  $\varphi$ . C'était prévisible vu que les composantes du moment cinétique commutent avec le produit par n'importe quelle fonction de  $r$ . Du coup, on peut chercher les fonctions propres communes à  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$  comme fonctions de  $\theta$  et  $\varphi$  uniquement. Le produit d'une telle fonction propre par n'importe quelle fonction de  $r$  sera encore fonction propre de  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$ .

## 6.5 Les Harmoniques Sphériques

Cherchons désormais les fonctions propres communes à  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$  de valeurs propres  $\hbar^2 l(l+1)$  et  $\hbar m$ . D'après ce qui précède, on peut les chercher sous la forme :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = F_l^m(\theta) e^{im\varphi} \quad (6.54)$$

La fonction  $Y_l^l(\theta, \varphi)$  doit satisfaire :

$$\begin{aligned} \hat{L}_+ Y_l^l &= 0 \\ \Rightarrow \left( \frac{\partial}{\partial \theta} - l \cot \theta \right) F_l^l(\theta) &= 0 \end{aligned} \quad (6.55)$$

Mais l'équation différentielle

$$\frac{df}{d\theta} = l \frac{\cos \theta}{\sin \theta} f \quad (6.56)$$

a pour solution  $f(\theta) = (\sin \theta)^l$ . En effet,

$$\begin{aligned} \frac{df}{d\theta} &= l \cos \theta (\sin \theta)^{l-1} = \frac{l \cos \theta}{\sin \theta} f \\ \Rightarrow Y_l^l(\theta, \varphi) &\propto (\sin \theta)^l e^{il\varphi} \end{aligned} \quad (6.57)$$

Normalisation :

Si  $Y_l^l(\theta, \varphi) = c_l(\sin \theta)^l e^{il\varphi}$ , alors

$$|c_l|^2 \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi (\sin \theta)^{2l} = 1$$

$$\text{soit } |c_l|^2 \times 2\pi \times I_l = 1 \text{ avec } I_l = \int_0^\pi \sin \theta d\theta (\sin \theta)^{2l}$$
(6.58)

On fait le changement de variables

$$u = \cos \theta, \quad du = -\sin \theta d\theta, \quad (\sin \theta)^2 = 1 - u^2$$

$$\Rightarrow I_l = \int_{-1}^1 du (1 - u^2)^l$$
(6.59)

et  $I_l$  se calcule par récurrence :

$$I_0 = 2$$

$$I_l = \int_{-1}^1 du (1 - u^2)^{l-1} (1 - u^2)$$

$$= I_{l-1} - \int_{-1}^1 du u \times u (1 - u^2)^{l-1}$$

$$= I_{l-1} - \left[ - \left[ u \frac{(1 - u^2)^l}{2l} \right]_{-1}^1 - \int_{-1}^1 du \frac{(1 - u^2)^l}{-2l} \right]$$

$$= I_{l-1} - \frac{1}{2l} I_l$$
(6.60)

$$\Rightarrow I_l \left( 1 + \frac{1}{2l} \right) = I_{l-1}$$

$$\Rightarrow I_l = \frac{2l}{2l+1} I_{l-1} = \frac{(2l)(2l-2)\cdots 2}{(2l+1)(2l-1)\cdots 3} \times I_0$$

$$\text{soit } I_l = \frac{[(2l)(2l-2)\cdots 2]^2}{(2l+1)!} \times I_0$$

$$\text{ou encore } I_l = \frac{2^{2l+1} (l!)^2}{(2l+1)!}$$

Finalement, on doit avoir

$$|c_l|^2 = \frac{(2l+1)!}{4\pi} \frac{1}{2^{2l} (l!)^2}$$
(6.61)

Le choix conventionnel consiste à prendre

$$\boxed{c_l = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}}}$$
(6.62)

Les autres fonctions s'en déduisent par application systématique de  $\hat{L}_-$ , sachant que

$$Y_l^{m-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\hbar\sqrt{l(l+1) - m(m-1)}} \hat{L}_- Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (6.63)$$

$$\text{avec } \hat{L}_- = \hbar e^{-i\varphi} \left[ -\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]$$

Exemples :

1.  $l = 0$

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (6.64)$$

2.  $l = 1$

$$Y_1^1(\theta, \varphi) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{6}{4\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$$

$$\Rightarrow Y_1^1(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$$

$$\begin{aligned} Y_1^0(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\varphi} \left( -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \right) \left[ -\cos \theta e^{i\varphi} + i \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \sin \theta e^{i\varphi} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} 2 \cos \theta \end{aligned} \quad (6.65)$$

$$\Rightarrow Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$\Rightarrow Y_1^{-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

3.  $l = 2$

$$Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$$

$$Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi} \quad (6.66)$$

$$Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Remarques :

1. Les harmoniques sphériques sont des fonctions propres d'opérateurs hermitiques. Elles sont donc orthogonales :

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta (Y_l^m)^\dagger Y_{l'}^{m'} = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad (6.67)$$

2. La dépendance en  $\theta$  des harmoniques sphériques est reliée à des fonctions particulières appelées *polynômes et fonctions de Legendre*.
3. On peut établir l'expression générale suivante<sup>1</sup> :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} e^{im\varphi} (\sin \theta)^{-m} \frac{d^{l-m}}{d(\cos \theta)^{l-m}} (\sin \theta)^{2l} \quad (6.68)$$

4. On a en particulier<sup>2</sup> :

$$Y_l^{-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m (Y_l^m(\theta, \varphi))^* \quad (6.69)$$

## 6.6 Le Mouvement dans un Potentiel Coulombien

Pour une valeur donnée de  $l$ , on peut donc chercher les états stationnaires de l'équation de Schrödinger d'une particule dans un potentiel central sous la forme :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (6.70)$$

où  $R(r)$  est solution de l'équation qui s'obtient en remplaçant  $\hat{L}^2$  par  $\hbar^2 l(l+1)$ , soit :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{mr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r) \quad (6.71)$$

1. Voir par exemple Cohen-Tanoudji, Diu, Laloë pp. 686-688.

2. Même référence, p. 690.

Il est commode de changer de fonction inconnue et de poser

$$\begin{aligned}
 R(r) &= \frac{1}{r}u(r) \\
 \frac{dR}{dr} &= -\frac{1}{r^2}u(r) + \frac{1}{r}\frac{du}{dr} \\
 \frac{d^2R}{dr^2} &= \frac{2}{r^3}u(r) - \frac{2}{r^2}\frac{du}{dr} + \frac{1}{r}\frac{d^2u}{dr^2} \\
 \Rightarrow & -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{2}{r^3}u(r) - \frac{2}{r^2}\frac{du}{dr} + \frac{1}{r}\frac{d^2u}{dr^2} - \frac{2}{r^3}u(r) + \frac{2}{r^2}\frac{du}{dr}\right] \\
 & + \left[\frac{\hbar^2l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\right]\frac{u(r)}{r} = E\frac{u(r)}{r}
 \end{aligned} \tag{6.72}$$

$$\text{soit } \boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\right]u(r) = Eu(r)}$$

Dans le cas particulier du potentiel coulombien d'interaction entre un noyau de charge  $+Ze$  et un électron de charge  $-e$ ,  $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ . Posons  $\alpha = +Ze^2 \Rightarrow V(r) = -\frac{\alpha}{r}$ . Si  $l \neq 0$ , pour  $r$  petit, on peut négliger  $-\frac{\alpha}{r}$  devant  $\frac{\hbar^2l(l+1)}{2mr^2}$ , d'où

$$\frac{d^2}{dr^2}u(r) \simeq \frac{l(l+1)}{r^2}u(r) \tag{6.73}$$

Supposons que  $u(r)$  soit de la forme  $r^s$  :

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow s(s-1)r^{s-2} &= l(l+1)r^{s-2} \\
 \Rightarrow s(s-1) &= l(l+1) \\
 \Rightarrow s &= l+1 \text{ ou } s = -l
 \end{aligned} \tag{6.74}$$

Mais la condition de normalisation sur  $R(r)$  impose que  $\int_0^{+\infty} r^2 R^2(r) dr$  soit convergente, c'est-à-dire que  $\int_0^{+\infty} u^2(r) dr$  soit convergente. Il faut donc choisir la solution positive  $s = l+1$ .

Si  $l = 0$ , on obtient près de l'origine ( $r \simeq 0$ ) :

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2}{dr^2}u(r) &\propto -\frac{u(r)}{r} \\
 \text{Si } u(r) &= a_0 + a_1r + a_2r^2 + \dots \\
 \Rightarrow \frac{d^2}{dr^2}u(r) &= 2a_2 + \dots, \text{ ce qui impose } a_0 = 0
 \end{aligned} \tag{6.75}$$

Conclusion : Dans tous les cas, on doit avoir pour  $r$  petit :

$$\boxed{u(r) \propto r^{l+1}} \tag{6.76}$$

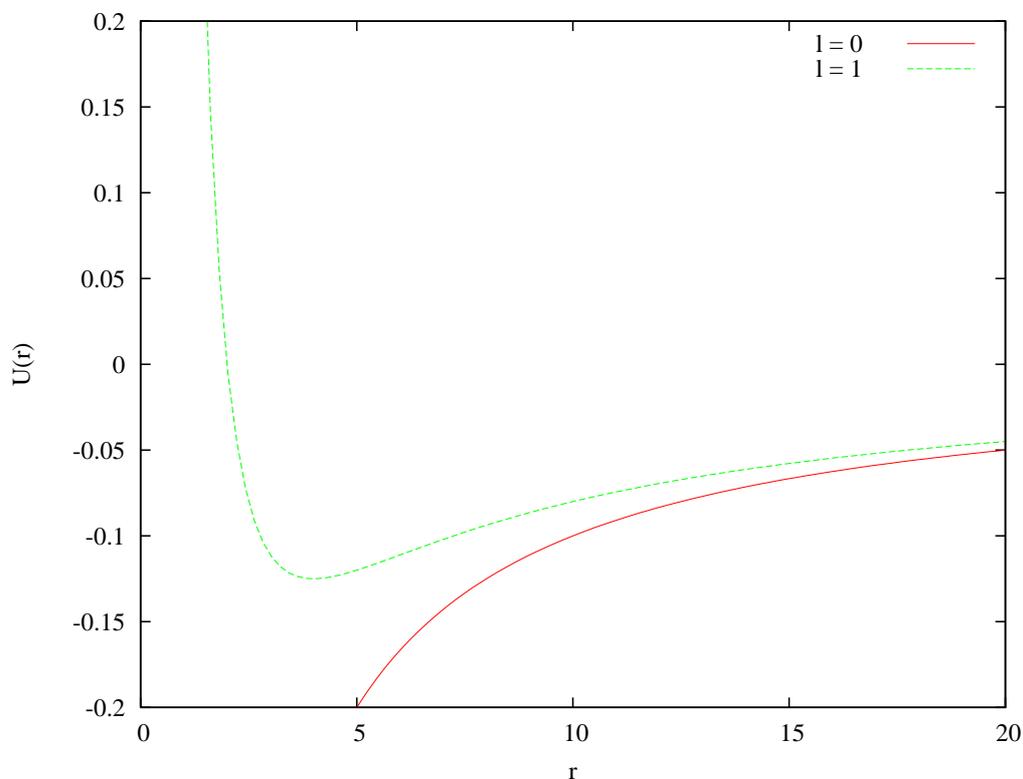


FIGURE 6.1 – Graphe de la fonction  $U(r) = \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{1}{r}$  pour  $l = 0$  et  $l = 1$ .

Par ailleurs, le potentiel "effectif"  $U(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{\alpha}{r}$  a l'allure représentée sur la Figure 6.1. Dans tous les cas, on s'attend donc à trouver des états liés uniquement pour  $E < 0$ . Plaçons-nous dans ce cas, et faisons le changement de variables

$$\lambda = \sqrt{-\frac{E}{E_I}}, \quad \rho = \frac{r}{a_0} \quad (6.77)$$

avec  $E_I = \frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}$ ,  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m\alpha}$

L'équation devient

$$\begin{aligned}
& \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{a_0^2} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2ma_0^2 \rho^2} - \frac{\alpha}{a_0 \rho} \right] u(\rho) = -E_I \lambda^2 u(\rho) \\
\Rightarrow & \left[ \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2ma_0^2 \rho^2} - \frac{2ma_0^2}{\hbar^2} + \frac{2ma_0^2 \alpha}{\hbar^2 a_0 \rho} \right] u(\rho) = \frac{2mE_I a_0^2}{\hbar^2} \lambda^2 u(\rho) \\
\Rightarrow & \left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right] u(\rho) = \frac{2m^2 \alpha^2}{2\hbar^4} \frac{\hbar^4}{m^2 \alpha^2} \lambda^2 u(\rho) \tag{6.78}
\end{aligned}$$

soit  $\boxed{\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda^2 \right] u(\rho) = 0}$

Quand  $\rho \rightarrow +\infty$ , on a approximativement

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} \simeq \lambda^2 u \Rightarrow u(\rho) \simeq e^{\pm \lambda \rho} \tag{6.79}$$

La condition de normalisation impose de rejeter la solution  $e^{\lambda \rho}$ .

Cherchons donc la solution sous la forme  $u(\rho) = e^{-\lambda \rho} y(\rho)$ .

$$\begin{aligned}
\frac{du}{d\rho} &= -\lambda e^{-\lambda \rho} + e^{-\lambda \rho} y' \\
\frac{d^2 u}{d\rho^2} &= \lambda^2 e^{-\lambda \rho} y - 2\lambda e^{-\lambda \rho} y' + e^{-\lambda \rho} y'' \tag{6.80} \\
\Rightarrow & \left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - 2\lambda \frac{d}{d\rho} + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] y(\rho) = 0
\end{aligned}$$

Cherchons la solution sous la forme d'un développement :

$$y(\rho) = \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{+\infty} c_q \rho^q = \sum_{q=0}^{+\infty} c_q \rho^{q+l+1} \tag{6.81}$$

Le préfacteur vient de la condition  $u(r) \propto r^{l+1}$  pour  $r$  petit.

$$\begin{aligned}
\frac{dy}{d\rho} &= \sum_{q=0}^{+\infty} c_q (q+l+1) \rho^{l+q} \\
\frac{d^2y}{d\rho^2} &= \sum_{q=0}^{+\infty} c_q (q+l+1)(q+l) \rho^{l+q-1} \\
\Rightarrow \sum_{q=0}^{+\infty} [c_q (q+l+1)(q+l) \rho^{l+q-1} - 2\lambda c_q (q+l+1) \rho^{l+q} + 2c_q \rho^{l+q} \\
&\quad - c_q l(l+1) \rho^{l+q-1}] = 0
\end{aligned} \tag{6.82}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} c_0(l+1)l\rho^{l-1} - c_0(l+1)l\rho^{l-1} = 0 \\ c_q(q+l+1)(q+l) - 2\lambda c_{q-1}(q+l) + 2c_{q-1} - c_q l(l+1) = 0 \end{cases}$$

$$\text{soit } c_q [(q+l+1)(q+l) - l(l+1)] = 2c_{q-1} (\lambda(q+l) - 1)$$

que l'on peut réécrire

$$\begin{aligned}
c_q q(q+2l+1) &= 2c_{q-1} (\lambda(q+l) - 1) \\
\Rightarrow c_q &= c_{q-1} \frac{2(\lambda(q+l) - 1)}{q(q+2l+1)}
\end{aligned} \tag{6.83}$$

A priori, quand  $q \rightarrow +\infty$ ,

$$\begin{aligned}
c_q &\propto c_{q-1} \frac{2\lambda}{q} \\
\Rightarrow c_q &\propto \frac{1}{q!} 2\lambda \\
\Rightarrow y(\rho) &\simeq \rho^{l+1} e^{2\lambda\rho} \\
\Rightarrow u(\rho) &\propto e^{\lambda\rho}
\end{aligned} \tag{6.84}$$

qui n'est autre que la solution rejetée précédemment. Il faut donc que le numérateur s'annule, autrement dit qu'il existe un entier  $k \geq 1$  tel que

$$\begin{aligned}
\lambda(k+l) - 1 &= 0 \\
\Rightarrow \lambda &= \frac{1}{k+l}
\end{aligned} \tag{6.85}$$

Les énergies possibles sont données par

$$\boxed{E_{k,l} = -\frac{E_I}{(k+l)^2}} \quad k = 1, 2, \dots \tag{6.86}$$

Les solutions  $y_{k,l}(\rho)$  s'obtiennent à partir de la relation de récurrence sur les  $c_q$ .

Exemples :

1.  $k = 1, l = 0$

$$\begin{aligned} \lambda &= 1, \quad c_1 = 0 \\ \Rightarrow u_{1,0}(\rho) &= c_0 \rho e^{-\rho} \end{aligned} \quad (6.87)$$

2.  $k = 1, l = 1$

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{2}, \quad c_1 = 0 \\ \Rightarrow u_{1,1}(\rho) &= c_0 \rho^2 e^{-\frac{\rho}{2}} \end{aligned} \quad (6.88)$$

3.  $k = 2, l = 0$

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{2}, \quad c_1 = c_0 \frac{2 \left( \frac{1}{2} \times 1 - 1 \right)}{1(1+1)} = -\frac{1}{2} c_0 \\ \Rightarrow u_{2,0}(\rho) &= c_0 \rho \left( 1 - \frac{\rho}{2} \right) e^{-\frac{\rho}{2}} \end{aligned} \quad (6.89)$$

Finalement, les fonctions radiales s'obtiennent en remplaçant  $\rho$  par  $\frac{r}{a_0}$ , en divisant par  $r$ , et en normalisant le résultat par la condition

$$\int_0^{+\infty} R^2 r^2 dr = 1 \quad (6.90)$$

Récapitulation : Les fonctions radiales sont données par

$$R_{k,l}(r) = \frac{1}{r} e^{-\lambda \frac{r}{a_0}} \left( \frac{r}{a_0} \right)^{l+1} \left[ c_0 + c_1 \left( \frac{r}{a_0} \right) + \dots + c_{k-1} \left( \frac{r}{a_0} \right)^{k-1} \right] \quad (6.91)$$

avec

$$c_q = c_{q-1} \frac{2(\lambda(q+l) - 1)}{q(q+2l+1)} \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{1}{k+l} \quad (6.92)$$

$c_0$  est déterminé par la condition de normalisation :

$$\int_0^{+\infty} r^2 (R_{k,l}(r))^2 dr = 1 \quad (6.93)$$

Exemples :

$$R_{1,0}(r) = c_0 e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$c_0$  est donné par :

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} c_0^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 dr &= 1 \\ \text{Mais } \int_0^{+\infty} x^2 e^{-ax} dx &= \frac{d^2}{da^2} \left[ \int_0^{+\infty} e^{-ax} dx \right] = \frac{d^2}{da^2} \left( \frac{1}{a} \right) = \frac{2}{a^3} \\ \Rightarrow \int_0^{+\infty} c_0^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 dr &= 2 \times \left( \frac{a_0}{3} \right)^3 = \frac{a_0^3}{4} \\ \Rightarrow c_0 &= 2a_0^{-\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (6.94)$$

$$\Rightarrow \boxed{R_{1,0}(r) = 2a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}}$$

On trouve de même, avec  $\int_0^{+\infty} r^n e^{-ar} dr = n! a^{-1-n}$

$$\begin{aligned} R_{1,1}(r) &= (2a_0)^{-\frac{3}{2}} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \\ R_{2,0}(r) &= 2(2a_0)^{-\frac{3}{2}} \left( 1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \end{aligned} \quad (6.95)$$

Application : l'Atome d'Hydrogène

$$\begin{aligned} V(r) &= -\frac{e^2}{r} \\ \Rightarrow \begin{cases} E_I = \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13.6 \text{ [eV]} \\ a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.52 \text{ [\AA]} \end{cases} \end{aligned} \quad (6.96)$$

Il est traditionnel de représenter les niveaux d'énergie en fonction de  $l$  comme le montre la figure 6.2.

L'énergie ne dépend que de  $k + l$ . Du coup, vu l'importance de l'énergie pour les propriétés physiques, il est habituel de remplacer le nombre quantique  $k$  par  $n = k + l$ , et de repérer les fonctions d'ondes par  $(n, l, m)$ .  $n$  s'appelle *le nombre quantique principal*.

Bien que l'énergie ne dépende que de  $n$ , et que la classification par  $(n, l, m)$  soit complète, il persiste des dégénérescences. En effet, une valeur de  $n$  peut en général être obtenue pour plusieurs valeurs de  $l$ , plus précisément toutes les valeurs de  $l$  inférieures ou égales à  $n - 1$ . De plus, pour une valeur de  $l$ , il y a  $2l + 1$  valeurs de

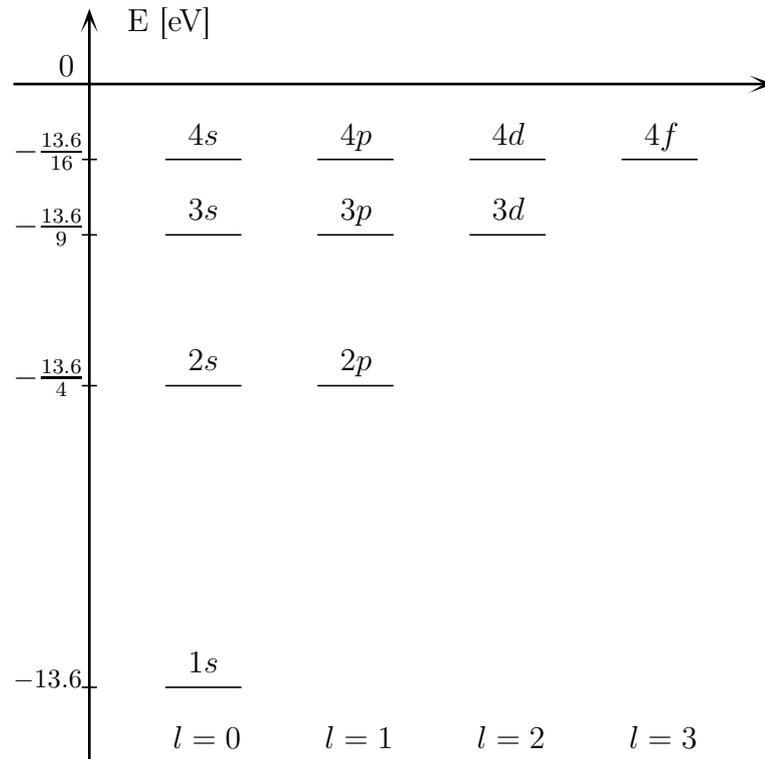


FIGURE 6.2 – Représentation du spectre de l'atome d'hydrogène.

$m$  possibles. Au total, la dégénérescence vaut :

$$\begin{aligned}
 1 + 3 + \dots + (2n - 1) &= (2 - 1) + (4 - 1) + \dots + (2n - 1) \\
 &= 2(1 + 2 + \dots + n) - n \\
 &= 2 \frac{n(n+1)}{2} - n = n^2
 \end{aligned}
 \tag{6.97}$$

La dégénérescence du niveau  $n$  est  $n^2$ .

Remarques :

1. La dégénérescence des niveaux électroniques de l'atome d'hydrogène est en fait  $2n^2$  du fait du spin (voir plus loin).
2. Il y a également des solutions décrivant la diffusion d'électrons par les protons. Elles seront étudiées plus tard dans ce cours, vraisemblablement en Physique Quantique III.

## 6.7 Moment Magnétique

Comment peut-on observer la dégénérescence des niveaux  $n > 1$ ? Dans ce paragraphe, nous allons voir qu'il suffit de plonger le système dans un champ magnétique.

En électrodynamique classique, lorsque des particules chargées se déplacent dans un circuit fermé, elles créent un moment magnétique

$$\vec{M} = I\vec{S} \quad (6.98)$$

où  $I$  est l'intensité du courant et  $\vec{S} = \frac{1}{2} \oint \vec{r} \wedge d\vec{r}$  est le vecteur surface du circuit. Ce moment magnétique se couple à un champ magnétique extérieur  $\vec{B}$  en produisant une contribution  $-\vec{M} \cdot \vec{B}$  à l'énergie. Or, pour un électron tournant autour d'un noyau, l'intensité  $I = \frac{e}{T}$ , où  $T$  est la période :

$$\vec{M} = \frac{e}{2T} \oint \vec{r} \wedge d\vec{r} = \frac{e}{2Tm} \oint \vec{r} \wedge m \frac{d\vec{r}}{dt} dt = \frac{e}{2Tm} \oint \vec{L} dt \quad (6.99)$$

Mais pour un mouvement à force centrale,  $\vec{L}$  est constant

$$\vec{M} = \frac{e}{2m} \vec{L} \frac{1}{T} \oint dt = \frac{e}{2m} \vec{L} \quad (6.100)$$

Le moment cinétique est donc couplé au champ magnétique par un terme d'énergie  $-\frac{e}{2m} \vec{L} \cdot \vec{B}$ .

Ceci reste vrai en mécanique quantique. Démontrons-le explicitement. La première étape consiste à déterminer la forme de l'Hamiltonien d'une particule chargée en présence d'un champ magnétique.

La particule chargée dans un champ magnétique :

On s'intéresse au problème d'une particule de charge  $e$  dans un champ magnétique  $\vec{B}$ . En mécanique classique, la particule est soumise à une force

$$\vec{F} = \frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{B}$$

et l'équation du mouvement s'écrit :

$$m \frac{d^2}{dt^2} \vec{r} = \frac{e}{c} \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{B}$$

Pour quantifier le problème, la première étape est d'établir la formulation hamiltonienne du problème. Pour cela, établissons d'abord la forme du lagrangien.

Proposition :

Le langrangien

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}m\dot{\vec{r}}^2 + \frac{e}{c}\dot{\vec{r}}\cdot\vec{A}(\vec{r})$$

conduit à l'équation du mouvement cherchée si  $\vec{B} = \text{rot}\vec{A}$

Démonstration :

L'équation d'Euler-Lagrange s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\vec{r}}} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \vec{r}} &= \vec{0} \\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\vec{r}}} &= m\dot{\vec{r}} + \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r}) \\ \Rightarrow \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\vec{r}}} \right) &= m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \frac{e}{c} \left( \dot{\vec{r}}\cdot\vec{\nabla} \right) \vec{A} \\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \vec{r}} &= \frac{e}{c}\vec{\nabla} \left( \dot{\vec{r}}\cdot\vec{A}(\vec{r}) \right) \end{aligned}$$

mais

$$\vec{\nabla}(\vec{a}\cdot\vec{b}) = \vec{a} \times \text{rot}\vec{b} + (\vec{a}\cdot\vec{\nabla})\vec{b} + \vec{b} \times \text{rot}\vec{a} + (\vec{b}\cdot\vec{\nabla})\vec{a}$$

Par ailleurs, dans la formulation lagrangienne de la mécanique,  $\vec{r}$  et  $\dot{\vec{r}}$  sont des variables indépendantes. Les dérivées de  $\dot{\vec{r}}$  par rapport à  $\vec{r}$  sont donc nulles.

Ainsi,

$$\vec{\nabla} \left( \dot{\vec{r}}\cdot\vec{A}(\vec{r}) \right) = \dot{\vec{r}} \times \text{rot}\vec{A} + \left( \dot{\vec{r}}\cdot\vec{\nabla} \right) \vec{A}$$

L'équation du mouvement s'écrit donc :

$$m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \frac{e}{c} \left( \dot{\vec{r}}\cdot\vec{\nabla} \right) \vec{A} - \frac{e}{c}\dot{\vec{r}} \times \text{rot}\vec{A} - \frac{e}{c} \left( \dot{\vec{r}}\cdot\vec{\nabla} \right) \vec{A} = \vec{0}$$

$$\boxed{m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \frac{e}{c}\dot{\vec{r}} \times \vec{B}}$$

Pour passer à la formulation hamiltonienne, il faut faire une transformation de Legendre :

$$\vec{p} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\vec{r}}} = m\dot{\vec{r}} + \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r})$$

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \vec{p}\cdot\dot{\vec{r}} - \mathcal{L}(\vec{r}, \dot{\vec{r}})$$

Mais

$$\begin{aligned} \dot{\vec{r}} &= \frac{1}{m} \left( \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r}) \right) \\ \Rightarrow H &= \frac{-1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r}) \right)^2 - \frac{e}{cm} \left( \vec{p} - \vec{A}(\vec{r}) \right) \cdot \vec{A}(\vec{r}) + \vec{p}\cdot\frac{1}{m} \left( \vec{p} - \vec{A}(\vec{r}) \right) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right)^2$$

La quantification se fait alors simplement en remplaçant  $\vec{r}$  et  $\vec{p}$  par des opérateurs satisfaisant les règles de commutation habituelles.

Considérons désormais le mouvement d'un électron dans un potentiel  $V$  en présence d'un champ magnétique uniforme  $\vec{B}$ . L'hamiltonien s'écrit donc :

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( \hat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A}(\hat{\vec{r}}) \right)^2 + V(\hat{\vec{r}}) \quad (6.101)$$

On a, comme d'habitude, le choix entre plusieurs potentiels vecteur. Dans le cas présent, il est commode de choisir

$$\vec{A} = -\frac{1}{2} \vec{r} \wedge \vec{B} \quad (6.102)$$

On a bien  $\vec{\text{rot}} \vec{A} = \vec{B}$ , et de plus  $\text{div} \vec{A} = 0$ .

Démonstration :

1.

$$\vec{\text{rot}}(\vec{r} \wedge \vec{B}) = \vec{r} \text{div} \vec{B} - (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \vec{B} + (\vec{B} \cdot \vec{\nabla}) \vec{r} - \vec{B} \text{div}(\vec{r}) \quad (6.103)$$

Les deux premiers termes sont nuls puisque  $\vec{B}$  est uniforme.

$$(\vec{B} \cdot \vec{\nabla}) \vec{r} = \left( B_x \frac{\partial}{\partial x}, B_y \frac{\partial}{\partial y}, B_z \frac{\partial}{\partial z} \right) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \vec{B}$$

$$\text{div}(\vec{r}) = \frac{\partial}{\partial x} x + \frac{\partial}{\partial y} y + \frac{\partial}{\partial z} z = 3 \quad (6.104)$$

$$\Rightarrow \vec{\text{rot}}(\vec{r} \wedge \vec{B}) = -2\vec{B}$$

$$\Rightarrow \vec{\text{rot}} \vec{A} = \vec{B}$$

2.

$$\text{div}(\vec{r} \wedge \vec{B}) = \vec{B} \cdot \vec{\text{rot}}(\vec{r}) - \vec{r} \cdot \vec{\text{rot}} \vec{B} \quad (6.105)$$

Le deuxième terme est nul car  $\vec{B}$  est uniforme. De plus,  $\vec{\text{rot}}(\vec{r}) = \vec{0}$  car n'interviennent que des dérivées d'une composante par rapport aux autres. Ainsi,  $\text{div} \vec{A} = 0$ .

Or, si  $\text{div}\vec{A} = 0$ ,  $\hat{p}$  et  $\vec{A}$  commutent. En effet,

$$\begin{aligned} [\hat{p}, \vec{A}] &= [\hat{p}_x, A_x] + [\hat{p}_y, A_y] + [\hat{p}_z, A_z] \\ \text{Mais } [\hat{p}_x, A_x(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})] \varphi(x, y, z) &= \frac{\hbar}{i} \left[ \frac{\partial}{\partial x}(A_x \varphi) - A_x \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right] \\ &= \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial A_x}{\partial x} \varphi + A_x \frac{\partial \varphi}{\partial x} - A_x \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial A_x}{\partial x} \varphi \\ \text{Ainsi, } [\hat{p}, \vec{A}] \varphi &= \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \right) \varphi \\ &= \frac{\hbar}{i} \text{div}\vec{A} \varphi \end{aligned} \quad (6.106)$$

On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \hat{p} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 + V(\hat{r}) \\ \text{soit } \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{e}{2mc} (\hat{r} \wedge \vec{B}) \cdot \hat{p} + \frac{e^2}{8mc^2} (\hat{r} \wedge \vec{B})^2 + V \\ (\hat{r} \wedge \vec{B}) \cdot \hat{p} &= -(\vec{B} \wedge \hat{r}) \cdot \hat{p} = -\vec{B} \cdot (\hat{r} \wedge \hat{p}) = -\vec{B} \cdot \hat{L} \end{aligned} \quad (6.107)$$

d'où finalement

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e}{2mc} \vec{L} \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8mc^2} (\hat{r} \wedge \vec{B})^2 + V \quad (6.108)$$

Il apparaît donc un terme linéaire par rapport au champ magnétique. L'opérateur *moment magnétique orbital* est défini par

$$\hat{M} = \frac{e}{2mc} \hat{L} \quad (6.109)$$

Comme les valeurs propres possibles de  $\hat{L}_z$  sont des multiples entiers de  $\hbar$ , il est usuel d'introduire la quantité suivante

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (6.110)$$

appelée le *Magnéton de Bohr*. Ce qui entraîne

$$\boxed{\hat{M} = \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{L}} \quad (6.111)$$

Dans un état  $s$  ( $l = 0$ ), le moment magnétique est toujours nul, dans un état  $p$ , les valeurs propres possibles de  $\hat{M}_z$  sont  $-\mu_B, 0, \mu_B$ , et ainsi de suite.

Remarque : Il y a un autre terme qui dépend de  $\vec{B}$  dans l'hamiltonien. Il s'écrit

$$(\hat{r} \wedge \vec{B})^2 = \hat{r}^2 \vec{B}^2 \sin^2 \theta = \hat{r}^2 \vec{B}^2 - (\hat{r} \cdot \vec{B})^2 = B^2(\hat{x}^2 + \hat{y}^2) \quad \text{si } B \parallel z \quad (6.112)$$

Dans les atomes,  $\langle \hat{x}^2 + \hat{y}^2 \rangle \propto a_0^2$ , et ce terme est négligeable dans les champs magnétiques accessibles sauf si le premier terme est rigoureusement nul, comme pour un état  $s$ . Nous y reviendrons plus tard lorsque nous traiterons des propriétés des atomes. Dans les solides, où les fonctions d'onde sont étendues, ce terme n'est pas négligeable.

# Chapitre 7

## Spin

### 7.1 Introduction

Alors que la structure de base du spectre de l'atome d'hydrogène est en parfait accord avec la résolution de l'équation de Schrödinger de l'électron dans le potentiel coulombien du proton, un certain nombre de données expérimentales concernant la structure du spectre en présence d'un champ magnétique se sont avérées en désaccord sérieux avec ce modèle. Pour faire simple (voir l'article de Goudsmit pour la "vraie" genèse), un champ magnétique extérieur ne devrait pas avoir d'influence sur les états  $s$  de l'électron, et il devrait lever la dégénérescence des autres niveaux via le terme  $-\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \cdot \vec{B}$  de l'hamiltonien :

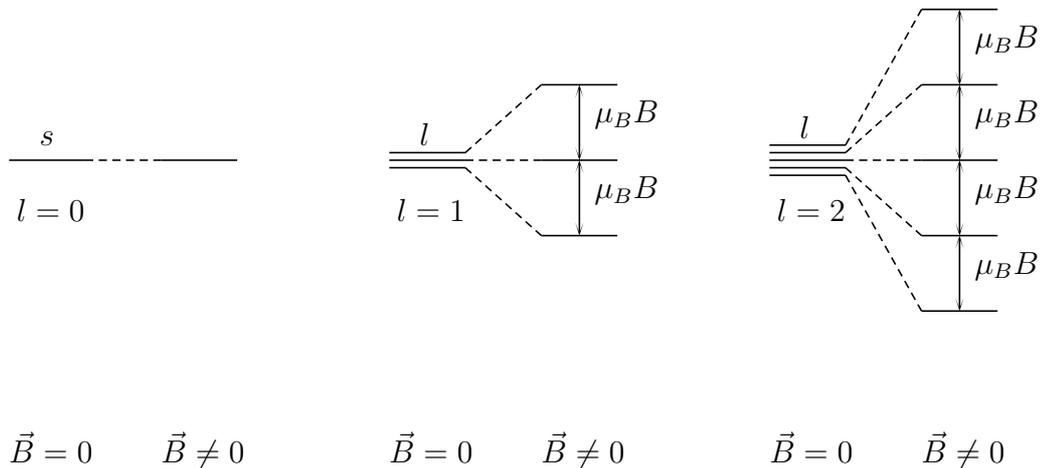


FIGURE 7.1 – Levée de dégénérescence attendue lorsqu'on applique un champ magnétique  $\vec{B}$ .

Or, les levées de dégénérescence ne correspondent pas à ce schéma (Figure 7.1). En particulier, le niveau  $1s$  de l'atome d'hydrogène se scinde en 2 en présence d'un

champ magnétique :

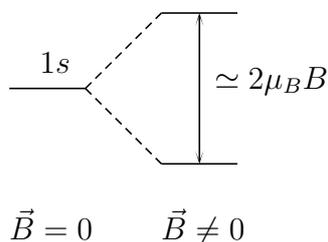


FIGURE 7.2 – Levée de dégénérescence observée du niveau 1s de l'atome d'hydrogène en présence d'un champ magnétique  $\vec{B}$ .

La levée de dégénérescence des niveaux  $l \neq 0$  donne lieu à des spectres beaucoup plus compliqués que les prédictions précédentes. En 1925, Uhlenbeck et Goudsmit ont émis l'hypothèse que l'électron possédait un *moment magnétique intrinsèque* donné par

$$\vec{\mu}_s = g\mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar} \quad (7.1)$$

où  $g$  est une constante à peu près égale à 2, et où  $\vec{S}$  est un opérateur de moment cinétique ayant un  $l = \frac{1}{2}$ . La valeur  $1/2$  a été choisie pour expliquer la séparation en 2 niveaux ( $m = -1/2$  et  $m = 1/2$ ), et le facteur  $g$  est là pour expliquer la valeur de l'écart entre les niveaux d'énergie ( $2\mu_B$  et non  $\mu_B$  si le moment magnétique était simplement donné par  $\vec{\mu} = \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar}$ ). Cette hypothèse a été notamment confirmée par l'expérience de Stern et Gerlach :

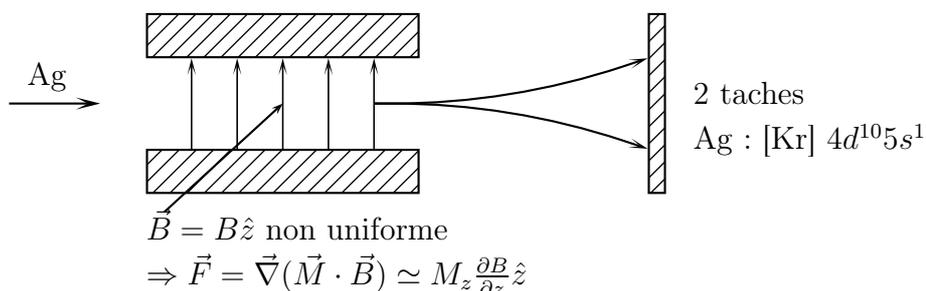


FIGURE 7.3 – Schéma simplifié de l'expérience de Stern-Gerlach

Le terme "spin" vient de l'idée que l'on s'est faite à l'époque de l'origine de ce moment magnétique. L'électron n'étant pas localisé, s'il tourne sur lui-même (tourner = "to spin" en anglais), la densité de charges en mouvement doit créer un

moment magnétique. En fait, ce moment magnétique n'a *pas d'analogie classique*. Il s'agit d'un degré de liberté supplémentaire que possèdent un grand nombre de particules.

La théorie relativiste de l'électron, qui consiste à remplacer l'équation de Schrödinger par sa généralisation relativiste due à Dirac et connue sous le nom *d'équation de Dirac*, démontre que ce degré de liberté interne a une origine naturelle dans le cadre de la théorie quantique relativiste, et conduit à la prédiction  $g = 2.002319305$ , vérifiée expérimentalement jusqu'à la huitième décimale!

## 7.2 Le Formalisme du Spin $\frac{1}{2}$

Un moment cinétique  $\frac{1}{2}$  est un cas particulier de moment cinétique, et tout ce qui a été vu à l'occasion du moment cinétique orbital reste valable. Les composantes<sup>1</sup> satisfont les règles de commutation

$$\begin{aligned} [S^i, S^j] &= i\hbar\epsilon^{ijk}S^k \\ [\vec{S}^2, S^i] &= 0 ; i, j, k = x, y, z \end{aligned} \quad (7.2)$$

L'espace de Hilbert associé est de dimension 2, et on peut choisir la base des états propres communs à  $S^z$  et  $\vec{S}^2$  :

$$\begin{aligned} S^z|m\rangle &= \hbar m|m\rangle \\ \vec{S}^2|m\rangle &= \hbar^2\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)|m\rangle = \hbar^2\frac{3}{4}|m\rangle \end{aligned} \quad (7.3)$$

où  $m = \frac{1}{2}$  ou  $m = -\frac{1}{2}$ . Suivant le contexte, différentes descriptions de cet espace de Hilbert sont couramment utilisées :

1. Comme l'espace est de dimension 2, on peut décrire chaque élément par un vecteur colonne à coefficients complexes :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} &= \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} &\Leftrightarrow \left|\frac{1}{2}\right\rangle \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \left|-\frac{1}{2}\right\rangle \end{aligned} \quad (7.4)$$

Cette description est très utile car elle permet d'exprimer les opérateurs  $S^x, S^y, S^z$  comme des matrices  $2 \times 2$ .

---

1. Dans ce chapitre, il est entendu que  $\hat{S} \equiv \vec{S}$  est un opérateur et on se permet de faire l'économie du symbole  $\hat{\phantom{x}}$ .

2. Il est traditionnel d'omettre  $l = \frac{1}{2}$  dans la notation  $|l, m\rangle$ .

2. Lorsqu'on s'intéresse à un ensemble de spins  $\frac{1}{2}$ , il est plus commode de garder la notation "bra" et "ket". Pour 1 spin  $\frac{1}{2}$ , la notation standard est alors

$$\begin{aligned} \left|\frac{1}{2}\right\rangle &\rightarrow |\uparrow\rangle \quad (\text{spin "up"}) \\ \left|-\frac{1}{2}\right\rangle &\rightarrow |\downarrow\rangle \quad (\text{spin "down"}) \end{aligned} \quad (7.5)$$

Les flèches rappellent l'orientation du moment magnétique.

3. Il est souvent utile, en particulier lorsqu'on discute les propriétés de plusieurs particules identiques, de traiter les degrés de liberté de l'espace  $(x, y, z)$  et de spin sur un pied d'égalité. L'espace de Hilbert du spin est alors décrit par les fonctions à valeur complexe d'une variable  $\sigma$  prenant les valeurs  $\pm\frac{1}{2}$  :

$$\chi : \left\{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\} \rightarrow \mathbb{C} \quad (7.6)$$

Les états de bases correspondent aux fonctions :

$$\begin{aligned} \left|\frac{1}{2}\right\rangle &\leftrightarrow \chi_{\frac{1}{2}} : \chi_{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{2}\right) = 1, \chi_{\frac{1}{2}}\left(-\frac{1}{2}\right) = 0 \\ \left|-\frac{1}{2}\right\rangle &\leftrightarrow \chi_{-\frac{1}{2}} : \chi_{-\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{2}\right) = 0, \chi_{-\frac{1}{2}}\left(-\frac{1}{2}\right) = 1 \end{aligned} \quad (7.7)$$

Ces relations se résument sous la forme

$$\chi_{\sigma}(\sigma') = \delta_{\sigma\sigma'} \quad (7.8)$$

Nous serons amenés à utiliser ces différentes descriptions. Commençons par la première, qui conduit à des considérations très intéressantes sur les rotations.

### 7.3 Les Matrices de Pauli

Commençons par établir la forme des opérateurs  $S^z, S^+, S^-, S^x$  et  $S^y$  dans la base définie par l'équation 7.4.

$$\left. \begin{aligned} S^z \left|\frac{1}{2}\right\rangle &= \frac{\hbar}{2} \left|\frac{1}{2}\right\rangle \\ S^z \left|-\frac{1}{2}\right\rangle &= -\frac{\hbar}{2} \left|-\frac{1}{2}\right\rangle \end{aligned} \right\} \Rightarrow S^z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (7.9)$$

$$\begin{aligned}
S^+|\frac{1}{2}\rangle &= 0 \\
S^+|-\frac{1}{2}\rangle &= \hbar\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - \left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{2}+1\right)}|\frac{1}{2}\rangle = \hbar|\frac{1}{2}\rangle \\
\Rightarrow S^+ &= \hbar\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{7.10}$$

$$\begin{aligned}
S^-|\frac{1}{2}\rangle &= \hbar\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}|\frac{1}{2}\rangle = \hbar|-\frac{1}{2}\rangle \\
S^-|-\frac{1}{2}\rangle &= 0 \\
\Rightarrow S^- &= \hbar\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

$$\begin{cases} S^+ = S^x + iS^y \\ S^- = S^x - iS^y \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} S^x = \frac{1}{2}(S^+ + S^-) \\ S^y = \frac{1}{2i}(S^+ - S^-) \end{cases} \tag{7.11}$$

$$\Rightarrow S^x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S^y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

On voit que  $S^x$ ,  $S^y$  et  $S^z$  s'expriment simplement à l'aide des *matrices de Pauli* :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{7.12}$$

puisque  $S^i = \frac{\hbar}{2}\sigma_i$  ( $i = x, y, z$ ).

Propriétés des matrices de Pauli :

Désignons par  $\sigma_0$  la matrice identité.

1.  $\sigma_i^2 = \sigma_0$
2.  $\text{Tr}(\sigma_i) = 0$
3.  $\det(\sigma_i) = -1$
4.  $[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\epsilon^{ijk}\sigma_k$
5.  $\sigma_i\sigma_j = -\sigma_j\sigma_i$  pour  $i \neq j$

Les matrices de Pauli anticommulent.

Démonstration :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (7.13)$$

6. (4) et (5)  $\Rightarrow \sigma_i \sigma_j = -\sigma_j \sigma_i = i\epsilon^{ijk} \sigma_k$  pour  $i \neq j$

7. Les propriétés (1) et (6) se résument en

$$\boxed{\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} \sigma_0 + i\epsilon^{ijk} \sigma_k} \quad (7.14)$$

8. En définissant  $\vec{\sigma} \equiv (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ , on en déduit aisément :

$$\begin{aligned} (\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) &= \sigma_0(\vec{a} \cdot \vec{b}) + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}) \\ \Rightarrow [\vec{\sigma} \cdot \vec{a}, \vec{\sigma} \cdot \vec{b}] &= 2i\vec{\sigma} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}) \end{aligned} \quad (7.15)$$

9.  $\{\sigma_0, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}$  constituent une base des matrices  $2 \times 2$ . C'est clair puisque les matrices

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} &= \frac{1}{2}(\sigma_0 + \sigma_z) & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} &= \frac{1}{2}(\sigma_0 - \sigma_z) \\ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} &= \frac{1}{2}(\sigma_x + i\sigma_y) & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} &= \frac{1}{2}(\sigma_x - i\sigma_y) \end{aligned} \quad (7.16)$$

constituent elles-mêmes une base évidente.

## 7.4 Matrices de Pauli et Rotations

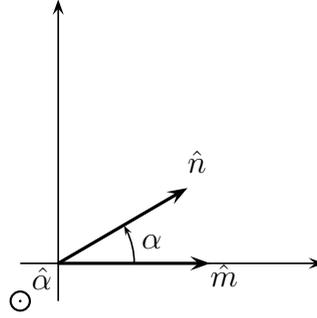
Les matrices de Pauli sont notamment très utiles pour décrire les rotations. Considérons en effet le problème suivant : soient  $\hat{n}$  et  $\hat{m}$  deux vecteurs unitaires reliés par une rotation  $R_{\vec{\alpha}}$  d'angle  $\alpha = \|\vec{\alpha}\|$  autour de la direction  $\hat{\alpha} = \frac{\vec{\alpha}}{\|\vec{\alpha}\|}$ , c'est-à-dire :

$$\hat{n} = R_{\vec{\alpha}}(\hat{m}) \quad (7.17)$$

Comment les états propres  $|\hat{n} \uparrow\rangle$  et  $|\hat{n} \downarrow\rangle$  de  $\vec{S} \cdot \hat{n}$  sont-ils reliés aux états propres  $|\hat{m} \uparrow\rangle$  et  $|\hat{m} \downarrow\rangle$  de  $\vec{S} \cdot \hat{m}$  ?

Proposition :

$$\vec{S} \cdot \hat{n} = e^{-i\vec{S} \cdot \vec{\alpha} / \hbar} (\vec{S} \cdot \hat{m}) e^{i\vec{S} \cdot \vec{\alpha} / \hbar} \quad (7.18)$$

FIGURE 7.4 – Rotation d'un angle  $\alpha$  autour de l'axe  $\vec{\alpha}$  ( $\vec{\alpha}$  pointe hors de la feuille).

Démonstration :

En consultant la figure, on voit aisément que :

$$\hat{n} = \cos \alpha \hat{m} + \sin \alpha \hat{\alpha} \wedge \hat{m} \quad (7.19)$$

De même, si l'on considère  $\hat{n}$  comme fonction de  $\alpha$ , on a :

$$\hat{n}(\alpha + d\alpha) = \cos(d\alpha) \hat{n}(\alpha) + \sin(d\alpha) \hat{\alpha} \wedge \hat{n}(\alpha) \quad (7.20)$$

Pour  $d\alpha$  infinitésimal, on a donc :

$$\begin{aligned} \hat{n}(\alpha + d\alpha) &= \hat{n}(\alpha) + d\alpha \hat{\alpha} \wedge \hat{n}(\alpha) + O(d\alpha^2) \\ \Rightarrow \vec{S} \cdot \hat{n}(\alpha + d\alpha) &= \vec{S} \cdot \hat{n}(\alpha) + d\alpha \vec{S} \cdot (\hat{\alpha} \wedge \hat{n}(\alpha)) + O(d\alpha^2) \end{aligned} \quad (7.21)$$

Mais la relation (7.15) implique

$$\begin{aligned} [\vec{S} \cdot \vec{a}, \vec{S} \cdot \vec{b}] &= i\hbar \vec{S} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}) \\ \Rightarrow \vec{S} \cdot \hat{n}(\alpha + d\alpha) &= \vec{S} \cdot \hat{n}(\alpha) - \frac{i}{\hbar} d\alpha [\vec{S} \cdot \hat{\alpha}, \vec{S} \cdot \hat{n}(\alpha)] + O(d\alpha^2) \end{aligned} \quad (7.22)$$

Si on considère  $\vec{S} \cdot \hat{n}$  comme fonction de  $\alpha$ , on a donc :

$$\frac{d}{d\alpha} (\vec{S} \cdot \hat{n}) = -\frac{i}{\hbar} [\vec{S} \cdot \hat{\alpha}, \vec{S} \cdot \hat{n}] \quad (7.23)$$

avec la condition initiale  $(\vec{S} \cdot \hat{n})(\alpha = 0) = \vec{S} \cdot \hat{m}$ .

Démontrons que  $\hat{A} \equiv e^{-i\vec{S}\cdot\vec{\alpha}/\hbar} (\vec{S} \cdot \hat{m}) e^{i\vec{S}\cdot\vec{\alpha}/\hbar}$  est solution (en se rappelant de la définition  $\hat{\alpha} = \frac{\vec{\alpha}}{\|\vec{\alpha}\|} \leftrightarrow \vec{\alpha} = \hat{\alpha} \times \|\alpha\| \equiv \hat{\alpha} \times \alpha$ ).

$$\begin{aligned} \hat{A}(\alpha = 0) &= \vec{S} \cdot \hat{m} \quad \text{trivial} \\ \frac{d\hat{A}}{d\alpha} &= -\frac{i\vec{S} \cdot \hat{\alpha}}{\hbar} \hat{A} + \hat{A} \frac{i\vec{S} \cdot \hat{\alpha}}{\hbar} = -\frac{i}{\hbar} [\vec{S} \cdot \hat{\alpha}, \hat{A}] \quad \text{CQFD} \end{aligned} \quad (7.24)$$

Revenons à la question que nous nous sommes posée au départ, à savoir le rapport entre les états propres de  $\vec{S} \cdot \hat{n}$  et ceux de  $\vec{S} \cdot \hat{m}$ . Considérons l'état  $e^{-i\vec{S} \cdot \vec{\alpha}/\hbar} |\hat{m} \uparrow\rangle$ .

$$\begin{aligned} \vec{S} \cdot \hat{n} e^{-i\vec{S} \cdot \vec{\alpha}/\hbar} |\hat{m} \uparrow\rangle &= e^{-i\vec{S} \cdot \vec{\alpha}/\hbar} (\vec{S} \cdot \hat{m}) e^{i\vec{S} \cdot \vec{\alpha}/\hbar} e^{-i\vec{S} \cdot \vec{\alpha}/\hbar} |\hat{m} \uparrow\rangle \\ &= e^{-i\vec{S} \cdot \vec{\alpha}/\hbar} \vec{S} \cdot \hat{m} |\hat{m} \uparrow\rangle \\ &= e^{-i\vec{S} \cdot \vec{\alpha}/\hbar} \frac{\hbar}{2} |\hat{m} \uparrow\rangle \end{aligned} \quad (7.25)$$

Ainsi,  $e^{-i\vec{S} \cdot \vec{\alpha}/\hbar} |\hat{m} \uparrow\rangle$  est vecteur propre de  $\vec{S} \cdot \hat{n}$ , de valeur propre  $\hbar/2$ . Par ailleurs,  $\langle \hat{m} \uparrow | e^{i\vec{S} \cdot \vec{\alpha}/\hbar} e^{-i\vec{S} \cdot \vec{\alpha}/\hbar} |\hat{m} \uparrow\rangle = \langle \hat{m} \uparrow | \hat{m} \uparrow\rangle = 1$ . Comme, par définition,  $|\hat{n} \uparrow\rangle$  est également un vecteur propre normalisé de  $\vec{S} \cdot \hat{n}$  de valeur propre  $\hbar/2$ , et comme cette valeur propre est non dégénérée, les deux kets doivent être égaux à un facteur de phase près :

$$\boxed{|\hat{n} \uparrow\rangle = e^{i\varphi} e^{-i\vec{S} \cdot \vec{\alpha}/\hbar} |\hat{m} \uparrow\rangle} \quad (7.26)$$

La phase  $\varphi$  dépend du choix de phase lors de la diagonalisation de  $\vec{S} \cdot \hat{n}$  et de  $\vec{S} \cdot \hat{m}$ . De même,  $|\hat{n} \downarrow\rangle = e^{i\varphi} e^{-i\vec{S} \cdot \vec{\alpha}/\hbar} |\hat{m} \downarrow\rangle$ .

#### Remarque :

La démonstration repose sur l'identité :

$$[\vec{S} \cdot \vec{a}, \vec{S} \cdot \vec{b}] = i\hbar \vec{S} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}) \quad (7.27)$$

Or, cette identité est vraie pour n'importe quel moment cinétique. En effet, à partir des relations de commutation

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

on trouve

$$\begin{aligned} &[\hat{L}_x a_x + \hat{L}_y a_y + \hat{L}_z a_z, \hat{L}_x b_x + \hat{L}_y b_y + \hat{L}_z b_z] \\ &= a_x b_y [\hat{L}_x, \hat{L}_y] + a_x b_z [\hat{L}_x, \hat{L}_z] \\ &+ a_y b_x [\hat{L}_y, \hat{L}_x] + a_y b_z [\hat{L}_y, \hat{L}_z] \\ &+ a_z b_x [\hat{L}_z, \hat{L}_x] + a_z b_y [\hat{L}_z, \hat{L}_y] \\ &= i\hbar \hat{L}_z (a_x b_y - a_y b_x) + i\hbar \hat{L}_x (a_y b_z - a_z b_y) + i\hbar \hat{L}_y (a_z b_x - a_x b_z) \\ &= i\hbar \hat{\vec{L}} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}). \end{aligned} \quad (7.28)$$

Ainsi, on a de façon tout à fait générale :

$$\hat{\vec{L}} \cdot \hat{n} = e^{-i\hat{\vec{L}} \cdot \vec{\alpha}/\hbar} (\hat{\vec{L}} \cdot \hat{m}) e^{i\hat{\vec{L}} \cdot \vec{\alpha}/\hbar} \quad (7.29)$$

et

$$|\hat{n} LM\rangle = e^{-i\hat{\vec{L}} \cdot \vec{\alpha}/\hbar} |\hat{m} LM\rangle. \quad (7.30)$$

Dans le cas du spin  $\frac{1}{2}$ , cet opérateur a une forme très simple. En effet, si on représente un ket par un vecteur colonne relatif à la quantification dans la direction  $\hat{z}$ , on peut écrire

$$e^{-i\vec{S}\cdot\vec{\alpha}/\hbar} = e^{-i\vec{\sigma}\cdot\vec{\alpha}/2} \quad (7.31)$$

où  $\vec{\sigma}$  est le vecteur défini précédemment dont les composantes sont les matrices de Pauli. Mais,

$$e^{-i\vec{\sigma}\cdot\vec{\alpha}/2} = \sum_{n=0}^{+\infty} \left( \frac{-i\vec{\sigma}\cdot\vec{\alpha}}{2} \right)^n \frac{1}{n!} = \sum_{n=0}^{+\infty} \left( \frac{-i\alpha\vec{\sigma}\cdot\hat{\alpha}}{2} \right)^n \frac{1}{n!} \quad (7.32)$$

et par (7.15)

$$(\vec{\sigma}\cdot\hat{\alpha})^2 = \sigma_0\hat{\alpha}\cdot\hat{\alpha} + i\vec{\sigma}\cdot(\hat{\alpha}\wedge\hat{\alpha}) = \sigma_0 \quad (7.33)$$

d'où

$$\begin{aligned} e^{-i\vec{\sigma}\cdot\vec{\alpha}/2} &= \sigma_0 \sum_{n=0,2,4,\dots} \left( \frac{-i\alpha}{2} \right)^n \frac{1}{n!} + \vec{\sigma}\cdot\hat{\alpha} \sum_{n=1,3,5,\dots} \left( \frac{-i\alpha}{2} \right)^n \frac{1}{n!} \\ &= \cos \frac{\alpha}{2} \sigma_0 - i\vec{\sigma}\cdot\hat{\alpha} \sin \frac{\alpha}{2} \end{aligned} \quad (7.34)$$

$$\Rightarrow \boxed{e^{-i\vec{\sigma}\cdot\vec{\alpha}/2} = \cos \frac{\alpha}{2} \sigma_0 - i \sin \frac{\alpha}{2} \vec{\sigma}\cdot\hat{\alpha}}$$

Exemple : Considérons une rotation d'angle  $-\frac{\pi}{2}$  autour de  $\hat{x}$  à partir de  $\hat{z}$ . Avec les notations précédentes,  $\vec{S}\cdot\hat{m} = S^z$  et  $\vec{S}\cdot\hat{n} = S^y$ . Soit  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  l'état propre de  $S^z$  de valeur propre  $\frac{\hbar}{2}$ . D'après la formule qui précède, il faut appliquer l'opérateur

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_0 + i\frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_x &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix} \\ \Rightarrow |\hat{n}\uparrow\rangle &\stackrel{\text{à}}{\underbrace{(7.26)}} \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (7.35)$$

Or,

$$\begin{aligned} \sigma_y \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \\ \Rightarrow S^y \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \right) &= \frac{\hbar}{2} \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \right) \quad \text{ça marche!} \end{aligned} \quad (7.36)$$

Remarques :

1. Si on fait une rotation de  $2\pi$ , l'opérateur associé vaut  $-\sigma_0$ . Autrement dit, on a transformé un état en son opposé ! Ceci est vrai pour les spins demi-entiers, mais pas pour les spins entiers. Cette propriété a été vérifiée par des expériences d'interférence sur des neutrons, qui, comme les électrons, possèdent un spin  $\frac{1}{2}$ . Il faut faire une rotation de  $4\pi$  pour se retrouver dans le même état avec le même signe (S.A. Werner et al., Physical Review Letters **35**, 1053, (1975)).

C'est un exemple d'une propriété générale des rotations : ce n'est qu'après une rotation de  $4\pi$  qu'un objet *en relation* avec son environnement se retrouve dans son état initial (argument dû à Dirac, voir le livre de Jean-Marc Lévy-Leblond et Françoise Balibar : *Quantique*).

2. Si on applique la même rotation à l'état  $|\hat{m} \downarrow\rangle$ , on obtient bien sûr  $|\hat{n} \downarrow\rangle$ . En effet,  $|\hat{m} \downarrow\rangle = |-\hat{m} \uparrow\rangle \rightarrow |-\hat{n} \uparrow\rangle = |\hat{n} \downarrow\rangle$ . Si un état est décrit par le vecteur  $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$  relatif à la quantification dans la direction  $\hat{m}$ , l'opérateur rotation  $e^{-i\vec{\sigma}\cdot\vec{\alpha}/2}$  le transforme en l'état  $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$  relatif à la quantification dans la direction  $\hat{n}$ .

3. Une question voisine mais différente est de savoir comment exprimer un vecteur  $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$  relatif à la quantification dans la direction  $\hat{z}$  dans la base relative à la quantification dans la direction  $\hat{n}$ , sachant que  $\hat{n} = R_{\vec{\alpha}}(\hat{z})$ .

L'état  $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$  correspond à  $|\psi\rangle = a|\hat{z} \uparrow\rangle + b|\hat{z} \downarrow\rangle$ . Les coordonnées  $\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix}$  du vecteur dans la base  $|\hat{n}\sigma\rangle$  s'écrivent :

$$\begin{cases} a' &= \langle \hat{n} \uparrow | \psi \rangle \\ b' &= \langle \hat{n} \downarrow | \psi \rangle \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \text{Or, } |\hat{n} \uparrow\rangle &= e^{-i\vec{S}\cdot\vec{\alpha}/\hbar} |\hat{z} \uparrow\rangle = e^{-i\vec{\sigma}\cdot\vec{\alpha}/2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \langle \hat{n} \uparrow | &= \langle \hat{z} \uparrow | e^{i\vec{S}\cdot\vec{\alpha}/\hbar} = (1 \ 0) e^{i\vec{\sigma}\cdot\vec{\alpha}/2} \\ \Rightarrow \begin{cases} a' &= (1 \ 0) e^{i\vec{\sigma}\cdot\vec{\alpha}/2} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \\ b' &= (0 \ 1) e^{i\vec{\sigma}\cdot\vec{\alpha}/2} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \end{cases} \end{aligned} \tag{7.37}$$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} = e^{i\vec{\sigma}\cdot\vec{\alpha}/2} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}}$$

## 7.5 L'électron non relativiste

Un électron non relativiste peut donc être décrit par 4 degrés de liberté : 3 pour la position dans l'espace et un, discret, pour le spin. Ayant choisi une direction pour quantifier le spin, on peut donc le décrire par une fonction d'onde.

$$\psi(x, y, z; \sigma) \in \mathbb{C}; \quad x, y, z \in \mathbb{R}; \quad \sigma \in \left\{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\} \quad (7.38)$$

La probabilité de trouver l'électron au point  $x, y, z$  avec la projection  $\sigma$  suivant  $z$  pour le spin est donnée par  $|\psi(x, y, z; \sigma)|^2$ . Celle de trouver l'électron au point  $x, y, z$  avec un spin quelconque est  $\sum_{\sigma} |\psi(x, y, z; \sigma)|^2$  et celle de le trouver n'importe où mais avec un spin déterminé vaut  $\int d^3\vec{r} |\psi(x, y, z; \sigma)|^2$ .

Enfin, comme la probabilité de le trouver avec n'importe quel spin n'importe où vaut 1, on doit imposer la normalisation :

$$\int d^3\vec{r} \sum_{\sigma} |\psi(x, y, z; \sigma)|^2 = 1 \quad (7.39)$$

Question : Supposons qu'un électron soit décrit par une fonction d'onde où la variable spin est relative à la direction  $\hat{z}$  :

$$\psi(x, y, z; \hat{z}\sigma) \quad (7.40)$$

Comment s'écrit la fonction d'onde si l'on choisit une direction  $\hat{n}$  pour quantifier le spin ?

Réponse : la fonction d'onde  $\psi(x, y, z; \hat{z}\sigma)$  correspond au ket

$$|\psi\rangle = \sum_{\sigma'} \int d^3\vec{r}' \psi(x', y', z'; \hat{z}\sigma') |\vec{r}'\rangle \otimes |\hat{z}\sigma'\rangle \quad (7.41)$$

Par définition, la fonction d'onde  $\psi(x, y, z; \hat{n}\sigma)$  est donnée par :

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z; \hat{n}\sigma) &= (\langle \vec{r}' | \otimes \langle \hat{n}\sigma |) |\psi\rangle \\ &= \sum_{\sigma'} \int d^3\vec{r}' \psi(x', y', z'; \hat{z}\sigma') \langle \vec{r}' | \vec{r}' \rangle \langle \hat{n}\sigma | \hat{z}\sigma' \rangle \end{aligned} \quad (7.42)$$

$$= \sum_{\sigma'} \int d^3\vec{r}' \psi(x', y', z'; \hat{z}\sigma') \delta(\vec{r}' - \vec{r}) \langle \hat{n}\sigma | \hat{z}\sigma' \rangle \quad (7.43)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\sigma'} \psi(x, y, z; \hat{z}\sigma') \langle \hat{n}\sigma | \hat{z}\sigma' \rangle \\ &= \langle \hat{n}\sigma | (\psi(x, y, z; \hat{z}\uparrow) |\hat{z}\uparrow\rangle + \psi(x, y, z; \hat{z}\downarrow) |\hat{z}\downarrow\rangle) \end{aligned} \quad (7.44)$$

Autrement dit,  $\psi(x, y, z; \hat{n} \uparrow)$  et  $\psi(x, y, z; \hat{n} \downarrow)$  sont les composantes dans la base  $\{|\hat{n} \uparrow\rangle, |\hat{n} \downarrow\rangle\}$  du ket  $\psi(x, y, z; \hat{z} \uparrow)|\hat{z} \uparrow\rangle + \psi(x, y, z; \hat{z} \downarrow)|\hat{z} \downarrow\rangle$ . Or, d'après le calcul sur les rotations, ces composantes sont données par :

$$\begin{pmatrix} \psi(x, y, z; \hat{n} \uparrow) \\ \psi(x, y, z; \hat{n} \downarrow) \end{pmatrix} = e^{i\vec{\sigma}\cdot\vec{\alpha}/2} \begin{pmatrix} \psi(x, y, z; \hat{m} \uparrow) \\ \psi(x, y, z; \hat{m} \downarrow) \end{pmatrix} \quad (7.45)$$

Cette propriété amène à préférer dans certains cas représenter la fonction d'onde d'un électron par un vecteur colonne

$$\begin{pmatrix} \psi(x, y, z; \hat{z} \uparrow) \\ \psi(x, y, z; \hat{z} \downarrow) \end{pmatrix} \quad (7.46)$$

appelé *spineur*

Application : supposons qu'un électron soit dans un état  $\psi(x, y, z; \hat{z}\sigma)$ . Quelle est la probabilité de le trouver au point  $x, y, z$  avec une projection  $\frac{\hbar}{2}$  dans la direction  $\hat{n}$  ?

Réponse : si  $\vec{\alpha}$  désigne la rotation pour passer de  $\hat{z}$  à  $\hat{n}$ , elle est donnée par  $|\psi(x, y, z; \hat{n} \uparrow)|^2$ , qui s'obtient à partir de  $\psi(x, y, z; \hat{z}\sigma)$  à l'aide de l'équation précédente.

### 7.5.1 Moment cinétique orbital et spin

Comme le spin et les coordonnées sont des degrés de liberté, ils correspondent à des observables qui commutent,

$$[\vec{S}, \vec{r}] = [\vec{S}, \vec{p}] = [\vec{S}, \vec{L}] = 0 \quad (7.47)$$

Chacun des opérateurs agit sur les degrés de liberté correspondants. Pour déterminer l'effet d'un opérateur faisant intervenir à la fois le spin et des degrés de liberté spatiaux, il suffit de décomposer l'état dans l'espace de Hilbert produit tensoriel et d'appliquer les opérateurs sur les composantes respectives :

$$(\hat{A}_{spin} \otimes \hat{A}_{orb})|\psi\rangle = \sum_{\sigma} \int d^3\vec{r} \psi(x, y, z; \sigma) \hat{A}_{orb}|\vec{r}\rangle \otimes \hat{A}_{spin}|\sigma\rangle \quad (7.48)$$

Par exemple, l'opérateur rotation est donné par

$$e^{-i\vec{S}\cdot\vec{\alpha}/\hbar} \otimes e^{-i\vec{L}\cdot\vec{\alpha}/\hbar} \quad (7.49)$$

que l'on peut écrire, puisque  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  commutent, sous la forme  $e^{-i\vec{J}\cdot\vec{\alpha}/\hbar}$ , où  $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$ . Nous verrons au chapitre suivant que l'opérateur  $\vec{J}$  est lui-même un moment cinétique appelé *moment cinétique total*.

La théorie relativiste de l'électron prédit que les moments cinétiques orbital et de spin sont couplés. Dans le cas d'un potentiel central, le couplage s'écrit :

$$\left(\frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr}\right) \vec{S} \cdot \vec{L} \quad (7.50)$$

C'est le *couplage spin-orbite*. Comment diagonaliser l'opérateur  $\vec{L} \cdot \vec{S}$ ? C'est l'objet du chapitre suivant.

Remarque : ce couplage vient du fait qu'en relativité, une particule se déplaçant dans un champ électrique  $\vec{E}$  à la vitesse  $\vec{v}$  sent un champ magnétique  $\frac{\vec{v} \wedge \vec{E}}{c}$ . Ce champ se couple au spin, ce qui rajoute à l'Hamiltonien un terme

$$\rightarrow \frac{g|e|\hbar}{2mc} \vec{S} \cdot \vec{v} \wedge \frac{\vec{E}}{c} \simeq \frac{|e|\hbar}{mc} \vec{S} \cdot \vec{v} \wedge \frac{\vec{E}}{c} \quad (7.51)$$

Mais  $|e|\hbar \vec{E} = \vec{\nabla} V = \vec{r} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$

$$\rightarrow H_{s.o} = \frac{|e|\hbar}{mc} \vec{S} \cdot \vec{v} \wedge \vec{r} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \frac{1}{ec} = \left(\frac{1}{m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr}\right) \vec{S} \cdot \vec{L} \quad (7.52)$$

En fait, il y a une autre contribution au champ magnétique égale à  $-\frac{1}{2} \frac{\vec{v} \wedge \vec{E}}{c}$  du fait d'un autre effet relativiste.



# Chapitre 8

## Addition des moments cinétiques

### 8.1 Introduction

On est très souvent confronté à des situations où un système possède plusieurs moments cinétiques. Il peut s'agir du moment cinétique orbital et du spin de l'électron, il peut s'agir des spins du proton et du neutron dans un deutéron, il peut s'agir des spins de plusieurs électrons situés sur des sites différents d'un cristal, etc.

En principe, on pourrait simplement travailler dans l'espace de Hilbert produit tensoriel des espaces de Hilbert des différents moments cinétiques :

$$|j_1 j_2 \dots m_1 m_2 \dots\rangle = |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle \otimes \dots$$
$$\text{avec } \begin{cases} \vec{J}_i^2 |j_i m_i\rangle = \hbar^2 j_i(j_i + 1) |j_i m_i\rangle \\ J_i^z |j_i m_i\rangle = \hbar m_i |j_i m_i\rangle \end{cases} \quad (8.1)$$

Cependant, *la somme de plusieurs moments cinétiques satisfait les règles de commutation des moments cinétiques*. En effet, comme les opérateurs relatifs à des moments cinétiques différents commutent entre eux, on a :

$$\begin{aligned} [J_1^x + J_2^x + \dots, J_1^y + J_2^y + \dots] &= [J_1^x, J_1^y] + [J_2^x, J_2^y] + \dots \\ &= i\hbar J_1^z + i\hbar J_2^z + \dots \end{aligned} \quad (8.2)$$

Si on définit  $\vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{J}_i$ , on a donc :

$$[J^x, J^y] = i\hbar J^z \quad (8.3)$$

On en déduit (voir moment cinétique orbital) que  $[J^z, \vec{J}^2] = 0$ .

D'après l'étude générale des moments cinétiques, les valeurs propres possibles de ces opérateurs sont de la forme  $\hbar^2 j(j+1)$  pour  $\vec{J}^2$  et  $\hbar m$  ( $m = -j, -j+1, \dots, j$ ) pour  $J^z$ .

Or, il arrive souvent que les opérateurs individuels ne commutent pas avec l'hamiltonien, mais que leur somme commute. C'est par exemple le cas si le système est globalement invariant par rotation, mais qu'il contient des termes du type  $\vec{J}_i \cdot \vec{J}_k$ . En effet,  $\vec{J}_i \cdot \vec{J}_k = J_i^x J_k^x + J_i^y J_k^y + J_i^z J_k^z$  ne commute pas avec  $J_i^\alpha$ . Par contre,  $\vec{J}_i \cdot \vec{J}_k$  commute avec  $J_i^\alpha + J_k^\alpha$ . Considérons par exemple  $J_i^z + J_k^z$ .

$$\begin{aligned} [J_i^z, \vec{J}_i \cdot \vec{J}_k] &= [J_i^z, J_i^x] J_k^x + [J_i^z, J_i^y] J_k^y \\ &= i\hbar J_i^y J_k^x - i\hbar J_i^x J_k^y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [J_k^z, \vec{J}_i \cdot \vec{J}_k] &= J_i^x [J_k^z, J_k^x] + J_i^y [J_k^z, J_k^y] \\ &= i\hbar J_i^x J_k^y - i\hbar J_i^y J_k^x \end{aligned}$$

$$\Rightarrow [J_i^z + J_k^z, \vec{J}_i \cdot \vec{J}_k] = 0 \quad (8.4)$$

$$\Rightarrow [J_i^\alpha + J_k^\alpha, \vec{J}_i \cdot \vec{J}_k] = 0 \quad (8.5)$$

$$\Rightarrow \left[ \sum_l J_l^\alpha, \vec{J}_i \cdot \vec{J}_k \right] = 0 \quad (8.6)$$

Ainsi, le moment cinétique total commute avec le produit scalaire de deux moments cinétiques. Il est donc très utile en général de savoir construire des états propres de  $J^z$  et  $\vec{J}^2$ .

Dans le cas de 2 moments cinétiques, cette construction peut se faire de manière explicite. Comme il s'agit d'un cas particulier très important (moment cinétique total  $\vec{L} + \vec{S}$  d'un électron autour d'un noyau, spin total de deux électrons...), nous le traitons dans le paragraphe suivant.

## 8.2 Addition de deux moments cinétiques

Considérons deux moments cinétiques  $\vec{J}_1, \vec{J}_2$ , on peut considérer comme base de l'espace de Hilbert les états

$$|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle \quad (8.7)$$

D'après ce qui précède, il doit être possible de construire des combinaisons linéaires qui soient états propres de  $\vec{J}^2$  et  $J^z$  de valeurs propres  $\hbar^2 j(j+1)$  et  $\hbar m$  ( $m = -j, -j+1, \dots, j$ ). Comme  $J^z = J_1^z + J_2^z$ , la plus grande valeur de  $m$  possible est  $j_1 + j_2$ , et la plus petite  $-j_1 - j_2$ . Par ailleurs, si un état est vecteur propre de  $\vec{J}^2$  de valeur propre  $j$ , il appartient à un ensemble de  $2j+1$  états reliés entre eux par  $J^+$  et  $J^-$  et qu'on peut repérer par  $m = -j, -j+1, \dots, j$ . Un tel ensemble d'états a un et un seul représentant ayant une valeur donnée de  $m$  comprise entre  $-j$  et  $j$ . Si

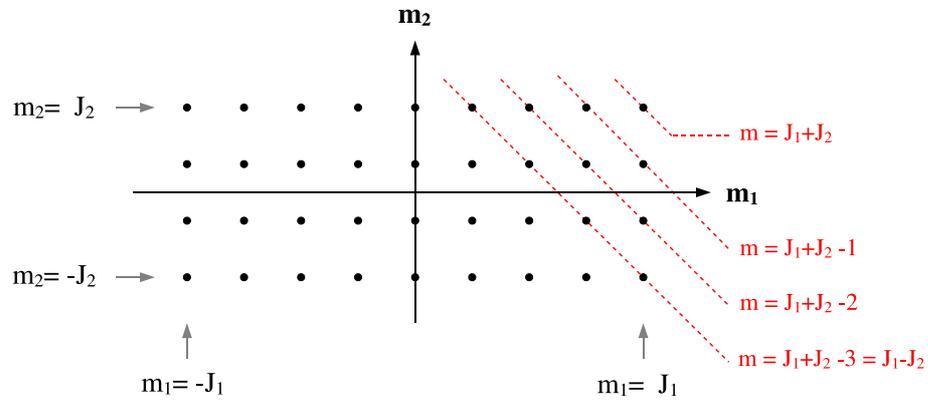
on désigne par  $N(j)$  le nombre d'ensembles d'états différents ayant un  $j$  donné, et par  $n(m)$  le nombre d'états différents ayant un  $m$  donné, on a donc, pour  $m \geq 0$  :

$$n(m) = \sum_{j=m}^{j_1+j_2} N(j) = N(m) + N(m+1) + \dots + N(j_1+j_2) \quad (8.8)$$

dont on déduit aisément :

$$N(m) = n(m) - n(m+1) \quad (8.9)$$

Or  $n(m)$  est simplement égal au nombre de façons de choisir  $m_1$  et  $m_2$  tels que  $m_1 + m_2 = m$ . Supposons  $j_1 \geq j_2$ . Il est commode de tracer le diagramme suivant :



On voit donc que

$$\left\{ \begin{array}{l} n(j_1 + j_2) = 1 \\ n(j_1 + j_2 - 1) = 2 \\ \dots \\ n(j_1 - j_2) = j_1 + j_2 - (j_1 - j_2) + 1 = 2j_2 + 1 \\ n(j_1 - j_2 - 1) = 2j_2 + 1 \\ \dots \\ n(0 \text{ ou } \frac{1}{2}) = 2j_2 + 1 \end{array} \right. \quad (8.10)$$

Or,  $N(m) = n(m) - n(m+1)$ , donc

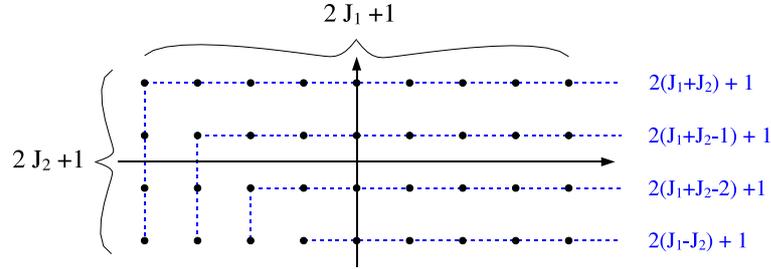
$$\left\{ \begin{array}{l} N(j_1 + j_2 - 1) = 1 \\ N(j_1 + j_2 - 2) = 1 \\ \dots \\ N(j_1 - j_2) = 1 \\ N(j_1 - j_2 - 1) = 0 \\ \dots \end{array} \right. \quad (8.11)$$

Par ailleurs, il est clair que  $N(j_1 + j_2) = 1$ . En effet, il y a un et un seul état tel que  $J^z = j_1 + j_2$ , à savoir l'état  $|j_1 j_2 j_1 j_2 \rangle$ . Autrement dit, il existe un et un seul ensemble d'états de  $j$  donné pour  $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$ , et il n'y en a aucun pour  $j \leq |j_1 - j_2|$ .

Vérification : comparons les tailles des espaces de Hilbert. L'espace produit tensoriel a  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$  états. L'espace ayant 1 ensemble d'états de  $j$  donné pour  $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$  a  $(2(j_1 + j_2) + 1) + (2(j_1 + j_2) - 1) + \dots + (2(j_1 - j_2) + 1)$  états a bien :

$$(2(j_1 + j_2) + 1) + (2(j_1 + j_2) - 1) + \dots + (2(j_1 - j_2) + 1) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \quad (8.12)$$

(voir la démonstration graphique ci-dessous).



Conclusions :

Dans l'espace de dimension  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$  engendré par les vecteurs  $|j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$  les valeurs possibles de  $j$  sont :

$$|j_1 - j_2|, |j_1 - j_2 + 1|, \dots, j_1 + j_2 \quad (8.13)$$

A chaque valeur de  $j$  correspond un et un seul ensemble d'états  $|jm \rangle$  :

$$j_1 \otimes j_2 = |j_1 - j_2| \oplus (|j_1 - j_2| + 1) \oplus \dots \oplus (j_1 + j_2) \quad (8.14)$$

Cette propriété est l'analogie quantique du fait que si on fait la somme de deux vecteurs  $\vec{j}_1$  et  $\vec{j}_2$ , le vecteur le plus long qu'on peut obtenir aura pour longueur  $j_1 + j_2$  (ce sera le cas si  $\vec{j}_1$  et  $\vec{j}_2$  sont parallèles et de même sens), et le vecteur le plus court qu'on peut obtenir aura pour longueur  $|j_1 - j_2|$  (ce sera le cas si  $\vec{j}_1$  et  $\vec{j}_2$  sont parallèles et de sens opposés).

### 8.2.1 Coefficients de Clebsch-Gordan

Désignons ces états par  $|j_1 j_2 j m \rangle$ . Nous disposons désormais de deux bases de l'espace de Hilbert. Le problème est de les relier entre elles :

$$|j_1 j_2 j m \rangle = \sum_{m_1, m_2, (m_1 + m_2 = m)} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle \quad (8.15)$$

Les coefficients  $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle$  s'appellent les coefficients de Clebsch-Gordan.

Relation d'orthogonalité : Comme  $\langle j_1 j_2 j' m' | j_1 j_2 j m \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'}$ , on a :

$$\sum_{m_1, m_2} \langle j_1 j_2 j' m' | j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (8.16)$$

Pour  $j' = j$  et  $m' = m$ , il vient :

$$\sum_{m_1, m_2, (m_1+m_2=m)} |\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle|^2 = 1 \quad (8.17)$$

Cette relation sera utile pour fixer la normalisation.

Pour construire les coefficients de Clebsch-Gordon, le plus simple est de faire le calcul de proche en proche en utilisant des règles de récursion très simples. L'idée de base est d'écrire :

$$J^+ = J_1^+ + J_2^+ \quad , \quad J^- = J_1^- + J_2^-$$

Mais

$$J^+ |j_1 j_2 j m - 1\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j_1 j_2 j m\rangle$$

et

$$\begin{aligned} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J_1^+ &= (J_1^- |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle)^\dagger \\ &= (\hbar \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)} |j_1 j_2 m_1 - 1 m_2\rangle)^\dagger \\ &= \hbar \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)} \langle j_1 j_2 m_1 - 1 m_2 | \end{aligned}$$

avec une relation similaire pour  $J_2^+$ . L'identité

$$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J^+ |j_1 j_2 j m - 1\rangle = \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J_1^+ + J_2^+ |j_1 j_2 j m - 1\rangle$$

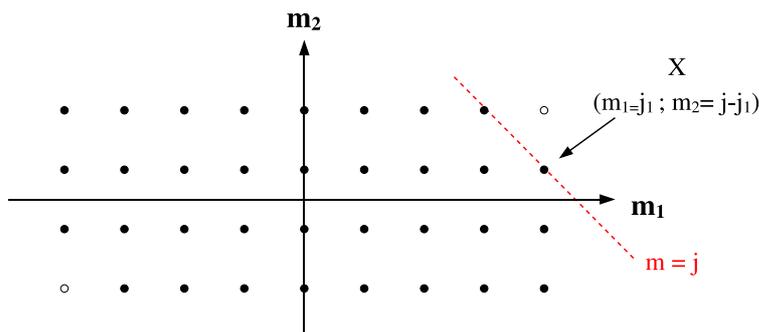
conduit à :

$$\begin{aligned} &\sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle \\ &= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)} \langle j_1 j_2 m_1 - 1, m_2 | j_1 j_2 j, m - 1 \rangle \\ &\quad + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2-1)} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 - 1 | j_1 j_2 j, m - 1 \rangle \end{aligned} \quad (8.18)$$

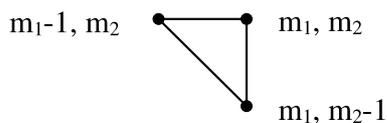
Le même raisonnement avec  $J^-$  conduit à :

$$\begin{aligned} &\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j, m \rangle \\ &= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1+1)} \langle j_1 j_2 m_1 + 1, m_2 | j_1 j_2 j, m + 1 \rangle \\ &\quad + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2+1)} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 + 1 | j_1 j_2 j, m + 1 \rangle \end{aligned} \quad (8.19)$$

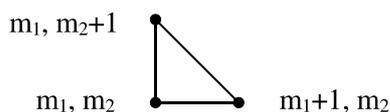
Considérons  $j_1, j_2$  et  $j$  donnés. Les valeurs possibles de  $m$ , c'est-à-dire les valeurs de  $m$  conduisant à un coefficient de Clebsch-Gordan non nul, sont simples à représenter sur un graphique. Dans ce graphique, chaque point noir représente un coefficient  $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle$  non nul :



Considérons un triangle,



D'après la première relation de récursion, si on connaît deux coefficients, on connaît le 3<sup>ème</sup>. De même, considérons le triangle



D'après la deuxième relation de récursion, il suffit de connaître deux des coefficients pour connaître le 3<sup>ème</sup>. Comme tous les coefficients à l'extérieur des valeurs possibles s'annulent, tous les coefficients peuvent se déduire d'un coefficient du bord, par exemple au point X. Si on choisit le premier coefficient réel, ils le seront tous. Finalement, le premier coefficient est fixé en imposant la relation

$$\sum_{m_1, m_2, (m_1+m_2=j)} |\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j j \rangle|^2 = 1 \tag{8.20}$$

En pratique, ces calculs sont rapidement inextricables, et ces coefficients sont tabulés pour toutes les valeurs physiquement pertinentes du spin. Dans certains cas, un calcul plus simple que la méthode précédente est néanmoins possible. Par exemple, si  $j = j_1 + j_2$ , l'état  $|j_1 j_2 j m = j\rangle$  est simplement le produit tensoriel des états  $|j_1 m_1 = j_1\rangle$  et  $|j_2 m_2 = j_2\rangle$ , et l'application successive de  $J^-$  et de  $J_1^- + J_2^-$  sur ces états conduit directement aux coefficients de Clebsch-Gordan (voir exercices).

### 8.3 Application : l'électron dans un atome

L'hamiltonien décrivant un électron autour d'un noyau s'écrit :

$$H = H_0 + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (8.21)$$

où  $H_0$  est la partie de l'hamiltonien qui ne dépend pas du spin. Comme  $L^+$ ,  $L^-$ ,  $L^z$  commutent avec  $H_0$ ,  $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$  commute avec  $H_0$ . On peut donc les diagonaliser dans une base commune. Par ailleurs,  $\vec{L}^2$  commute avec  $H_0$  et  $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ . On peut donc classer les états d'après les valeurs de  $\vec{L}^2$ . Par contre,  $L^z$  ne commute pas avec  $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ . On est donc amené à chercher les états propres à l'intérieur d'un sous-espace de  $l$  donné, mais en couplant différentes valeurs de  $m$  (bien entendu la partie radiale est complètement découplée). Comme  $H_0$  est proportionnel à l'identité dans un sous-espace de  $l$  donné, il suffit de diagonaliser l'opérateur  $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ . Mais

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}[(\vec{L} + \vec{S})^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2] = \frac{1}{2}(\vec{L} + \vec{S})^2 - \frac{l(l+1)}{2}\hbar^2 - \frac{3}{8}\hbar^2 \quad (8.22)$$

On est donc amené à chercher les états propres et les valeurs propres de  $(\vec{L} + \vec{S})^2$ . D'après le paragraphe précédent, elles sont de la forme  $\hbar^2 j(j+1)$  avec  $j = |l - \frac{1}{2}|, \dots, l + \frac{1}{2}$ . Pour  $l = 0$ , il y a une seule possibilité :  $j = \frac{1}{2}$ . Par contre, dès que  $l > 0$ , il y a deux possibilités :  $j = l \pm \frac{1}{2}$ . Les valeurs propres de  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  sont alors données par :

$$\vec{L} \cdot \vec{S} |l, s, j, m\rangle = \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}) |l, s, j, m\rangle$$

$\boxed{j = l + 1/2}$  :

$$\begin{aligned} (l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2}) - l(l+1) - \frac{3}{4} &= l \\ \Rightarrow \vec{L} \cdot \vec{S} |l, s, l + \frac{1}{2}, m\rangle &= \hbar^2 \frac{l}{2} |l, s, l + \frac{1}{2}, m\rangle \end{aligned} \quad (8.23)$$

$\boxed{j = l - 1/2}$  ( $l > 0$ )

$$\begin{aligned} (l - 1/2)(l + 1/2) - l(l+1) - \frac{3}{4} &= -l - 1 \\ \Rightarrow \vec{L} \cdot \vec{S} |l, s, l - \frac{1}{2}, m\rangle &= \hbar^2 \frac{-l-1}{2} |l, s, l - \frac{1}{2}, m\rangle \end{aligned} \quad (8.24)$$

Vecteurs propres : On les trouve en utilisant les coefficients de Clebsch-Gordan.

Cas  $l = 0$ ,  $j = 1/2$  :

$$\langle l, s, m_1 m_2 | l, s, j, m \rangle = \delta_{m_2, m} \quad \text{puisque} \quad m_1 = 0 \quad (l = 0)$$

Cas  $l \neq 0$  : Considérons le cas  $j = 1 + 1/2$ . Comme il n'y a qu'un état avec  $l + 1/2 = m$ , on doit avoir :

$$\langle l, s, l, \frac{1}{2} | l, s, l + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2} \rangle = 1$$

De même,

$$\langle l, s, -l, -\frac{1}{2} | l, s, l + \frac{1}{2}, -l - \frac{1}{2} \rangle = 1$$

Pour  $-l - \frac{1}{2} < m < l + \frac{1}{2}$ , il suffit d'utiliser les relations de récurrence une seule fois pour relier les coefficients entre eux. En effet, la deuxième relation appliquée à  $m_2 = \frac{1}{2}$  relie directement  $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j, m - 1 \rangle$  à  $\langle j_1 j_2 m_1 + 1, m_2 | j_1 j_2 j, m \rangle$  puisque  $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 + 1 | j_1 j_2 j, m \rangle = 0$ . De même, la première relation appliquée à  $m_2 = -\frac{1}{2}$  relie directement  $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j, m \rangle$  à  $\langle j_1 j_2 m_1 - 1, m_2 | j_1 j_2 j, m \rangle$ .

Or, si  $j_1 = l$ ,  $j = l + \frac{1}{2}$  et  $m = m_1 + \frac{3}{2}$ , on a

$$j(j+1) - m(m-1) = l^2 + 2l + \frac{3}{4} - m^2 - m = (l+m+\frac{1}{2})(l-m+\frac{3}{2})$$

et

$$j_1(j_1+1) - m_1(m_1+1) = l^2 + l - m^2 - \frac{3}{4} + 2m = (l-m+\frac{3}{2})(l+m-\frac{1}{2})$$

Ainsi la deuxième relation conduit à :

$$\langle l, s, m - \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} | l, s, l + \frac{1}{2}, m - 1 \rangle = \sqrt{\frac{l+m-1/2}{l+m+1/2}} \langle l, s, m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l, s, l + \frac{1}{2}, m \rangle$$

ou encore

$$\langle l, s, m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l, s, l + \frac{1}{2}, m \rangle = \sqrt{\frac{l+m+1/2}{l+m+3/2}} \langle l, s, m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l, s, l + \frac{1}{2}, m + 1 \rangle$$

Cette relation peut être réutilisée jusqu'à ce que le dénominateur soit égal à  $l + (l + \frac{1}{2}) + \frac{1}{2}$ .

$$\begin{aligned} & \langle l, s, m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l, s, l + \frac{1}{2}, m \rangle \\ &= \sqrt{\frac{l+m+1/2}{l+m+3/2}} \sqrt{\frac{l+m+3/2}{l+m+5/2}} \cdots \sqrt{\frac{\cdots}{2l+1}} \langle l, s, l, \frac{1}{2} | l, s, l + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle \\ &= \sqrt{\frac{l+m+1/2}{2l+1}} \end{aligned}$$

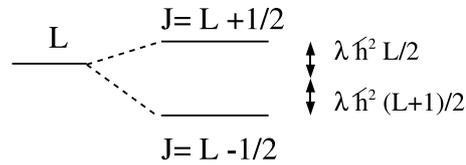
Les relations générales sont :

$$\langle l, s, m - \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} | l, s, l + \frac{1}{2}, m \rangle = \sqrt{\frac{l \pm m + 1/2}{2l + 1}} \quad (8.25)$$

$$\langle l, s, m - \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} | l, s, l - \frac{1}{2}, m \rangle = \mp \sqrt{\frac{l \mp m + 1/2}{2l + 1}} \quad (8.26)$$

### 8.3.1 Structure fine de l'atome d'hydrogène

En raison du couplage spin-orbite, un niveau  $l \neq 0$  est donc séparé en deux niveaux :



C'est ce qu'on appelle la *structure fine* de l'atome d'hydrogène.



# Chapitre 9

## Symétries

### 9.1 Introduction

L'utilisation des propriétés de symétrie joue un rôle central dans la formulation et dans la résolution de nombreux problèmes en mécanique quantique. Nous en avons déjà vu de nombreux exemples. La résolution du mouvement d'une particule dans un potentiel coulombien a notamment été considérablement simplifiée en remarquant que l'hamiltonien du système commutait avec  $L^z$  et  $\vec{L}^2$ . Ce chapitre présente une approche unifiée de la notion de symétrie et de ses implications dans différents domaines.

Commençons par une définition générale. En physique, on appelle *opération de symétrie* toute transformation d'une quantité qui ne change pas certaines de ses propriétés. Par exemple, la translation globale d'un ensemble de points matériels classiques en interaction ne change pas l'énergie d'interaction (à condition que celle-ci ne dépende que de la position relative des particules). C'est donc une opération de symétrie.

En mécanique quantique, la transformation d'une observable est appelée opération de symétrie si elle ne change pas son spectre de valeurs propres. Ce sera le cas si la transformation

$$A \rightarrow f(A) \tag{9.1}$$

peut se mettre sous la forme

$$f(A) = U_f^{-1} A U_f \quad U_f : \text{opérateur linéaire} \tag{9.2}$$

En effet, les valeurs propres de  $f(A)$  sont déterminées par l'équation

$$\begin{aligned} |f(A) - \lambda \mathbb{1}| &= |U_f^{-1} A U_f - \lambda \mathbb{1}| \\ &= |A - \lambda \mathbb{1}| = 0 \end{aligned} \tag{9.3}$$

si  $\lambda$  est valeur propre de  $A$ .

En mécanique quantique, seules les valeurs moyennes des observables dans des états de l'espace de Hilbert ont une signification. De même que l'évolution temporelle peut être décrite du point de vue de Heisenberg comme l'évolution des observables ou du point de vue de Schrödinger comme une évolution des vecteurs d'états, il est logique d'imposer qu'une transformation puisse se faire de façon équivalente sur les vecteurs d'états. Désignons alors par  $\tilde{U}_f$  l'opérateur correspondant à la transformation

$$f : |\Psi\rangle \rightarrow \tilde{U}_f|\Psi\rangle \quad (9.4)$$

Il faut que la valeur moyenne de toute observable dans tout état ait la même valeur quel que soit le point de vue qu'on adopte. Ainsi, on doit avoir

$$\langle \Psi | U_f^{-1} A U_f | \Psi \rangle = \langle \tilde{U}_f \Psi | A | \tilde{U}_f \Psi \rangle \quad (9.5)$$

Mais  $\langle \tilde{U}_f \Psi | = \langle \Psi | \tilde{U}_f^\dagger$

$$\begin{aligned} \rightarrow \langle \Psi | U_f^{-1} A U_f | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \tilde{U}_f^\dagger A \tilde{U}_f | \Psi \rangle \\ \rightarrow \tilde{U}_f &= U_f \quad \text{et} \quad \tilde{U}_f^\dagger = U_f^{-1} \end{aligned} \quad (9.6)$$

Ainsi l'opérateur  $U_f$  doit être tel que  $\tilde{U}_f^\dagger = U_f^{-1}$ . Autrement dit, une opération de symétrie peut être décrite en mécanique quantique par un *opérateur unitaire*  $U$ . Elle peut être décrite de deux façons :

1.

$$\begin{cases} A \rightarrow U^\dagger A U & : \text{point de vue passif} \\ |\Psi\rangle \text{ inchangé} \end{cases} \quad (9.7)$$

2.

$$\begin{cases} |\Psi\rangle \rightarrow U|\Psi\rangle & : \text{point de vue actif} \\ A \text{ inchangé} \end{cases} \quad (9.8)$$

Si un opérateur  $S$  est hermitique, l'opérateur  $U = e^{iS}$  est unitaire. En effet,  $U^\dagger = e^{-iS}$  et  $UU^\dagger = e^{iS}e^{-iS} = \mathbb{1}$ . De très nombreuses opérations de symétrie peuvent être représentées par un opérateur de la forme  $e^{iS}$ .

Nous avons donc démontré qu'un opérateur linéaire et unitaire pouvait représenter une opération de symétrie. Inversement, on peut légitimement se demander quel type d'opérateur est susceptible de représenter une opération de symétrie. De ce point de vue, le critère adopté est en général que les *probabilités* soient conservées. Autrement dit, si une opération est décrite par :

$$|\Psi\rangle \rightarrow U|\Psi\rangle \quad (9.9)$$

il faut que

$$|\langle U\Psi|U\Phi\rangle|^2 = |\langle\Psi|\Phi\rangle|^2 \quad (9.10)$$

Wigner a démontré un résultat général (connu sous le nom de théorème de Wigner) selon lequel les opérations de symétrie ne pouvaient être représentées que par deux types d'opérateurs : les opérateurs unitaires (voir ci-dessus) et les opérateurs anti-unitaires, c'est à dire les opérateurs  $K$  satisfaisant aux deux propriétés suivantes :

1.  $K$  est antilinéaire :

$$\begin{aligned} K(|\Psi\rangle + |\Phi\rangle) &= K|\Psi\rangle + K|\Phi\rangle \\ \text{et} \\ K(c|\Psi\rangle) &= c^*K(|\Psi\rangle) \end{aligned} \quad (9.11)$$

- 2.

$$\langle K\Psi|K\Phi\rangle = \langle\Psi|\Phi\rangle^* (= \langle\phi|\Psi\rangle) \quad (9.12)$$

Parmi les symétries couramment rencontrées en physique, seule l'opération renversement du temps est représentée par un opérateur anti-unitaire (voir ci-dessous). Toutes les autres opérations sont représentées par un opérateur unitaire.

## 9.2 Les symétries fondamentales

Dans cette section, nous allons passer en revue les transformations d'espace et de temps fondamentales en mécanique quantique non relativiste, et nous allons établir la forme de l'opérateur qui leur est associé.

### 9.2.1 Transformations d'espace

En mécanique classique, une transformation d'espace correspond à une fonction des coordonnées :

$$\vec{r} \rightarrow f(\vec{r}) \quad (9.13)$$

D'après le principe de correspondance, la même transformation en mécanique quantique doit être décrite par

$$\widehat{\vec{r}} \rightarrow f(\widehat{\vec{r}}) \quad (9.14)$$

Mais cette transformation doit pouvoir se décrire par une transformation unitaire :

$$f(\widehat{\vec{r}}) = U_f^\dagger \widehat{\vec{r}} U_f \quad (9.15)$$

Si l'on adopte le point de vue "actif", les kets sont transformés selon :

$$|\Psi\rangle \rightarrow U_f|\Psi\rangle \quad (9.16)$$

Lemme :

$$U_f |\vec{r}_0\rangle = |f(\vec{r}_0)\rangle \quad (9.17)$$

Démonstration :

$$\begin{aligned} f(\widehat{\vec{r}}) &= U_f^\dagger \widehat{\vec{r}} U_f \\ \Rightarrow \widehat{\vec{r}} U_f &= U_f f(\widehat{\vec{r}}) \\ \Rightarrow \widehat{\vec{r}} U_f |\vec{r}_0\rangle &= U_f f(\widehat{\vec{r}}) |\vec{r}_0\rangle \\ &= U_f f(\vec{r}_0) |\vec{r}_0\rangle \\ &= f(\vec{r}_0) U_f |\vec{r}_0\rangle \end{aligned} \quad (9.18)$$

$U_f |\vec{r}_0\rangle$  est donc vecteur propre de  $\widehat{\vec{r}}$  de valeur propre  $f(\vec{r}_0)$ . Mais, par définition des vecteurs propres de  $\widehat{\vec{r}}$  on a :

$$\widehat{\vec{r}} |f(\vec{r}_0)\rangle = f(\vec{r}_0) |f(\vec{r}_0)\rangle \quad (9.19)$$

On peut donc prendre  $U_f |\vec{r}_0\rangle = |f(\vec{r}_0)\rangle$  (avec un choix de phase à la clé).

Proposition : dans une transformation définie par  $\widehat{\vec{r}} \rightarrow f(\widehat{\vec{r}})$ , la fonction d'onde se transforme selon

$$\Psi(\vec{r}) \rightarrow \Psi(f^{-1}(\vec{r})) \quad (9.20)$$

Démonstration :

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &\rightarrow U_f |\Psi\rangle \\ \Psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \Psi \rangle &\rightarrow \langle \vec{r} | U_f |\Psi\rangle = (U_f^\dagger |\vec{r}\rangle)^\dagger |\Psi\rangle \end{aligned}$$

Mais

$$f^{-1}(\widehat{\vec{r}}) = U_f \widehat{\vec{r}} U_f^\dagger$$

En effet, par définition,

$$f^{-1}(f(\widehat{\vec{r}})) = \widehat{\vec{r}}$$

et

$$U_f f(\widehat{\vec{r}}) U_f^\dagger = U_f U_f^\dagger \widehat{\vec{r}} U_f U_f^\dagger = \widehat{\vec{r}}$$

Ainsi, d'après le lemme,

$$\begin{aligned} U_f^\dagger |\vec{r}\rangle &= |f^{-1}(\vec{r})\rangle \\ \rightarrow \langle \vec{r} | U_f |\Psi\rangle &= \langle f^{-1}(\vec{r}) | \Psi \rangle = \Psi(f^{-1}(\vec{r})). \end{aligned} \quad (9.21)$$

Conclusion : dans une transformation  $\widehat{\vec{r}} \rightarrow f(\widehat{\vec{r}})$ , la fonction d'onde se transforme suivant  $\Psi(\vec{r}) \rightarrow \Psi(f^{-1}(\vec{r}))$ .

### Translations

Considérons une translation par  $a$  d'un système à un degré de liberté :

$$\hat{x} \rightarrow \hat{x} + a$$

On cherche un opérateur  $T(a)$  tel que

$$T^\dagger(a) \hat{x} T(a) = \hat{x} + a \quad (9.22)$$

En multipliant à gauche par  $T(a)$ , il vient :

$$[\hat{x}, T(a)] = aT(a) \quad (9.23)$$

Calculons  $T(a)|x\rangle$ . D'après ce qui précède, on a :

$$\begin{aligned} (\hat{x}T(a) - T(a)\hat{x})|x\rangle &= aT(a)|x\rangle \\ \hat{x}T(a)|x\rangle - xT(a)|x\rangle &= aT(a)|x\rangle \\ \hat{x}(T(a)|x\rangle) &= (x+a)T(a)|x\rangle \\ \Rightarrow T(a)|x\rangle &= |x+a\rangle \end{aligned} \quad (9.24)$$

modulo le choix d'un facteur de phase. On retrouve le résultat général précédent. On en déduit notamment que

$$\begin{aligned} \Psi(x) \rightarrow \langle x|T(a)|\Psi\rangle &= (T(a)^\dagger|x\rangle)^\dagger|\Psi\rangle \\ &= \langle x-a|\Psi\rangle = \Psi(x-a) \end{aligned} \quad (9.25)$$

Notons au passage que les opérateurs  $T(a)$  forment un groupe. En particulier,  $T(a)T(b) = T(b)T(a) = T(a+b)$ .

Essayons maintenant de trouver une forme explicite de l'opérateur  $T(a)$ . Pour cela, considérons une translation infinitésimale  $T(\delta)$ , et faisons un développement limité de  $T(\delta)$  :

$$T(\delta) = \mathbb{1} - i\delta K + O(\delta^2) \quad (9.26)$$

Le facteur  $-1$  est conventionnel, mais le choix d'un facteur  $i$  est intéressant car il conduit à un opérateur  $K$  hermitique. En effet,  $T(\delta)$  étant unitaire, on a :

$$T^\dagger(\delta)T(\delta) = \mathbb{1}$$

soit

$$\begin{aligned} \mathbb{1} - i\delta K + i\delta K^\dagger + O(\delta^2) &= \mathbb{1} \\ \Rightarrow K^\dagger &= K \end{aligned} \quad (9.27)$$

Reportons ce développement limité dans la relation  $[\hat{x}, T(a)] = aT(a)$ . Il vient :

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \mathbb{1} - i\delta K] &= \delta\mathbb{1} + O(\delta^2) \\ \rightarrow [\hat{x}, K] &= i\mathbb{1} \end{aligned} \quad (9.28)$$

On en déduit le résultat très important suivant :

$$\boxed{K = \frac{\hat{p}}{\hbar}} \quad (9.29)$$

Enfin, comme les translations commutent entre elles, on peut décomposer une translation finie en produit de translations :

$$\begin{aligned} T(a) &= T(a/N)^N \\ &= \left[ \mathbb{1} - i \frac{a}{N} K + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \right]^N \end{aligned}$$

Mais

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left[ 1 + \frac{x}{N} + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \right]^N = e^x \quad (9.30)$$

En effet,

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \ln \left[ \left( 1 + \frac{x}{N} + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \right)^N \right] &= \lim_{N \rightarrow \infty} N \ln \left[ 1 + \frac{x}{N} + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \right] \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} N \left( \frac{x}{N} + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \right) \\ &= x \end{aligned}$$

Ainsi,

$$\boxed{T(a) = \exp(-ia\hat{p}/\hbar)} \quad (9.31)$$

On dit que l'opérateur  $\hat{p}$  est la *générateur des translations*.

La généralisation à 3 dimensions est immédiate. La translation par un vecteur  $\vec{a}$  est définie par

$$T(\vec{a})^\dagger \widehat{\vec{r}} T(\vec{a}) = \widehat{\vec{r}} + \vec{a} \quad (9.32)$$

L'opérateur  $T(\vec{a})$  vérifie

$$T(\vec{a})|\vec{r}\rangle = |\vec{r} + \vec{a}\rangle \quad (9.33)$$

De façon explicite, il peut s'écrire :

$$\boxed{T(\vec{a}) = \exp(-i\vec{a} \cdot \widehat{\vec{p}}/\hbar)} \quad (9.34)$$

Pour s'en convaincre, le plus simple est de décomposer  $T(\vec{a})$  suivant les 3 directions de l'espace :

$$T(\vec{a}) = T(a_x \vec{u}_x) T(a_y \vec{u}_y) T(a_z \vec{u}_z) \quad (9.35)$$

et d'utiliser le résultat obtenu à une dimension. Comme les composantes de l'opérateur impulsion  $\hat{p}_x$ ,  $\hat{p}_y$  et  $\hat{p}_z$  commutent, le produit des exponentielles est égal à l'exponentielle de la somme, d'où le résultat annoncé.

### Rotations

Considérons désormais une rotation  $R_{\vec{\alpha}}$  d'angle  $\alpha = \|\vec{\alpha}\|$ . L'opérateur décrivant cette rotation en mécanique quantique est défini par

$$\mathcal{R}^\dagger(\vec{\alpha}) \widehat{\vec{r}} \mathcal{R}(\vec{\alpha}) = R_{\vec{\alpha}}(\widehat{\vec{r}}) \quad (9.36)$$

D'après les formules générales de transformations d'espace, cet opérateur agit selon

$$\mathcal{R}(\vec{\alpha})|\vec{r}\rangle = |R_{\vec{\alpha}}(\vec{r})\rangle \quad (9.37)$$

Pour trouver sa forme explicite, considérons à nouveau une rotation infinitésimale. D'après ce qu'on a vu sur la rotation des spins, on a :

$$R_{\delta\vec{n}}(\vec{r}) = \vec{r} + \delta\vec{n} \wedge \vec{r} + O(\delta^2) \quad (9.38)$$

où  $\vec{n}$  est un vecteur unitaire. Nous cherchons l'opérateur  $\mathcal{R}(\delta\vec{n})$  sous la forme

$$\mathcal{R}(\delta\vec{n}) = \mathbb{1} - i\delta K + O(\delta^2) \quad (9.39)$$

D'après la définition de  $\mathcal{R}(\vec{\alpha})$ , on a :

$$\widehat{\vec{r}}\mathcal{R}(\vec{\alpha}) = \mathcal{R}(\vec{\alpha})R_{\vec{\alpha}}(\widehat{\vec{r}}) \quad (9.40)$$

d'où, d'après l'équation (9.38) :

$$[\widehat{\vec{r}}, \mathcal{R}(\delta\vec{n})] = \mathcal{R}(\delta\vec{n})\delta\vec{n} \wedge \widehat{\vec{r}} + O(\delta^2) = \delta\vec{n} \wedge \widehat{\vec{r}} + O(\delta^2) \quad (9.41)$$

Le commutateur avec une composante  $\hat{x}_i$  de  $\widehat{\vec{r}}$  s'écrit :

$$\begin{aligned} [\hat{x}_i, \mathcal{R}(\delta\vec{n})] &= \delta(\vec{n} \wedge \widehat{\vec{r}})_i + O(\delta^2) \\ \text{d'où } -i[\hat{x}_i, K] &= (\vec{n} \wedge \widehat{\vec{r}})_i \\ \text{soit } [\hat{x}_i, K] &= i\epsilon^{ijk}n_j\hat{x}_k \end{aligned} \quad (9.42)$$

Or nous avons vu lors de l'étude du mouvement central que le moment cinétique satisfaisait les règles de commutation

$$\begin{aligned} [\widehat{L}_i, \hat{x}_j] &= i\hbar\epsilon^{ijk}\hat{x}_k \\ [\widehat{\vec{L}} \cdot \vec{n}, \hat{x}_j] &= i\hbar\epsilon^{ijk}n_i\hat{x}_k \end{aligned}$$

ou encore

$$[\hat{x}_i, \widehat{\vec{L}} \cdot \vec{n}] = i\hbar\epsilon^{ijk}n_j\hat{x}_k$$

On peut donc choisir :

$$\boxed{K = \frac{\widehat{\vec{L}} \cdot \vec{n}}{\hbar}} \quad (9.43)$$

En écrivant  $\mathcal{R}(\vec{\alpha}) = \mathcal{R}(\frac{\vec{\alpha}}{N})^N$ , et en prenant la limite  $N \rightarrow +\infty$ , il vient :

$$\boxed{\mathcal{R}(\vec{\alpha}) = \exp(-i\frac{\vec{\alpha} \cdot \hat{L}}{\hbar})} \quad (9.44)$$

On retrouve le résultat établi lors de l'étude de la rotation du spin. On dit que le moment cinétique est le *générateur des rotations*.

NB : on aurait pu rajouter à  $\hat{L}$  n'importe quelle fonction de  $\hat{x}$ . Si on impose la condition que  $\hat{p}$  se transforme avec le même générateur, le seul choix possible est  $\hat{L}$ .

### Parité

C'est l'opération qui consiste à inverser le signe des coordonnées :

$$\vec{r} \rightarrow -\vec{r} \quad (9.45)$$

L'opérateur associé, en général noté  $\Pi$ , est défini par

$$\Pi|\vec{r}\rangle = |-\vec{r}\rangle \quad (9.46)$$

On en déduit que  $\Pi^2 = \mathbb{1}$ . Les fonctions d'onde se transforment suivant :

$$\Psi(x, y, z) \rightarrow \Psi(-x, -y, -z) \quad (9.47)$$

La transformation  $\Pi$  conserve le produit scalaire. En effet,

$$\int \Psi^*(-\vec{r})\Phi(-\vec{r})d\vec{r} = \int \left| \frac{d(-\vec{r})}{d\vec{r}} \right| \Psi^*(\vec{r})\Phi(\vec{r})d\vec{r} = \int \Psi^*(\vec{r})\Phi(\vec{r})d\vec{r} \quad (9.48)$$

$\Pi$  est donc unitaire :  $\Pi^\dagger = \Pi^{-1}$ . Comme  $\Pi^2 = \mathbb{1}$ , on en déduit  $\Pi^\dagger = \Pi$ . Les opérateurs se transforment donc suivant :

$$\hat{A} \rightarrow \Pi \hat{A} \Pi \quad (9.49)$$

Pour  $\vec{r}$ , on s'attend à trouver :

$$\Pi \hat{r} \Pi = -\hat{r} \quad (9.50)$$

Et en effet, on a :

$$\begin{aligned} \Pi \hat{r} \Pi |\vec{r}_0\rangle &= \Pi \hat{r} |-\vec{r}_0\rangle = -\vec{r}_0 \Pi |-\vec{r}_0\rangle = -\hat{r} |\vec{r}_0\rangle \\ \Rightarrow \Pi \hat{r} \Pi &= -\hat{r} \end{aligned} \quad (9.51)$$

De même ,  $\Pi \widehat{\vec{p}} \Pi = -\widehat{\vec{p}}$ . Démontrons le pour une composante :

$$\begin{aligned} [\widehat{x}, \widehat{p}] &= i\hbar \\ \Pi [\widehat{x}, \widehat{p}] \Pi &= i\hbar \\ \Pi \widehat{x} \Pi \Pi \widehat{p} \Pi - \Pi \widehat{p} \Pi \Pi \widehat{x} \Pi &= i\hbar \\ [\widehat{x}, \Pi \widehat{p} \Pi] &= -i\hbar \\ \Pi \widehat{p} \Pi &= -\widehat{p} \end{aligned} \quad (9.52)$$

Par contre, le produit  $\widehat{x}_i \widehat{p}_j$  ne change pas de signe. En effet,

$$\Pi \widehat{x}_i \widehat{p}_j \Pi = \Pi \widehat{x}_i \Pi \Pi \widehat{p}_j \Pi = (-\widehat{x}_i)(-\widehat{p}_j) = \widehat{x}_i \widehat{p}_j \quad (9.53)$$

On en déduit que le moment cinétique est invariant :

$$\Pi \widehat{\vec{L}} \Pi = \widehat{\vec{L}} \quad (9.54)$$

Les vecteurs qui changent de signe dans une opération de parité sont appelés *vecteurs polaires*. Ceux qui ne changent pas de signe sont appelés *vecteurs axiaux*.

### 9.2.2 Renversement du temps

Il arrive souvent que le lagrangien soit indépendant du signe de  $\dot{q}$

$$L_{cl}(\dot{q}, q) = L_{cl}(-\dot{q}, q) \quad (9.55)$$

ou que le Hamiltonien soit invariant par changement du signe de  $\vec{p}$  :

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = H(\vec{r}, -\vec{p}) \quad (9.56)$$

Dans ce cas, si le couple  $(\vec{r}(t), \vec{p}(t))$  est solution, le couple  $(\vec{r}'(t) \equiv \vec{r}(-t), \vec{p}'(t) \equiv -\vec{p}(-t))$  est également solution.

Démontrons le dans un cas simple : Soit  $q(t), p(t)$  une solution des équations de Hamilton :

$$\begin{cases} \dot{q}(t) = \partial_2 H(q(t), p(t)) \\ \dot{p}(t) = -\partial_1 H(q(t), p(t)) \end{cases} \quad (9.57)$$

et supposons que  $H(q, -p) = H(q, p)$

$$\rightarrow -\partial_2 H(q, -p) = \partial_2 H(q, p) \quad (9.58)$$

Démontrons que  $\{\tilde{q}(t) \equiv q(-t), \tilde{p}(t) \equiv -p(-t)\}$  est solution. Les équations de Hamilton appliquées au temps  $-t$  donnent :

$$\begin{cases} \dot{\tilde{q}}(-t) = \partial_2 H(q(-t), p(-t)) \\ \dot{\tilde{p}}(-t) = -\partial_1 H(q(-t), p(-t)) \end{cases} \quad (9.59)$$

Or,  $(\dot{\tilde{q}}(t) = -\dot{q}(-t), \dot{\tilde{p}}(t) = \dot{p}(-t))$ . On en déduit :

$$\begin{cases} -\dot{\tilde{q}}(t) = \partial_2 H(\tilde{q}(t), -\tilde{p}(t)) \\ \dot{\tilde{p}}(t) = -\partial_1 H(\tilde{q}(t), -\tilde{p}(t)) \end{cases}$$

Mais

$$\begin{aligned} \partial_1 H(\tilde{q}(t), -\tilde{p}(t)) &= \partial_1 H(\tilde{q}(t), \tilde{p}(t)) \\ \partial_2 H(\tilde{q}(t), -\tilde{p}(t)) &= -\partial_2 H(\tilde{q}(t), \tilde{p}(t)) \end{aligned}$$

Ainsi,

$$\begin{cases} \dot{\tilde{q}}(t) = \partial_2 H(\tilde{q}(t), \tilde{p}(t)) \\ \dot{\tilde{p}}(t) = -\partial_1 H(\tilde{q}(t), \tilde{p}(t)) \end{cases} \quad \text{CQFD}$$

On est donc naturellement amené à considérer la transformation définie par :

$$\begin{cases} \theta^{-1} \widehat{r} \theta = \widehat{r} \\ \theta^{-1} \widehat{p} \theta = -\widehat{p} \end{cases}$$

ou, de façon équivalente :

$$\begin{cases} \theta \widehat{r} \theta^{-1} = \widehat{r} \\ \theta \widehat{p} \theta^{-1} = -\widehat{p} \end{cases}$$

Proposition : La transformation  $\theta$  est antilinéaire.

Démonstration : D'après les transformations de  $\widehat{r}$  et  $\widehat{p}$ ,

$$\begin{aligned} \theta[\widehat{x}_i, \widehat{p}_j]\theta^{-1} &= \theta\widehat{x}_i\widehat{p}_j\theta^{-1} - \theta\widehat{p}_j\widehat{x}_i\theta^{-1} \\ &= \theta\widehat{x}_i\theta^{-1}\theta\widehat{p}_j\theta^{-1} - \theta\widehat{p}_j\theta^{-1}\theta\widehat{x}_i\theta^{-1} \\ &= \widehat{x}_i(-\widehat{p}_j) - (-\widehat{p}_j)\widehat{x}_i \\ &= -[\widehat{x}_i, \widehat{p}_j] \end{aligned} \tag{9.60}$$

Calculons  $\langle \Phi | \theta[\widehat{x}_i, \widehat{p}_i] | \Psi \rangle$  de 2 façons.

$$\langle \Phi | \theta[\widehat{x}_i, \widehat{p}_i] | \Psi \rangle = \langle \Phi | \theta i \hbar | \Psi \rangle \tag{9.61}$$

mais aussi

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \theta[\widehat{x}_i, \widehat{p}_i] | \Psi \rangle &= \langle \Phi | \theta[\widehat{x}_i, \widehat{p}_i] \theta^{-1} \theta | \Psi \rangle \\ &= \langle \Phi | -[\widehat{x}_i, \widehat{p}_i] \theta | \Psi \rangle \\ &= \langle \Phi | -i \hbar \theta | \Psi \rangle \\ \Rightarrow \theta i | \Psi \rangle &= -i \theta | \Psi \rangle \end{aligned} \tag{9.62}$$

La transformation  $\theta$  est donc antilinéaire. D'après le théorème de Wigner, elle doit donc être anti-unitaire.

Cherchons maintenant une forme explicite de la transformation  $\theta$ . D'après  $\theta^{-1}\widehat{r}\theta = \widehat{r}$ , on a

$$\widehat{r}\theta|\vec{r}_0\rangle = \theta\widehat{r}|\vec{r}_0\rangle = \theta\vec{r}_0|\vec{r}_0\rangle = \vec{r}_0\theta|\vec{r}_0\rangle \quad (9.63)$$

Donc  $\theta|\vec{r}\rangle$  est vecteur propre de  $\widehat{r}$ , de valeur propre  $\vec{r}$ . Si on fait le choix de phase

$$\theta|\vec{r}\rangle = |\vec{r}\rangle \quad (9.64)$$

la transformation est parfaitement définie. En effet, comme elle est antilinéaire, on a

$$\theta c|\vec{r}\rangle = c^*|\vec{r}\rangle \quad (9.65)$$

Du coup, pour un ket  $|\Psi\rangle$  donné par

$$|\Psi\rangle = \int d\vec{r}\Psi(\vec{r})|\vec{r}\rangle \quad (9.66)$$

il vient :

$$\theta|\Psi\rangle = \int d\vec{r}\Psi^*(\vec{r})|\vec{r}\rangle$$

soit

$$\boxed{\theta|\Psi\rangle = |\Psi^*\rangle} \quad (9.67)$$

Cette transformation vérifie bien la deuxième propriété des transformations anti-unitaires :

$$\langle\theta\Psi|\theta\Phi\rangle = \langle\Psi|\Phi\rangle^* \quad (9.68)$$

Enfin, notons la loi de transformation du moment cinétique :

$$\theta^{-1}\widehat{L}\theta = -\widehat{L} \quad (9.69)$$

qui découle de celles de  $\widehat{r}$  et  $\widehat{p}$  et de la définition  $\widehat{L} = \widehat{r} \wedge \widehat{p}$ .

### 9.2.3 Évolution temporelle

Nous avons déjà vu que si l'hamiltonien était indépendant du temps, l'évolution temporelle (que l'on peut considérer comme une translation dans le temps) pouvait être représentée par un opérateur d'évolution

$$U(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)} \quad (9.70)$$

Du point de vue de Heisenberg (ou point de vue passif), ce sont les observables qui sont transformées :

$$\widehat{A}_H(t) = U^\dagger(t, t_0)\widehat{A}U(t, t_0) \quad (9.71)$$

Du point de vue de Schrödinger, ce sont les vecteurs d'états qui sont transformés :

$$|\Psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\Psi(t_0)\rangle \quad (9.72)$$

D'après la forme de l'opérateur d'évolution, on voit directement que l'hamiltonien est le générateur des translations dans le temps, ce qui découle aussi de :

$$\frac{d\hat{A}_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}_H, H] \quad (9.73)$$

### 9.3 Invariance et lois de conservation

La première application de ces considérations de symétrie, et probablement la plus importante, est celle où l'hamiltonien est invariant par une opération de symétrie. Par exemple dans un potentiel central, l'hamiltonien est manifestement invariant par rotation. De façon générale, cette invariance se traduit par le fait qu'il existe un opérateur  $K$  (et même une famille d'opérateurs dans le cas des symétries continues) tel que

$$K^{-1}HK = H \Leftrightarrow [H, K] = 0 \quad (9.74)$$

De façon tout à fait générale, cette relation implique que si  $|\Phi\rangle$  est état propre de  $H$ ,  $K|\Phi\rangle$  l'est aussi. En effet, si  $H|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle$ ,

$$HK|\Phi\rangle = KH|\Phi\rangle = KE|\Phi\rangle = EK|\Phi\rangle \quad (9.75)$$

Ainsi, si  $K|\Phi\rangle$  n'est pas proportionnel à  $|\Phi\rangle$ , la valeur propre  $E$  est dégénérée. Si l'opérateur  $K$  est diagonalisable cela implique qu'on peut diagonaliser  $H$  et  $K$  dans une base commune.

Enfin, si  $K$  est hermitique, cela implique qu'il correspond à une *quantité conservée*. De ce point de vue, les différentes symétries présentées dans la section précédente (parité, renversement du temps, translations, rotation) se séparent naturellement en deux classes : les symétries discrètes et les symétries continues. Étudions les conséquences de l'invariance de l'hamiltonien dans ces différents cas.

#### 9.3.1 Symétries discrètes

Ce sont les symétries qui n'engendrent qu'un nombre fini de transformations. Parmi les symétries précédentes, il s'agit de la parité et du renversement du temps. Mais en physique du solide, ce cas comprend aussi toutes les symétries du groupe ponctuel (plans miroirs, axes d'ordre  $n$ , etc...). Regardons de plus près les deux cas pour lesquels nous avons établi la forme des opérateurs.

### Renversement du temps

Dans ce cas, l'opérateur  $\theta$  n'est ni hermitique, ni unitaire. Par contre, il peut conduire dans certains cas à une dégénérescence. Ce sera le cas pour les états propres de  $H$  tels que  $\theta|\Phi\rangle$  ne soit pas proportionnel à  $|\Phi\rangle$ .

Pour préciser dans quels cas on peut s'attendre à trouver une dégénérescence, remarquons tout d'abord que  $\theta^2$  ne change pas le système. Il doit donc être proportionnel à l'identité à un facteur de phase près :

$$\theta^2 = e^{i\alpha} \mathbb{1} \quad (9.76)$$

Proposition :  $e^{i\alpha} = \pm 1$

Démonstration : considérons 2 kets  $|\Phi_a\rangle$  et  $|\Phi_b\rangle$ . D'après l'anti-unitarité de  $\theta$ , il vient :

$$\begin{aligned} \langle \theta\Phi_a | \Phi_b \rangle &= \langle \theta\Phi_b | \theta^2\Phi_a \rangle = e^{i\alpha} \langle \theta\Phi_b | \Phi_a \rangle \\ &= e^{i\alpha} \langle \theta\Phi_a | \theta^2\Phi_b \rangle = e^{i2\alpha} \langle \theta\Phi_a | \Phi_b \rangle \\ e^{2i\alpha} &= 1 \\ e^{i\alpha} &= \pm 1 \end{aligned} \quad (9.77)$$

Si  $e^{i\alpha} = -1$ , on a alors :

$$\langle \theta\Phi_a | \Phi_b \rangle = -\langle \theta\Phi_b | \Phi_a \rangle \quad (9.78)$$

En prenant  $|\Phi_a\rangle = |\Phi_b\rangle$ , on en déduit que

$$\langle \theta\Phi | \Phi \rangle = 0 \quad (9.79)$$

Si l'action de la symétrie renversement du temps est telle que  $\theta^2 = -1$ , les états propres de l'hamiltonien sont dégénérés. Cette propriété est appelée *dégénérescence de Kramers*.

Dans le cas du mouvement d'une particule sans spin, le choix  $\theta|\Psi\rangle = |\Psi^*\rangle$  implique bien sûr que  $\theta^2 = \mathbb{1}$ . Il n'y a donc pas dégénérescence de Kramers.

Considérons par contre le cas d'un moment cinétique quelconque  $\vec{J}$ . Par renversement du temps,  $\vec{J}$  est transformé en  $-\vec{J}$ . On a donc :

$$\begin{cases} \theta J^z = -J^z \theta \\ \theta J^x = -J^x \theta \\ \theta J^y = -J^y \theta \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \theta J^+ &= \theta(J_x + iJ_y) = \theta J_x - i\theta J_y = -J_x \theta + iJ_y \theta \\ \theta J^+ &= -J^- \theta \quad \text{et} \quad \theta J^- = -J^+ \theta \end{aligned} \quad (9.80)$$

Soit  $|j, m\rangle$  une base de vecteurs propres de  $\vec{J}^2$  et  $J^z$ . Avec la convention  $\hbar = 1$ , on a donc :  $J^z|j, m\rangle = m|j, m\rangle$ . D'après les règles de transformation, il vient :

$$J^z\theta|j, m\rangle = -\theta J^z|j, m\rangle = -m\theta|j, m\rangle \quad (9.81)$$

$\theta|j, m\rangle$  doit donc être proportionnel à  $|j, -m\rangle$ . Posons

$$\theta|j, m\rangle = e^{i\alpha(j,m)}|j, -m\rangle \quad (9.82)$$

On a alors :

$$\begin{aligned} J^+\theta|j, m\rangle &= e^{i\alpha(j,m)} J^+|j, -m\rangle \\ &= e^{i\alpha(j,m)} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}|j, -m+1\rangle \end{aligned}$$

Mais  $J^+\theta = -\theta J^-$ ,

$$\begin{aligned} J^+\theta|j, m\rangle &= -\theta J^-|j, m\rangle \\ &= -\theta \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}|j, m-1\rangle \\ &= -e^{i\alpha(j,m-1)} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}|j, -m+1\rangle \end{aligned} \quad (9.83)$$

On doit donc avoir

$$e^{i\alpha(j,m)} = -e^{i\alpha(j,m-1)} \quad (9.84)$$

ces relations sont en particulier satisfaites si on choisit

$$e^{i\alpha(j,m)} = e^{i\beta(j)} (-1)^{j-m} \quad (9.85)$$

On a donc :

$$\begin{aligned} \theta|j, m\rangle &= e^{i\beta(j)} (-1)^{j-m}|j, -m\rangle \\ \theta^2|j, m\rangle &= \theta(\theta|j, m\rangle) \\ &= e^{-i\beta(j)} (-1)^{j-m} e^{i\beta(j)} (-1)^{j+m}|j, m\rangle \end{aligned}$$

$$\boxed{\theta^2|j, m\rangle = (-1)^{2j}|j, m\rangle} \quad (9.86)$$

Si  $j$  est entier,  $\theta^2 = \mathbb{1}$ , et on a pas de dégénérescence de Kramers, en accord avec nos conclusions sur le moment cinétique orbital. Par contre, pour les moments cinétiques demi-entiers et en particulier pour un spin  $\frac{1}{2}$ , il doit y avoir une dégénérescence d'ordre 2 si l'hamiltonien est invariant par renversement du temps, donc dans la transformation  $\vec{J} \Rightarrow -\vec{J}$ . Pour l'électron dans un potentiel coulombien, l'hamiltonien est invariant par renversement du temps, et les niveaux sont deux fois dégénérés. Par contre, en présence d'un champ magnétique, le terme  $-gH_B \vec{S} \cdot \vec{B}$  brise l'invariance par renversement du temps, et la dégénérescence est levée. C'est l'*effet Zeeman*.

### Parité

L'opérateur parité  $\Pi$  est un opérateur linéaire qu'on peut facilement diagonaliser. Comme  $\Pi^2 = \mathbb{1}$ , ses valeurs propres sont  $\pm 1$ , et à partir de n'importe quel ket de l'espace de Hilbert qui n'est pas vecteur propre de  $\Pi$ , on peut construire deux vecteurs propres de  $\Pi$  :

$$|\Phi_+\rangle = |\Phi\rangle + \Pi|\Phi\rangle \quad (9.87)$$

$$|\Phi_-\rangle = |\Phi\rangle - \Pi|\Phi\rangle \quad (9.88)$$

Ils vérifient en effet

$$\begin{aligned} \Pi|\Phi_+\rangle &= |\Phi_+\rangle \quad \text{état pair} \\ \Pi|\Phi_-\rangle &= -|\Phi_-\rangle \quad \text{état impair} \end{aligned} \quad (9.89)$$

Si l'hamiltonien est invariant dans une opération de parité, on peut donc chercher les états propres séparément dans les sous-espaces des états pairs et des états impairs.

Exemple : mouvement d'une particule dans un potentiel central. La transformation de parité  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$  laisse l'hamiltonien invariant. Les solutions doivent donc avoir une parité bien définie. Comme la parité laisse  $\vec{L}$  invariant,  $\vec{L}$  commute avec  $\Pi$ , et on doit pouvoir les diagonaliser dans une base commune. C'est effectivement le cas. En coordonnées sphériques, la parité correspond à la transformation

$$(r, \theta, \phi) \Rightarrow (r, \pi - \theta, \phi + \pi) \quad (9.90)$$

et on peut vérifier que les harmoniques sphériques sont paires si  $l$  est pair et impaires si  $l$  est impair.

### 9.3.2 Symétries continues

Dans le cas des translations ou des rotations, nous avons vu que les opérateurs se transforment à l'aide d'opérateurs unitaires de la forme  $e^{\frac{i}{\hbar}\vec{a}\cdot\vec{p}}$  pour les translations et  $e^{\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\cdot\vec{L}}$  pour les rotations. En fait, on peut démontrer que pour tout groupe d'opérateurs unitaires dépendant d'une variable continue  $\alpha$  et satisfaisant la relation

$$U(\alpha_1 + \alpha_2) = U(\alpha_1)U(\alpha_2) \quad (9.91)$$

il existe un opérateur hermitique  $T$  tel que

$$U = e^{-i\alpha T} \quad (9.92)$$

L'opérateur  $T$  s'appelle le *générateur* (infinitésimal) du groupe. Nous reviendrons plus tard sur l'utilisation systématique de la structure de groupe.

Si l'hamiltonien est invariant par les transformations  $U(\alpha)$ , on a :

$$\begin{aligned} U^\dagger(\alpha)HU(\alpha) &= H \\ \text{d'où } [H, U(\alpha)] &= 0 \quad \text{pour tout } \alpha \end{aligned} \quad (9.93)$$

Pour que les transformations  $U(\alpha)$  forment un groupe, elles doivent contenir  $U(\alpha = 0) = \mathbb{1}$ . Faisons un développement limité de  $U(\alpha)$  autour de  $\alpha = 0$ . Il vient :

$$\begin{aligned} U(\alpha) &= \mathbb{1} - i\alpha T + O(\alpha^2) \\ [H, U(\alpha)] &= -i\alpha[H, T] + O(\alpha^2) = 0 \\ \Rightarrow & \boxed{[H, T] = 0} \end{aligned} \quad (9.94)$$

Pour les symétries continues, il existe ainsi un opérateur hermitique, donc une observable, qui commute avec l'hamiltonien. Autrement dit, le générateur de la transformation est une *quantité conservée*.

Exemples : si l'hamiltonien est invariant par translation,  $[H, P_i] = 0$ . Si l'hamiltonien est invariant par rotation,  $[H, L_i] = 0$ .

Comme un opérateur hermitique est toujours diagonalisable, il en résulte qu'on peut diagonaliser  $H$  et le générateur de transformations qui laissent  $H$  invariant dans une base commune. S'il y a un seul générateur, c'est bien sûr lui qu'on va utiliser. Par exemple, en dimension 1, on peut utiliser  $p$  comme générateur, ce qui conduit aux fonctions propres  $e^{ipx/\hbar}$ , c.à.d aux ondes planes. Mais s'il y a plusieurs générateurs, il faut distinguer deux cas, illustrés par les translations et les rotations.

Translations : il y a 3 générateurs  $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ . Ils commutent entre eux. Du coup, si l'hamiltonien commute avec  $\vec{p}$ , on peut le diagonaliser dans une base commune à  $\vec{p}_x, \vec{p}_y, \vec{p}_z$ . Ce raisonnement conduit aux ondes planes  $e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$ .

Rotations : il y a aussi 3 générateurs  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ , mais ils ne commutent pas entre eux. Du coup, on ne peut à priori utiliser qu'un seul de ces générateurs à la fois. En réalité, l'une des composantes commute aussi avec  $\vec{L}^2$ , et on peut par exemple diagonaliser  $H$  dans une base commune à  $L_z$  et  $\vec{L}^2$ . C'est ce que nous faisons pour le cas de la particule dans un potentiel central. La présence de générateurs qui ne commutent pas entre eux est à l'origine de dégénérescence s'ils commutent avec l'hamiltonien. Dans le cas des rotations, si l'on a utilisé  $L_z$  et  $\vec{L}^2$ ,  $L^+$  et  $L^-$  engendrent en effet des états de même énergie s'ils n'annulent pas le vecteur sur lequel on les applique.

## 9.4 Éléments de théorie des groupes. Représentations

La succession de deux ou plusieurs opérations de symétrie est encore une opération de symétrie. L'ensemble des opérations de symétrie que l'on engendre par application successive de ce principe constitue en général un *groupe*.

Rappel : un groupe est défini par les règles suivantes :

1. Le produit de deux éléments du groupe est un élément du groupe :  $a, b, \in G \Rightarrow ab \in G$ .
2. Le produit est associatif :  $a(bc) = (ab)c$ .
3. Il existe un élément neutre  $e \in G$  tel que  $ea = ae = a \quad (\forall a \in G)$ .
4. Chaque élément a un inverse noté  $a^{-1}$  tel que  $aa^{-1} = a^{-1}a = e$ .

Le groupe est dit *commutatif* si  $ab = ba \quad (\forall a, b)$ . Il est dit *fini* s'il possède un nombre fini d'éléments. Il est dit *discret* si le nombre d'éléments est fini ou dénombrable. Il est dit *continu* sinon.

Exemples :

1. L'opérateur parité  $\Pi$  constitue avec l'identité  $\mathbb{1}$  un groupe d'ordre 2 :  $\Pi^{-1} = \Pi$ ,  $\Pi^2 = \mathbb{1}$ .
2. L'ensemble des translations forme un groupe continu :

$$\begin{aligned} T(\vec{a})T(\vec{b}) &= T(\vec{a} + \vec{b}) \\ T(\vec{a})^{-1} &= T(-\vec{a}) \end{aligned} \tag{9.95}$$

3. L'ensemble des rotations forme un groupe continu. En effet, le groupe des rotations dans  $\mathbb{R}^3$  est isomorphe au groupe  $SO(3)$  des matrices orthogonales ( $\Pi^t = \Pi^{-1}$ ) de déterminant égal à +1, et le produit de deux matrices de  $SO(3)$  est une matrice de  $SO(3)$ . Mais  $R(\vec{a})R(\vec{b}) \neq R(\vec{a} + \vec{b})$  car les différentes composantes du moment cinétique ne commutent pas entre elles.

### 9.4.1 Représentation d'un groupe

On appelle représentation de dimension  $n$  d'un groupe tout ensemble de matrices ( $n \times n$ ) isomorphe au groupe et tel que si  $R(a)$  désigne la matrice associée à l'élément  $a$  du groupe, on ait :

$$R(ab) = R(a)R(b) \tag{9.96}$$

Exemples : les matrices de  $SO(3)$  forment une représentation de dimension 3 du groupe des rotations dans  $\mathbb{R}^3$ .

### Représentation irréductible

Si l'espace de dimension  $n$  dans lequel les matrices d'une représentation agissent peut être séparé en sous-espaces tels que toutes les matrices soient diagonales par bloc, la représentation est dite *réductible*. Si c'est impossible, la représentation est dite *irréductible*.

### Invariance et représentation

Supposons que  $H$  soit invariant par certaines opérations de symétrie, autrement dit qu'il commute avec les opérateurs  $U(a)$  associés aux éléments  $a$  d'un groupe  $G$ .

$$[H, U(a)] = 0 \quad (9.97)$$

On suppose par ailleurs que  $U(ab) = U(a)U(b)$ . Soit  $E$  une valeur propre  $n$  fois dégénérée de  $H$  :

$$H|\Psi_k\rangle = E|\Psi_k\rangle \quad , \quad k = 1 \dots n \quad (9.98)$$

Proposition : les matrices  $D(a)$  définies par

$$D_{ij}(a) = \langle \Psi_i | U(a) | \Psi_j \rangle \quad (9.99)$$

forment une représentation de dimension  $n$  du groupe  $G$ .

Démonstration : Comme  $H$  et  $U(a)$  commutent, on a :

$$HU(a)|\Psi_k\rangle = U(a)H|\Psi_k\rangle = EU(a)|\Psi_k\rangle \quad (9.100)$$

$U(a)|\Psi_k\rangle$  est donc vecteur propre de  $H$  de valeur propre  $E$ . Il appartient donc au sous-espace propre de valeur propre  $E$  et peut se décomposer dans ce sous-espace :

$$U(a)|\Psi_k\rangle = \sum_j |\Psi_j\rangle D_{jk}(a) \quad (9.101)$$

Appliquons une deuxième opération de symétrie :

$$\begin{aligned} U(b)U(a)|\Psi_k\rangle &= \sum_j U(b)|\Psi_j\rangle D_{jk}(a) \\ &= \sum_j \sum_l |\Psi_l\rangle D_{lj}(b) D_{jk}(a) \\ &= \sum_l |\Psi_l\rangle \sum_j D_{lj}(b) D_{jk}(a) \end{aligned}$$

Mais comme  $U(b)U(a) = U(ba)$ , on a aussi :

$$U(b)U(a)|\Psi_k\rangle = \sum_l |\Psi_l\rangle D_{lk}(ba) \quad (9.102)$$

on en déduit que :

$$D_{lk}(ba) = \sum_j D_{lj}(b)D_{jk}(a) \quad (9.103)$$

ou encore

$$D(ba) = D(b)D(a) \quad \text{CQFD} \quad (9.104)$$

Application : Si un hamiltonien commute avec les éléments d'un groupe, ses états propres peuvent être classés en fonction des représentations irréductibles auxquelles ils appartiennent. La *théorie des groupes* permet de déterminer uniquement sur la base des relations entre éléments du groupe les représentations irréductibles et la façon dont les vecteurs associés à une représentation irréductible se transforment par les éléments du groupe.

Exemple : la parité constitue un groupe avec l'identité :  $G = \{\mathbb{1}, \Pi\}$ . Ce groupe possède deux représentations irréductibles de dimension 1 : l'une correspond aux états pairs, l'autre aux états impairs.

### Représentation du groupe des rotations

Le groupe des rotations possède des représentations irréductibles de dimension  $2l + 1$  construites sur la base des états propres  $|l, m\rangle$  de  $\vec{L}$  et  $\vec{L}^2$ . Cette affirmation repose sur le résultat suivant :

Proposition :

$$\langle l'm'|e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\vec{L}}|l, m\rangle = 0 \quad \text{si } l \neq l' \quad (9.105)$$

Démonstration : dans le sous-espace  $|l, m\rangle$ , on peut faire le changement de base vers les états  $|l, m; \vec{\alpha}\rangle$  qui sont états propres de  $\vec{L} \cdot \vec{\alpha}$  et  $\vec{L}^2$ . Mais :

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\vec{L}}|l, m; \vec{\alpha}\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha m}|l, m; \vec{\alpha}\rangle \quad (9.106)$$

autrement dit l'opérateur  $e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\vec{L}}$  ne change pas la valeur de  $l$ , CQFD.

Du coup les matrices

$$D_{m'm}^{(l)}(\mathcal{R}(\vec{\alpha})) = \langle lm'|e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\vec{L}}|l, m\rangle \quad (9.107)$$

constituent une représentation de dimension  $2l + 1$  du groupe des rotations. On peut démontrer que ces représentations sont irréductibles et que ce sont les seules.

## 9.5 Vecteurs, tenseurs et théorème de Wigner Eckart

De même qu'il est utile de classer les opérateurs vectoriels en vecteurs axiaux ou polaires suivant comment ils se transforment vis-à-vis de la parité, il est très utile de

classer les familles d'opérateurs en vecteurs à 3 composantes et plus généralement en tenseurs à  $2l + 1$  composantes suivant la façon dont ils se transforment vis-à-vis des rotations.

### 9.5.1 Vecteurs

On dit que 3 opérateurs  $\hat{A}_x, \hat{A}_y, \hat{A}_z$  constituent les composantes d'un opérateur vectoriel (ou plus simplement d'un vecteur)  $\vec{A}$  si, sous l'action d'une rotation définie par  $\vec{\alpha}$ , on a :

$$\mathcal{R}^\dagger(\vec{\alpha})\vec{A}\mathcal{R}(\vec{\alpha}) = R_{\vec{\alpha}}\vec{A} \quad (9.108)$$

Exemple : d'après la définition même de  $\mathcal{R}(\vec{\alpha})$ , on a :  $\mathcal{R}^\dagger(\vec{\alpha})\hat{r}\mathcal{R}(\vec{\alpha}) = R_{\vec{\alpha}}\vec{r}$ . ( $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ ) constituent donc un vecteur.

Proposition :  $\vec{A}$  est un vecteur si et seulement si il vérifie les règles de commutation

$$[A_i, L_j] = i\hbar\epsilon^{ijk}A_k \quad (9.109)$$

Démonstration : D'après la démonstration faite pour établir la forme de l'opérateur de rotation, on a :

$$\begin{aligned} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\vec{L}}\hat{r}e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\vec{L}} &= R_{\vec{\alpha}}(\hat{r}) \\ \Leftrightarrow [\hat{x}_i, \hat{L}_j] &= i\hbar\epsilon^{ijk}\hat{x}_k \end{aligned} \quad (9.110)$$

Or cette démonstration ne fait aucune hypothèses supplémentaires sur  $\hat{r}$ . Elle peut donc être étendue sans aucune modification à tout opérateur  $\vec{A} = (A_x, A_y, A_z)$ .

Exemple :  $\hat{p}$  est un vecteur. En effet, nous avons vu à l'occasion de la résolution de l'équation de Schrödinger dans un potentiel central que  $[\hat{p}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\epsilon^{ijk}\hat{p}_k$ .

### 9.5.2 Tenseurs

Un *opérateur tensoriel* (ou tenseur) de rang  $n$  est un ensemble de  $n$  opérateurs  $T_1, \dots, T_n$  qui se transforment suivant :

$$\mathcal{R}(\vec{\alpha})T_k\mathcal{R}(\vec{\alpha})^{-1} = \sum_l T_l D_{lk}(R_{\vec{\alpha}}) \quad (9.111)$$

où les matrices  $D_{lk}(R_{\vec{\alpha}})$  constituent une représentation du groupe des rotations.

Remarque 1 : C'est bien une généralisation de la notion de vecteurs. En effet, pour un vecteur, on a :

$$\mathcal{R}(\vec{\alpha})^{-1}\hat{A}\mathcal{R}(\vec{\alpha}) = \bar{R}_{\vec{\alpha}}\hat{A} \quad (9.112)$$

où  $\bar{\bar{R}}_{\vec{\alpha}}$  désigne la matrice  $SO(3)$  décrivant la rotation définie par  $\vec{\alpha}$  en coordonnées cartésiennes. On en déduit :

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(\vec{\alpha})\mathcal{R}(\vec{\alpha})^{-1}\hat{A}\mathcal{R}(\vec{\alpha})\mathcal{R}(\vec{\alpha})^{-1} &= \bar{\bar{R}}_{\vec{\alpha}}\mathcal{R}(\vec{\alpha})\hat{A}\mathcal{R}(\vec{\alpha})^{-1} \\ \hat{A} &= \bar{\bar{R}}_{\vec{\alpha}}\mathcal{R}(\vec{\alpha})\hat{A}\mathcal{R}(\vec{\alpha})^{-1} \end{aligned} \quad (9.113)$$

Mais,  $\bar{\bar{R}}_{\vec{\alpha}}^{-1} = {}^t\bar{\bar{R}}_{\vec{\alpha}}$ , puisque  $\bar{\bar{R}}_{\vec{\alpha}}$  est une matrice orthogonale.

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(\vec{\alpha})\hat{A}\mathcal{R}(\vec{\alpha})^{-1} &= {}^t\bar{\bar{R}}_{\vec{\alpha}}\hat{A} \\ \mathcal{R}(\vec{\alpha})\hat{A}_i\mathcal{R}(\vec{\alpha})^{-1} &= \sum_j \left({}^t\bar{\bar{R}}_{\vec{\alpha}}\right)_{ij} \hat{A}_j \\ \mathcal{R}(\vec{\alpha})\hat{A}_i\mathcal{R}(\vec{\alpha})^{-1} &= \sum_j \hat{A}_j \left(\bar{\bar{R}}_{\vec{\alpha}}\right)_{ji} \end{aligned} \quad (9.114)$$

Remarque 2 : Cette convention pour définir les tenseurs vient d'un autre point de vue, celui des transformations canoniques. Par analogie avec la mécanique classique, une transformation canonique est une transformation qui ne change aucune propriété du système. Une telle transformation consiste à changer simultanément les vecteurs et les opérateurs. Mais si on change les vecteurs et les opérateurs à l'aide d'un opérateur  $U$  :

$$|\Psi\rangle \rightarrow U|\Psi\rangle \quad (9.115)$$

on doit changer les opérateurs :

$$A \rightarrow U\hat{A}U^\dagger \quad (9.116)$$

pour que les valeurs moyenne ne soient pas modifiées. En effet :

$$\begin{aligned} \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle &\rightarrow \langle U\Psi|U\hat{A}U^\dagger|U\Psi\rangle \\ &= \langle\Psi|U^\dagger U\hat{A}U^\dagger U|\Psi\rangle \\ &= \langle\Psi|A|\Psi\rangle \end{aligned}$$

Autrement dit, la transformation canonique associée à une opération de symétrie est décrite par :

$$\begin{cases} |\Psi\rangle &\rightarrow U|\Psi\rangle \\ \hat{A} &\rightarrow U\hat{A}U^\dagger \end{cases} \quad (9.117)$$

Comme en mécanique classique, une transformation canonique bien choisie peut considérablement simplifier le problème.

### 9.5.3 Tenseurs (sphériques) irréductibles de rang $k$ :

On appelle tenseur (sphérique) irréductible de rang  $k$ , le cas particulier de  $2k + 1$  opérateurs  $T_k^q$  qui se transforment à l'aide de la représentation irréductible de dimension  $2k + 1$  :

$$D_{mm'}^{(k)}(R_{\vec{\alpha}}) = \langle km' | e^{-i\vec{\alpha}\vec{L}/\hbar} | km \rangle \quad (9.118)$$

autrement dit qui se transforment d'après :

$$\mathcal{R}(\vec{\alpha}) T_k^q \mathcal{R}(\vec{\alpha})^{-1} = \sum_{q'=-k}^k T_k^{q'} D_{q'q}^{(k)}(R_{\vec{\alpha}}) \quad (9.119)$$

Proposition :

$$\begin{cases} [J_z, T_k^q] &= q T_k^q \\ [J_+, T_k^q] &= \sqrt{k(k+1) - q(q+1)} T_k^{q+1} \\ [J_-, T_k^q] &= \sqrt{k(k+1) - q(q-1)} T_k^{q-1} \end{cases} \quad (9.120)$$

Démonstration : Il suffit de considérer des rotations infinitésimales autour de  $\hat{x}, \hat{y}$  et  $\hat{z}$ , et d'utiliser les éléments de matrice des composantes de  $\vec{L}$  (voir exercice).

Proposition : Si  $\hat{A}$  est un vecteur, les opérateurs :

$$T_1^{-1} = \frac{\hat{A}_x - i\hat{A}_y}{\sqrt{2}} \quad , \quad T_1^0 = \hat{A}_z \quad , \quad T_1^1 = \frac{\hat{A}_x + i\hat{A}_y}{\sqrt{2}} \quad (9.121)$$

constituent un tenseur irréductible de rang 1.

Démonstration : Cela découle de la définition d'un vecteur à l'aide de ses commutateurs avec les composantes de  $\vec{L}$ , et de la proposition précédente (voir exercices).

L'intérêt de définir des tenseurs réside dans le fait que les éléments de matrice d'un tenseur se factorisent en le produit d'un coefficient de Clebsch-Gordan, et d'un facteur qui ne dépend pas des nombres quantiques relatifs à  $\hat{L}_z$  :

$$\langle j'm' | T_k^q | jm \rangle = \langle jkmq | jk j'm' \rangle \langle j' || T_k || j \rangle \quad (9.122)$$

où le premier facteur du membre de droite est un coefficient de Clebsch-Gordan, et le deuxième, appelé élément de matrice réduit, ne dépend ni de  $m$ , ni de  $m'$ , ni de  $q$ . Ce résultat est appelé théorème de Wigner-Eckart. Il permet de simplifier considérablement l'analyse des propriétés de nombreux opérateurs vu que les coefficients de Clebsch-Gordan sont tabulés. En particulier, on déduit aisément des propriétés de Clebsch-Gordan que  $\langle j'm' | T_k^q | jm \rangle = 0$  sauf si :

$$\begin{cases} m' = m + q \\ |j - j'| \leq k \leq j + j' \end{cases} \quad (9.123)$$

La première condition découle directement des propriétés des coefficients de Clebsch-Gordan. La deuxième condition vient du fait que  $\langle jkmq|jkj'm'\rangle = 0$  sauf si :

$$\begin{aligned}
 |j - k| \leq j' \leq j + k &\Leftrightarrow \begin{cases} j - k \leq j' \\ k - j \leq j' \\ j' \leq j + k \end{cases} \\
 &\Leftrightarrow \begin{cases} k \geq j - j' \\ k \leq j + j' \\ k \geq j' - j \end{cases} \\
 &\Leftrightarrow |j - j'| \leq k \leq j + j' \quad (9.124)
 \end{aligned}$$

La démonstration du théorème de Wigner-Eckart sera faite en devoir.

Proposition : À partir de deux vecteurs  $\vec{A}$  et  $\vec{B}$ , on peut former 3 tenseurs sphériques irréductibles de rang 0,1, et 2 :

$$\text{rang } 0 \rightarrow \vec{A} \cdot \vec{B} \quad (9.125)$$

$$\text{rang } 1 \rightarrow \vec{A} \wedge \vec{B} \quad (9.126)$$

$$\begin{aligned}
 \text{rang } 2 \rightarrow & (A_1 B_2 + A_2 B_1, A_1 B_3 + A_3 B_1, A_2 B_3 + A_3 B_2, \\
 & A_1 B_1 - A_2 B_2, 3A_3 B_3 - \vec{A} \cdot \vec{B}) \quad (9.127)
 \end{aligned}$$



# Chapitre 10

## Méthodes d'approximation I : Problèmes indépendants du temps

Il existe de nombreux problèmes - l'immense majorité! - pour lesquels on ne sait pas trouver exactement les états propres et les énergies propres de l'Hamiltonien. Différentes techniques approximatives existent permettant néanmoins d'obtenir des informations pertinentes.

### 10.1 Approche variationnelle

L'idée de base de cette méthode repose sur le théorème suivant, connu sous le nom de *principe variationnel* :

$$(\forall |\Psi\rangle) \quad \frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \geq E_0 \quad E_0(\text{énergie du fondamental}) \quad (10.1)$$

l'égalité n'étant vérifiée que pour le fondamental de  $H$ .

Démonstration : Soient  $|N\rangle$  les états propres de  $H$ . On peut écrire :

$$\begin{aligned} H &= \sum_N E_N |N\rangle\langle N| \\ \langle\Psi|H|\Psi\rangle &= \sum_N E_N |\langle\Psi|N\rangle|^2 \\ &\geq E_0 \sum_N |\langle\Psi|N\rangle|^2 = E_0 \sum_N \langle\Psi|N\rangle\langle N|\Psi\rangle \\ &= E_0 \langle\Psi|\Psi\rangle \quad \text{CQFD.} \end{aligned} \quad (10.2)$$

Autre démonstration : on peut décomposer  $|\Psi\rangle$  sur la base  $|N\rangle$ ,

$$\begin{aligned}
 |\Psi\rangle &= \sum_i c_i |i\rangle \\
 \Rightarrow \langle\Psi|H|\Psi\rangle &= \sum_i |c_i|^2 E_i \geq E_0 \sum_i |c_i|^2 = E_0 \langle\Psi|\Psi\rangle
 \end{aligned} \tag{10.3}$$

Ce principe variationnel peut être utilisé de plusieurs façons :

1. Il permet d'obtenir des bornes supérieures pour l'énergie du fondamental, ce qui peut être utile, en particulier pour des démonstrations rigoureuses.
2. Il permet de trouver une énergie fondamentale approchée en minimisant  $\frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}$  pour une famille de kets d'essai, ainsi que d'obtenir une fonction d'onde approchée du fondamental.

Exemple : considérons l'oscillateur harmonique 1D défini par l'hamiltonien

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \tag{10.4}$$

et essayons de trouver le minimum de  $\frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}$  à l'intérieur de la famille de kets définis par les fonctions d'onde  $\Psi_a(x) = \frac{1}{x^2+a}$  avec  $a > 0$ .

Formules utiles :

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{x^2+a} = \frac{1}{\sqrt{a}} [\arctan(\frac{x}{\sqrt{a}})]_{-\infty}^{+\infty} = \frac{\pi}{\sqrt{a}} \\
 \text{Posons } I_n &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{(x^2+a)^n} \\
 \frac{dI_n}{da} &= -n I_{n+1} \\
 \Rightarrow I_{n+1} &= -\frac{1}{n} \frac{dI_n}{da} \\
 \text{d'où } I_2 &= \frac{dI_1}{da} = \frac{\pi}{2} a^{-3/2} \\
 I_3 &= \frac{3\pi}{8} a^{-5/2} \\
 I_4 &= \frac{5\pi}{16} a^{-7/2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{x^2+a} \frac{d^2}{dx^2} \left( \frac{1}{x^2+a} \right) dx &= - \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{x^2+a} \right) \right]^2 dx \\
&+ \left[ \frac{1}{x^2+a} \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{x^2+a} \right) \right]_{-\infty}^{+\infty} \\
\frac{d}{dx} \frac{1}{x^2+a} &= \frac{-2x}{(x^2+a)^2} \\
\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{x^2+a} \frac{d^2}{dx^2} \left( \frac{1}{x^2+a} \right) dx &= - \int \frac{4x^2}{(x^2+a)^4} dx = 4[I_3 - aI_4] \\
\int x^2 \frac{dx}{(x^2+a)^2} &= I_1 - aI_2 \\
\Rightarrow \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \frac{-\hbar^2}{2m} (-4)[I_3 - aI_4] + \frac{1}{2} m \omega^2 [I_1 - aI_2] \\
\langle \Psi | \Psi \rangle &= I_2 \\
\Rightarrow \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} &= \frac{\hbar^2}{4m a} + \frac{1}{2} m \omega^2 a = E(a) \\
\frac{dE}{da} &= 0 \text{ pour} \\
\Leftrightarrow a_{min} &= \frac{\hbar}{\sqrt{2} m \omega} \\
\Rightarrow E_{min} = E(a_{min}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \hbar \omega \tag{10.5}
\end{aligned}$$

Cette énergie est supérieure à la valeur exacte  $\frac{\hbar\omega}{2}$  comme il se doit.

Cette méthode variationnelle est très utile lorsqu'on a une bonne intuition des propriétés du système. Elle est à la base de la théorie des atomes et des molécules (Hartree Fock pour le problème à plusieurs électrons), et elle est à l'origine de plusieurs prix Nobel (théorie de la supraconductivité, théorie de l'effet Hall quantique...).

## 10.2 Théorie des perturbations non dégénérées

Supposons que l'hamiltonien d'un système soit de la forme

$$H = H_0 + \hat{V} \tag{10.6}$$

où  $H_0$  est l'hamiltonien que l'on sait résoudre exactement (par exemple un oscillateur harmonique) et  $\hat{V}$  est un terme complémentaire appelé *perturbation* tel que  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$  ne possède plus de solution exacte (par exemple un terme d'ordre supérieur à 2 en  $\hat{x}$ ).

Appelons  $|\varphi_p\rangle$  les états propres de  $H_0$  et  $\epsilon_p$  les énergies propres :

$$H_0|\varphi_p\rangle = \epsilon_p|\varphi_p\rangle \quad (10.7)$$

et soit  $|\varphi_n\rangle$  un état propre normalisé *non-dégénéré*. Si la perturbation est "petite", on peut espérer trouver un état propre de  $H$  "proche" de  $|\varphi_n\rangle$  dont l'énergie sera "proche" de  $\epsilon_n$ .

Plus précisément, considérons le problème plus général donné par

$$H = H_0 + \lambda\hat{V} \quad (10.8)$$

Si  $\lambda$  est suffisamment petit, on peut espérer écrire la solution sous la forme d'un développement en puissances de  $\lambda$  :

$$\begin{aligned} |\Psi_n\rangle &= |\varphi_n\rangle + \lambda|\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots \\ E_n &= \epsilon_n + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (10.9)$$

Si le rayon de convergence de cette série est supérieur ou égal à 1, on aura une bonne approximation de l'énergie du problème initial  $H = H_0 + V$  en prenant  $\lambda = 1$  et en se limitant à quelques termes.

Essayons donc de déterminer les termes de cette série.

Hypothèse : on a la liberté de choisir la normalisation de  $|\Psi_n\rangle$ . Le choix le plus commode consiste à prendre  $\langle\varphi_n|\Psi_n\rangle = 1$  pour tout  $\lambda$ , autrement dit  $\langle\varphi_n|\Psi_n^{(i)}\rangle = 0$  pour tout  $i$ .

Reportons les expressions de  $|\Psi_n\rangle$  et  $E_n$  en puissances de  $\lambda$  dans l'équation de Schrödinger :

$$(H_0 + \lambda\hat{V})|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle$$

Il vient :

$$\begin{aligned} &(H_0 + \lambda\hat{V})(|\varphi_n\rangle + \lambda|\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots) \\ &= (\epsilon_n + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots)(|\varphi_n\rangle + \lambda|\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots) \end{aligned} \quad (10.10)$$

Cette équation doit être vraie à chaque ordre en  $\lambda$ .

1. Ordre 0 :

$$H_0|\varphi_n\rangle = \epsilon_n|\varphi_n\rangle \quad (10.11)$$

2. Ordre 1

$$H_0|\Psi_n^{(1)}\rangle + \hat{V}|\varphi_n\rangle = \epsilon_n|\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\varphi_n\rangle \quad (10.12)$$

3. Ordre k ( $\geq 2$ ) :

$$H_0|\Psi_n^{(k)}\rangle + \hat{V}|\Psi_n^{(k-1)}\rangle = \epsilon_n|\Psi_n^{(k)}\rangle + E_n^{(1)}|\Psi_n^{(k-1)}\rangle + \dots + E_n^{(k-1)}|\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(k)}|\varphi_n\rangle \quad (10.13)$$

Faisons le produit scalaire de l'ordre 1 par  $\langle\varphi_n|$  :

$$\langle\varphi_n|H_0|\Psi_n^{(1)}\rangle + \langle\varphi_n|\hat{V}|\varphi_n\rangle = \epsilon_n\langle\varphi_n|\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle$$

Le premier terme du membre de gauche est égal à  $\epsilon_n\langle\varphi_n|\Psi_n^{(1)}\rangle$  puisque  $H_0|\varphi_n\rangle = \epsilon_n|\varphi_n\rangle$ , et il est nul puisque  $\langle\varphi_n|\Psi_n^{(1)}\rangle = 0$ , de même que le premier terme du membre de droite. Il vient donc :

$$\boxed{E_n^{(1)} = \langle\varphi_n|\hat{V}|\varphi_n\rangle} \quad (10.14)$$

De même, si nous faisons le produit scalaire de l'ordre  $k$  avec  $|\varphi_n\rangle$ , il vient :

$$E_n^{(k)} = \langle\varphi_n|\hat{V}|\Psi_n^{(k-1)}\rangle \quad (10.15)$$

Pour que l'algorithme soit complet, il faut savoir déterminer  $|\Psi_n^{(k)}\rangle$  connaissant  $E_n^{(1)} \dots E_n^{(k)}$  et  $\Psi_n^{(1)} \dots \Psi_n^{(k-1)}$ . Comme les  $|\Psi_n^{(k)}\rangle$  sont par hypothèse orthogonaux à  $|\varphi_n\rangle$ , il suffit de connaître la projection de  $|\Psi_n^{(k)}\rangle$  sur tous les  $|\varphi_m\rangle$ ,  $m \neq n$ . Faisons donc le produit scalaire de l'ordre  $k$  avec  $\langle\varphi_m|$ . Il vient :

$$\begin{aligned} & \langle\varphi_m|H_0|\Psi_n^{(k)}\rangle + \langle\varphi_m|\hat{V}|\Psi_n^{(k-1)}\rangle \\ = & \epsilon_n\langle\varphi_m|\Psi_n^{(k)}\rangle + E_n^{(1)}\langle\varphi_m|\Psi_n^{(k-1)}\rangle + \dots + E_n^{(k)}\langle\varphi_m|\varphi_n\rangle \\ \Rightarrow & \epsilon_m\langle\varphi_m|\Psi_n^{(k)}\rangle + \langle\varphi_m|\hat{V}|\Psi_n^{(k-1)}\rangle \\ = & \epsilon_n\langle\varphi_m|\Psi_n^{(k)}\rangle + E_n^{(1)}\langle\varphi_m|\Psi_n^{(k-1)}\rangle + \dots + E_n^{(k-1)}\langle\varphi_m|\Psi_n^{(1)}\rangle \end{aligned}$$

$$\boxed{\langle\varphi_m|\Psi_n^{(k)}\rangle = \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} \left( \langle\varphi_m|\hat{V}|\Psi_n^{(k-1)}\rangle - E_n^{(1)}\langle\varphi_m|\Psi_n^{(k-1)}\rangle - \dots - E_n^{(k-1)}\langle\varphi_m|\Psi_n^{(1)}\rangle \right)}$$

Pour trouver  $|\Psi_n^{(k)}\rangle$ , il suffit donc de connaître  $|\Psi_n^{(1)}\rangle, \dots, |\Psi_n^{(k-1)}\rangle$  et  $E_n^{(1)} \dots E_n^{(k-1)}$ . Les conditions sont bien remplies. On n'a même pas besoin de  $E_n^{(k)}$ . C'est la théorie de *Rayleigh - Schrödinger*.

Cas particulier :

Faisons le calcul à l'ordre 2. On a déjà trouvé  $E_n^{(1)} = \langle\varphi_n|\hat{V}|\varphi_n\rangle$ . Faisons le produit scalaire de l'ordre 1 par  $|\varphi_m\rangle$ .

$$\langle\varphi_m|\Psi_n^{(1)}\rangle = \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} \langle\varphi_m|\hat{V}|\varphi_n\rangle \quad (10.16)$$

ce qui définit  $|\Psi_n^{(1)}\rangle$ .

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle \varphi_n | \hat{V} | \Psi_n^{(1)} \rangle \\ &= \sum_m \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \Psi_n^{(1)} \rangle \\ &= \sum_{m \neq n} \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \Psi_n^{(1)} \rangle \end{aligned}$$

puisque  $\langle \varphi_n | \Psi_n^{(1)} \rangle = 0$ , d'où :

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (10.17)$$

Remarques :

- 1) Si  $|\varphi_n\rangle$  est le fondamental,  $\epsilon_n - \epsilon_m < 0$  ( $\forall m$ ). Le terme de deuxième ordre abaisse donc toujours l'énergie du fondamental.
- 2) Il apparaît dans toutes les formules des dénominateurs du type  $\frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m}$  pour  $m \neq n$ . C'est une indication que cette approche ne peut pas s'appliquer à un niveau dégénéré. Ce cas sera traité dans le paragraphe suivant.

Pour continuer, il faut calculer le fondamental à l'ordre 2. D'après ce qui précède, il est donné par :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_m | \Psi_n^{(2)} \rangle &= \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} \left( \langle \varphi_m | \hat{V} | \Psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(1)} \langle \varphi_m | \Psi_n^{(1)} \rangle \right) \\ &= \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} \left( \sum_{p \neq n} \langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_p \rangle \langle \varphi_p | \Psi_n^{(1)} \rangle - \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_m | \Psi_n^{(1)} \rangle \right) \\ &= \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} \left( \sum_{p \neq n} \frac{\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_p \rangle \langle \varphi_p | \hat{V} | \varphi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_p} - \frac{\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \right) \end{aligned}$$

### 10.2.1 Normalisation

Si l'on veut calculer la valeur moyenne d'une observable dans l'état perturbé, il faut écrire :

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\langle \Psi_n | \hat{O} | \Psi_n \rangle}{\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle} \quad (10.18)$$

Comme la norme de  $|\Psi_n\rangle$  a été fixée par  $\langle \varphi_n | \Psi_n \rangle = 1$ ,  $\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle \neq 1$ . Il faut donc calculer cette quantité. D'après le développement

$$|\Psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \lambda |\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (10.19)$$

on a :

$$\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = 1 + \sum_{k,l=1}^{+\infty} \lambda^{k+l} \langle \Psi_n^{(k)} | \Psi_n^{(l)} \rangle \quad (10.20)$$

On voit que le premier terme est d'ordre 2. A cet ordre, on a :

$$\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = 1 + \lambda^2 \langle \Psi_n^{(1)} | \Psi_n^{(1)} \rangle \quad (10.21)$$

soit

$$\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = 1 + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \langle \Psi_n^{(1)} | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \Psi_n^{(1)} \rangle \quad (10.22)$$

$$\boxed{\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = 1 + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle|^2}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2}} \quad (10.23)$$

### 10.2.2 Condition de validité du développement

Il n'est pas possible de déterminer le rayon de convergence de la série pour l'énergie car on ne connaît pas la forme explicite du développement. Une condition "raisonnable" de validité est que le coefficient du terme  $\lambda^2$  soit petit par rapport à celui en  $\lambda$ . Or, si on désigne par  $\Delta$  la différence entre  $\epsilon_n$  et le niveau le plus proche, on a bien sûr :

$$\begin{aligned}
 |E_n^{(2)}| &= \left| \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle|^2}{(\epsilon_n - \epsilon_m)} \right| \\
 &\leq \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle|^2}{|\epsilon_n - \epsilon_m|} \\
 &\leq \frac{1}{\Delta} \sum_{m \neq n} |\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle|^2 \\
 &= \frac{1}{\Delta} \left( \sum_m \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle - |\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_n \rangle|^2 \right) \\
 &= \frac{1}{\Delta} \left( \langle \varphi_n | \hat{V}^2 | \varphi_n \rangle - \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_n \rangle^2 \right)
 \end{aligned}$$

La condition  $|E_n^{(2)}| \ll |E_n^{(1)}|$  sera donc satisfaite dès que :

$$\Delta \gg \left| \frac{\langle \varphi_n | \hat{V}^2 | \varphi_n \rangle}{\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_n \rangle} - \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_n \rangle \right| \quad (10.24)$$

De façon plus simple, tronquer la série de perturbation a des chances d'être une bonne approximation si les éléments de matrice de la perturbation sont petits par rapport à l'écart entre niveaux. En effet, les coefficients de  $|\Psi_n^{(1)}\rangle$  sont petits dès que

$$\left| \frac{\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \right| \ll 1 \quad (10.25)$$

### 10.2.3 Théorie de Brillouin-Wigner

L'approche de Rayleigh-Schrödinger est très simple et extrêmement utile jusqu'à l'ordre 2 pour l'énergie. Au-delà, c'est rapidement inextricable. En particulier, l'expression pour les vecteurs propres n'est pas particulièrement transparente. On peut obtenir une expression plus simple de la façon suivante. Soit  $|\Psi_n\rangle$  un état propre de  $H = H_0 + \lambda \hat{V}$  de valeur propre  $E_n$ . Avec la normalisation  $\langle \varphi_n | \Psi_n \rangle = 1$ , il se décompose sur la base non perturbée suivant :

$$|\Psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{m \neq n} |\varphi_m\rangle \langle \varphi_m | \Psi_n \rangle \quad (10.26)$$

Les composantes  $\langle \varphi_m | \Psi_n \rangle$  sont des  $O(\lambda)$  puisqu'elles tendent vers 0 quand  $\lambda$  tend vers 0. Faisons apparaître explicitement cette propriété en faisant le produit scalaire de  $(H_0 + \lambda \hat{V})|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle$  par  $\langle \varphi_m |$ . Il vient :

$$(E_n - \epsilon_m)\langle \varphi_m | \Psi_n \rangle = \lambda \langle \varphi_m | \hat{V} | \Psi_n \rangle \quad (10.27)$$

ou encore

$$\langle \varphi_m | \Psi_n \rangle = \lambda \frac{\langle \varphi_m | \hat{V} | \Psi_n \rangle}{(E_n - \epsilon_m)} \quad (10.28)$$

En reportant cette expression dans la décomposition de  $|\Psi_n\rangle$  sur la base non perturbée, il vient :

$$|\Psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} |\varphi_m\rangle \frac{\langle \varphi_m | \hat{V} | \Psi_n \rangle}{E_n - \epsilon_m} \quad (10.29)$$

En itérant cette équation, il vient :

$$\begin{aligned} |\Psi_n\rangle &= |\varphi_n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} |\varphi_m\rangle \frac{\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle}{E_n - \epsilon_m} \\ &+ \lambda^2 \sum_{m \neq n, j \neq n} |\varphi_m\rangle \frac{1}{E_n - \epsilon_m} \langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_j \rangle \frac{1}{E_n - \epsilon_j} \langle \varphi_j | \hat{V} | \varphi_n \rangle + \dots \end{aligned}$$

Si on fait un développement de  $E_n$  en puissance de  $\lambda$ , on retrouve bien sûr la même théorie que précédemment. Mais la simplicité du développement formel permet de trouver simplement une équation pour l'énergie à un ordre arbitrairement élevé.

Revenons en effet à l'équation de Schrödinger :

$$(H_0 + \lambda \hat{V})|\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle \quad (10.30)$$

Le produit scalaire par  $\langle \varphi_n |$  conduit à :

$$E_n = \epsilon_n + \lambda \langle \varphi_n | \hat{V} | \Psi_n \rangle \quad (10.31)$$

Si on injecte l'expression précédente de  $|\Psi_n\rangle$ , on obtient une équation pour  $E_n$  :

$$\begin{aligned} E_n = \epsilon_n &+ \lambda \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_n \rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_m \rangle \frac{1}{E_n - \epsilon_m} \langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle \\ &+ \lambda^3 \sum_{m \neq n, j \neq n} \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_m \rangle \frac{1}{E_n - \epsilon_m} \langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_j \rangle \frac{1}{E_n - \epsilon_j} \langle \varphi_j | \hat{V} | \varphi_n \rangle + \dots \end{aligned} \quad (10.32)$$

Si on la tronque à un ordre donné, la solution est identique à la solution de Rayleigh-Schrödinger au même ordre, mais elle contient des termes d'ordre supérieur.

Cette théorie s'appelle la méthode de *Brillouin-Wigner*. Il faut résoudre (en général numériquement) une équation polynomiale, mais à un ordre donné les résultats

sont en général meilleurs que ceux de la théorie de Rayleigh-Schrödinger car l'énergie contient également une infinité de termes d'ordre supérieur du développement de Rayleigh-Schrödinger.

### 10.3 Théorie des perturbations dégénérées

Supposons qu'un niveau  $\epsilon_n$  de  $H_0$  soit dégénéré, et désignons par  $\varphi_{n_i}$ ,  $i = 1 \dots k$  une base orthonormée de fonctions propres de  $H_0$  d'énergie  $\epsilon_n$ . La théorie de Rayleigh-Schrödinger est en échec dès le calcul de  $\Psi_n^{(1)}$  car il apparaîtrait des termes

$$\frac{\langle \varphi_{n_i} | \hat{V} | \varphi_{n_j} \rangle}{\epsilon_{n_i} - \epsilon_{n_j}} \quad (10.33)$$

dont le dénominateur est nul. Néanmoins, ces dénominateurs n'apparaissent qu'avec le numérateur  $\langle \varphi_{n_i} | \hat{V} | \varphi_{n_j} \rangle$ . Du coup, si la base du sous-espace d'énergie  $\epsilon_n$  est choisie de telle sorte que les éléments de matrice non diagonaux de  $\hat{V}$  soient nuls, on ne devrait plus avoir de problème. Cela suggère de chercher les états propres du problème perturbé sous la forme :

$$|\Psi_n\rangle = \sum_j \langle \varphi_{n_j} | \Psi_n \rangle | \varphi_{n_j} \rangle + \sum_m \langle \varphi_m | \Psi_n \rangle | \varphi_m \rangle \quad (10.34)$$

où les composantes  $\langle \varphi_{n_j} | \Psi_n \rangle$  sont des  $O(1)$  et les composantes  $\langle \varphi_m | \Psi_n \rangle$  sont des  $O(\lambda)$ . L'équation aux valeurs propres

$$(H_0 + \lambda \hat{V}) | \Psi_n \rangle = E_n | \Psi_n \rangle \quad (10.35)$$

projetée sur un bra  $\langle \varphi_{n_i} |$  du sous-espace dégénéré conduit à :

$$(E_n - \epsilon_n) \langle \varphi_{n_i} | \Psi_n \rangle = \lambda \langle \varphi_{n_i} | \hat{V} | \Psi_n \rangle \quad (10.36)$$

En utilisant la décomposition de  $|\Psi_n\rangle$  sur la base des états propres non perturbés dans le membre de droite de cette équation, il vient :

$$(E_n - \epsilon_n) \langle \varphi_{n_i} | \Psi_n \rangle = \lambda \sum_j \langle \varphi_{n_i} | \hat{V} | \varphi_{n_j} \rangle \langle \varphi_{n_j} | \Psi_n \rangle + \lambda \sum_m \langle \varphi_{n_i} | \hat{V} | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \Psi_n \rangle \quad (10.37)$$

Dans ces équations,  $E_n$  et  $|\Psi_n\rangle$  doivent être considérés comme les inconnues. L'objectif est de déterminer des solutions approximatives valables à un ordre donné en  $\lambda$ . Nous allons faire ce calcul jusque'à l'ordre 2.

### 10.3.1 Calcul au premier ordre

Comme  $\langle \varphi_m | \Psi_n \rangle = O(\lambda)$ , le deuxième terme du membre de droite est un  $O(\lambda^2)$ . Au premier ordre significatif, on peut donc laisser tomber ce terme, ce qui conduit à l'équation :

$$(E_n - \epsilon_n) \langle \varphi_{n_i} | \Psi_n \rangle = \lambda \sum_j \langle \varphi_{n_i} | \hat{V} | \varphi_{n_j} \rangle \langle \varphi_{n_j} | \Psi_n \rangle \quad (10.38)$$

L'ensemble de ces équations pour  $i = 1, \dots, k$  est équivalent à un problème de diagonalisation de matrice. En effet, si l'on définit le vecteur  $\vec{u}$  de composantes  $(\langle \varphi_{n_1} | \Psi_n \rangle, \dots, \langle \varphi_{n_k} | \Psi_n \rangle)$  et la matrice  $M^{(1)}$  de dimension  $(k \times k)$  par :

$$M_{ij}^{(1)} = \lambda \langle \varphi_{n_i} | \hat{V} | \varphi_{n_j} \rangle \quad (10.39)$$

le système se réécrit :

$$M^{(1)} \vec{u} = (E_n - \epsilon_n) \vec{u} \quad (10.40)$$

Ce problème aux valeurs propres possède  $k$  solutions. Si l'on désigne par  $E_{n,i}^{(1)}$  les  $k$  valeurs propres de la matrice  $M^{(1)}$ , où  $i$  peut prendre toutes les valeurs de 1 à  $k$ , et par  $\vec{u}^i$  les vecteurs propres associés, les  $k$  solutions  $E_{n,i}$  et  $|\Psi_{n,i}\rangle$  sont données par

$$\begin{aligned} E_{n,i} &= \epsilon_n + E_{n,i}^{(1)} \\ \langle \varphi_{n_j} | \Psi_{n,i} \rangle &= u_j^i \end{aligned} \quad (10.41)$$

A ce niveau approximation, les corrections à l'énergie sont d'ordre 1 en  $\lambda$  alors que les composantes  $\langle \varphi_{n_j} | \Psi_{n,i} \rangle$  sont des  $O(1)$ .

L'ensemble des vecteurs propres  $\{|\Psi_{n,1}\rangle, \dots, |\Psi_{n,k}\rangle\}$  constitue une nouvelle base du sous-espace d'énergie  $\epsilon_n$ , et ils satisfont :

$$\langle \Psi_{n,i} | \hat{V} | \Psi_{n,j} \rangle = E_{n,i} \delta_{ij} \quad (10.42)$$

C'est donc bien la base qui annule les éléments non diagonaux de  $\hat{V}$ .

Remarque 1 :  $E_{n,i}^{(1)} \neq \langle \varphi_{n_i} | \hat{V} | \varphi_{n_i} \rangle$  !

Remarque 2 : En général, les corrections  $E_{n,i}^{(1)}$  sont toutes différentes. On dit alors que la perturbation a levé la dégénérescence.

Exemple :

Considérons 2 niveaux dégénérés  $|\varphi_1\rangle$  et  $|\varphi_2\rangle$ . La levée de dégénérescence est obtenue en diagonalisant la matrice  $\hat{V}_{ij} = \langle \varphi_{n_i} | \hat{V} | \varphi_{n_j} \rangle$ , ce qui correspond à l'équation aux valeurs propres :

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{aligned} (V_{11} - E)(V_{22} - E) - |V_{12}|^2 &= 0 \\ E^2 - E(V_{11} + V_{22}) + V_{11}V_{22} - |V_{12}|^2 &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= \frac{1}{2}[V_{11} + V_{22} \pm \sqrt{(V_{11} + V_{22})^2 - 4V_{11}V_{22} + 4|V_{12}|^2}] \\ &= \frac{1}{2}(V_{11} + V_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2} \end{aligned} \quad (10.43)$$

En particulier, si les éléments diagonaux sont égaux ( $V_{11} = V_{22} = V$ ), il vient :

$$E_{\pm}^{(1)} = V \pm |V_{12}| \quad (10.44)$$

$$\Rightarrow E_+^{(1)} - E_-^{(1)} = 2|V_{12}| \quad (10.45)$$

La levée de dégénérescence est *linéaire* dans les termes non diagonaux. Ce résultat est à contraster avec la contribution des éléments de matrice non diagonaux avec des états non dégénérés au départ, qui est elle toujours quadratique.

Si  $V_{12} = 0$  on trouve

$$\begin{cases} E_+^{(1)} = V_{11} \\ E_-^{(1)} = V_{22} \end{cases}$$

Mais si  $V_{12} \neq 0$ , ce n'est pas le cas (voir remarque ci-dessus)!

### 10.3.2 Calcul au deuxième ordre

Pour aller à l'ordre suivant, il faut revenir à l'équation :

$$(E_n - \epsilon_n)\langle \varphi_{n_i} | \Psi_n \rangle = \lambda \sum_j \langle \varphi_{n_i} | \hat{V} | \varphi_{n_j} \rangle \langle \varphi_{n_j} | \Psi_n \rangle + \lambda \sum_m \langle \varphi_{n_i} | \hat{V} | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \Psi_n \rangle \quad (10.46)$$

et garder les termes du deuxième ordre. Pour cela, il suffit de déterminer  $\langle \varphi_m | \Psi_n \rangle$  au premier ordre en  $\lambda$ . A cet effet, projetons l'équation aux valeurs propres

$$(H_0 + \lambda \hat{V}) | \Psi_n \rangle = E_n | \Psi_n \rangle \quad (10.47)$$

sur  $\langle \varphi_m |$ . Il vient :

$$(E_n - \epsilon_m)\langle \varphi_m | \Psi_n \rangle = \lambda \langle \varphi_m | \hat{V} | \Psi_n \rangle \quad (10.48)$$

ou encore

$$\langle \varphi_m | \Psi_n \rangle = \lambda \frac{\langle \varphi_m | \hat{V} | \Psi_n \rangle}{E_n - \epsilon_m} \quad (10.49)$$

Pour obtenir un expression d'ordre 1 en  $\lambda$ , il suffit de garder les termes d'ordre 0 en  $\lambda$  dans la fraction. Cela revient à remplacer  $E_n$  par  $\epsilon_n$ , et à ne garder que

les composantes  $\langle \varphi_{n_i} | \Psi_n \rangle$  de  $|\Psi_n\rangle$  dans la décomposition de  $|\Psi_n\rangle$  sur la base non perturbée, ce qui conduit à :

$$\langle \varphi_m | \Psi_n \rangle = \lambda \sum_i \frac{\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_{n_i} \rangle \langle \varphi_{n_i} | \Psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} + O(\lambda^2)$$

En injectant cette expression dans l'équation (10.46), il vient.

$$\begin{aligned} (E_n - \epsilon_n) \langle \varphi_{n_i} | \Psi_n \rangle &= \lambda \sum_j \langle \varphi_{n_i} | \hat{V} | \varphi_{n_j} \rangle \langle \varphi_{n_j} | \Psi_n \rangle \\ &\quad + \lambda^2 \sum_j \sum_m \frac{\langle \varphi_{n_i} | \hat{V} | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_{n_j} \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \langle \varphi_{n_j} | \Psi_n \rangle \end{aligned}$$

ou encore

$$(E_n - \epsilon_n) \langle \varphi_{n_i} | \Psi_n \rangle = \sum_j \left( \lambda \langle \varphi_{n_i} | \hat{V} | \varphi_{n_j} \rangle + \lambda^2 \sum_m \frac{\langle \varphi_{n_i} | \hat{V} | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_{n_j} \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \right) \langle \varphi_{n_j} | \Psi_n \rangle$$

Comme dans le calcul au premier ordre, l'ensemble de ces équations pour  $i = 1, \dots, k$  correspond à un problème aux valeurs propres qui peut se réécrire :

$$M^{(2)} \vec{v} = (E_n - \epsilon_n) \vec{v} \quad (10.50)$$

où on a introduit la matrice

$$M_{ij}^{(2)} = \lambda \langle \varphi_{n_i} | \hat{V} | \varphi_{n_j} \rangle + \lambda^2 \sum_m \frac{\langle \varphi_{n_i} | \hat{V} | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_{n_j} \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (10.51)$$

Si l'on désigne par  $E_{n,i}^{(2)}$  les valeurs propres de la matrice  $M^{(2)}$  et par  $\vec{v}^i$  les vecteurs propres associés, les  $k$  solutions  $E_{n,i}$  et  $|\Psi_{n,i}\rangle$  sont données par

$$\begin{aligned} E_{n,i} &= \epsilon_n + E_{n,i}^{(2)} \\ \langle \varphi_{n_j} | \Psi_{n,i} \rangle &= v_j^i \\ \langle \varphi_m | \Psi_{n,i} \rangle &= \lambda \sum_j \frac{\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_{n_j} \rangle v_j^i}{\epsilon_n - \epsilon_m} \end{aligned}$$

A cette approximation, les corrections à l'énergie sont exactes jusqu'à l'ordre 2 en  $\lambda$ , alors que les vecteurs propres sont exacts jusqu'à l'ordre 1. Les composantes  $\langle \varphi_{n_j} | \Psi_{n,i} \rangle$  sont la somme d'une contribution  $O(1)$  et d'une contribution  $O(\lambda)$ . Par contre, les composantes  $\langle \varphi_m | \Psi_{n,i} \rangle$  sont, comme il se doit, des  $O(\lambda)$ .

Remarque 1 : La correction à l'énergie valable jusqu'à l'ordre 2 n'est pas la somme de la correction d'ordre 1 et d'une correction d'ordre 2 calculée indépendamment. En

théorie des perturbations dégénérées, les corrections valables jusqu'à un ordre donné se calculent comme les valeurs propres d'une matrice qui contient des contributions de tous les ordres inférieurs.

Remarque 2 : Pour aller au-delà de l'ordre 1, il n'y a pas d'algorithme récurent du même type que celui de Rayleigh-Schrödinger qui permet de calculer simplement les corrections à un ordre donné sur la base des résultats aux ordres précédents. Une théorie systématique consiste à établir la forme de l'opérateur qui agit dans le sous-espace dégénéré et dont les valeurs propres donnent les corrections à l'énergie à un ordre donné. Cet opérateur s'appelle l'Hamiltonien effectif. Sa dérivation systématique sort du cadre de ce cours. Une dérivation de l'Hamiltonien effectif à l'ordre 2 est présentée dans la section suivante.

Remarque 3 : Si, par exemple pour des raisons de symétrie,  $\langle \varphi_{n_j} | \hat{V} | \varphi_{n_i} \rangle = 0$ , la dégénérescence ne sera levée qu'au second ordre, et les valeurs propres correspondent à la diagonalisation de la matrice

$$\sum_m \frac{\langle \varphi_{n_j} | \hat{V} | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_{n_i} \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (10.52)$$

Les situations où la dégénérescence n'est pas levée au premier ordre sont fréquentes, et la théorie des perturbations dégénérées au second ordre est un outil d'usage très courant.

### 10.3.3 Hamiltonien effectif

De façon générale, la détermination à un ordre quelconque des niveaux obtenus à partir d'un sous-espace dégénéré par l'application d'une perturbation  $\hat{V}$  se ramène à la diagonalisation d'un opérateur appelé "Hamiltonien effectif" agissant dans ce sous-espace dégénéré.

Posons  $H = H_0 + \hat{V}$  et considérons un niveau  $\epsilon_0$  dégénéré de  $H_0$ . Soit  $|\Psi_0\rangle$  un état propre exact de  $H$  d'énergie  $E_0$  proche de  $\epsilon_0$ . Il satisfait

$$H|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle \quad (10.53)$$

Désignons par  $P$  le projecteur sur le sous-espace dégénéré, et par  $Q$  son complémentaire ( $Q = \mathbb{1} - P$ ) qui projette sur tous les autres états. On cherche donc un opérateur tel que

$$H_{eff}P|\Psi_0\rangle = E_0P|\Psi_0\rangle \quad (10.54)$$

Comme  $P + Q = \mathbb{1}$ , l'équation (10.53) peut se réécrire :

$$(P + Q)H(P + Q)|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle \quad (10.55)$$

En multipliant à gauche par  $P$  ou par  $Q$ , et en utilisant les propriétés  $PQ = QP = 0$  et  $Q^2 = Q$ , il vient :

$$\begin{aligned} PHP|\Psi_0\rangle + PHQ^2|\Psi_0\rangle &= E_0P|\Psi_0\rangle \\ \text{et } QHP|\Psi_0\rangle + QHQ^2|\Psi_0\rangle &= E_0Q|\Psi_0\rangle \end{aligned}$$

On déduit de la deuxième équation :

$$\begin{aligned} QHP|\Psi_0\rangle &= (E_0 - QHQ)Q|\Psi_0\rangle \\ \text{soit } Q|\Psi_0\rangle &= (E_0 - QHQ)^{-1}QHP|\Psi_0\rangle \end{aligned}$$

Et de la première :

$$PHP|\Psi_0\rangle + PHQ \frac{1}{E_0 - QHQ} QHP|\Psi_0\rangle = E_0P|\Psi_0\rangle \quad (10.56)$$

Donc

$$\begin{aligned} H_{eff} &= PHP + PHQ \frac{1}{E_0 - QHQ} QHP \\ &= PH_0P + PVP + PHQ \frac{1}{E_0 - QHQ} QHP \end{aligned} \quad (10.57)$$

Comme  $H_0$  est diagonal dans le sous-espace dégénéré,  $QH_0P = \epsilon_0QP = 0$ , donc  $QHP = Q\hat{V}P$ . Finalement :

$$\boxed{H_{eff} = PH_0P + P\hat{V}P + PVQ \frac{1}{E_0 - QHQ} QVP} \quad (10.58)$$

Ce résultat est exact, mais il contient l'énergie inconnue  $E_0$ . Suivant la façon dont on développe le dénominateur  $\frac{1}{E_0 - QHP}$ , on peut obtenir des théories de perturbation de type Rayleigh-Schrödinger ou Brillouin-Wigner. Pour deux opérateurs  $A$  et  $B$ , on peut écrire :

$$\frac{1}{A - B} = \frac{1}{A} \sum_{n=0}^{\infty} \left( B \frac{1}{A} \right)^n \quad (10.59)$$

En effet,

$$(A - B)^{-1} = [(1 - BA^{-1})A]^{-1} = A^{-1}(1 - BA^{-1})^{-1} = A^{-1} \sum_{n=0}^{+\infty} (BA^{-1})^n \quad (10.60)$$

Posons

$$\begin{aligned} A &= \epsilon_0 - QH_0Q \\ B &= QVQ - E_0 + \epsilon_0 \end{aligned} \tag{10.61}$$

On en déduit le développement :

$$H_{eff} = PH_0P + PV P + PVQ \frac{1}{\epsilon_0 - QH_0Q} \sum_{n=0}^{\infty} \left( (QVQ - E_0 + \epsilon_0) \frac{1}{\epsilon_0 - QH_0Q} \right)^n QVP \tag{10.62}$$

Le terme  $n = 0$  ne dépend pas de l'énergie inconnue  $E_0$ . Il permet de calculer l'énergie perturbée à l'ordre 2. C'est le résultat établi précédemment de façon moins systématique.

# Chapitre 11

## Méthodes d'approximation II : Problèmes dépendants du temps

### 11.1 Introduction-Opérateur d'évolution

L'évolution temporelle d'un système en mécanique quantique est régie par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\varphi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\varphi(t)\rangle \quad (11.1)$$

C'est une équation différentielle du premier ordre. Si on connaît l'état du système à un instant donné, par exemple  $t = t_0$ , on le connaît à tout instant, ce qui, comme nous l'avons vu au chapitre 4, permet d'introduire un opérateur d'évolution défini par :

$$|\varphi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\varphi(t_0)\rangle \quad (11.2)$$

Si  $H$  est indépendant du temps, il est donné par :

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i \frac{\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}} \quad (11.3)$$

Pour obtenir une expression explicite de l'opérateur d'évolution lorsque  $\hat{H}$  dépend du temps, revenons à l'équation différentielle satisfaite par  $\hat{U}(t, t_0)$  :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad (11.4)$$

Intégrons cette équation entre  $t_0$  et  $t$  :

$$i\hbar \left[ \hat{U}(t, t_0) - \hat{U}(t_0, t_0) \right] = \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) \hat{U}(t_1, t_0) \quad (11.5)$$

Mais  $\hat{U}(t_0, t_0) = \mathbb{1}$ . On a donc :

$$\hat{U}(t, t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) \hat{U}(t_1, t_0) \quad (11.6)$$

Reportons cette expression de  $\hat{U}(t, t_0)$  dans le membre de droite. Il vient :

$$\hat{U}(t, t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \hat{U}(t_2, t_0) \quad (11.7)$$

En répétant cette substitution à l'infini il vient :

$$\hat{U}(t, t_0) = \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{+\infty} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}(t_1) \cdots \hat{H}(t_n) \quad (11.8)$$

Cette expression est difficile à utiliser car les bornes des intégrales sont variables. Nous allons réécrire cette expression de manière à ce que toutes les intégrales soient effectuées de  $t_0$  à  $t$ .

Dans ce but, nous définissons l'opérateur chronologique  $T$  par :

$$T(\hat{H}(t_{p(1)}) \cdots \hat{H}(t_{p(n)})) = H(t_1) \cdots H(t_n) \text{ si } t_1 > \cdots > t_n \quad (11.9)$$

où  $p$  est une permutation quelconque de  $1, \dots, n$ . Cet opérateur a donc pour effet de remettre dans l'ordre chronologique les opérateurs  $H(t_i)$  sur lesquels il s'applique. Remarquons que dans l'expression 11.8, le produit  $\hat{H}(t_1) \cdots \hat{H}(t_n)$  est déjà dans l'ordre chronologique, car du fait des bornes d'intégrations, nous avons  $t_1 > \cdots > t_n$ . Grâce à l'opérateur  $T$ , on peut réécrire l'expression 11.8 :

$$\hat{U}(t, t_0) = \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{+\infty} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \frac{1}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n T(\hat{H}(t_1) \cdots \hat{H}(t_n)) \quad (11.10)$$

car l'intégrale dans chacun des  $n!$  secteurs définis par la position relative des  $t_i$  est la même vu que l'opérateur chronologique les remet dans le même ordre que dans l'expression initiale.

Cette expression peut être condensée en :

$$\hat{U}(t, t_0) = T \left( \exp \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt' \right) \quad (11.11)$$

Remarques :

1. Dans le cas général, nous avons  $T \left( \exp \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt' \right) \neq \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t') \right)$ .  
On ne peut donc pas en général calculer l'intégrale  $\int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt'$ , puis l'exponentielle pour en déduire  $\hat{U}(t, t_0)$ , à cause de l'opérateur  $T$ . Pour un calcul explicite dans le cas général, il faut revenir à l'équation 11.10, et calculer chaque terme du développement (où les  $H(t_i)$  apparaissent toujours dans l'ordre chronologique), puis calculer la somme.
2. Si  $[\hat{H}(t_i), \hat{H}(t_j)] = 0$  pour tous les  $t_i, t_j$ , l'opérateur  $T$  est sans effet puisqu'il réordonne des termes qui de toutes façon commutent, et on peut donc écrire :

$$\hat{U}(t, t_0) = \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{+\infty} \left( \frac{-i}{\hbar} \right)^n \frac{1}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}(t_1) \cdots \hat{H}(t_n), \quad (11.12)$$

d'où :

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t') \right) \quad \text{si } [\hat{H}(t_i), \hat{H}(t_j)] = 0 \quad (\forall t_i, t_j) \quad (11.13)$$

Dans ce cas, on peut calculer  $\int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t')$ , puis son exponentielle, pour déterminer  $\hat{U}(t, t_0)$ .

3. si  $\hat{H}$  est indépendant du temps, nous avons bien sûr  $[\hat{H}(t_i), \hat{H}(t_j)] = 0$ , et de plus  $\int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t') = \hat{H}(t - t_0)$ , et par conséquent  $\hat{U}(t, t_0) = \exp(\frac{-i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0))$ . Nous retrouvons l'équation (11.3).
4. Dans le cas général où  $[\hat{H}(t_i), \hat{H}(t_j)] \neq 0$ , il faut en principe calculer tous les termes. C'est évidemment en général infaisable, et un tel développement n'est utile que si on peut se limiter à quelques termes. C'est pourquoi ce genre d'approche s'applique avant tout à des problèmes où l'hamiltonien est de la forme :

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (11.14)$$

où  $\hat{V}(t)$  est petit devant  $\hat{H}_0$ . L'idée est alors d'obtenir un développement de  $\hat{U}(t, t_0)$  en puissance de  $\hat{V}(t)$ . Mais si on applique le développement 11.10, des termes d'ordre  $\hat{V}^p$  vont être générés par tous les termes d'ordre  $n > p$  du développement en  $\hat{H}(t_i)$ . Pour obtenir directement un développement en puissance de  $\hat{V}(t)$ , il faut changer de représentation de la mécanique quantique.

## 11.2 Les représentations de la mécanique quantique

Nous avons déjà rencontré les représentations de Heisenberg et Schrödinger dans les chapitres précédents (voir Chapitre 4.4). Nous en rappelons ici les principales propriétés, avant d'introduire une autre représentation dite représentation interaction qui conduit au développement cherché.

### 11.2.1 Représentation de Schrödinger

C'est la représentation devenue traditionnelle. Les états  $|\varphi_S(t)\rangle$  (l'indice  $S$  fait ici référence à la représentation de Schrödinger) évoluent suivant

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\varphi_S(t)\rangle = \hat{H}_S(t) |\varphi_S(t)\rangle \quad (11.15)$$

Les observables sont des opérateurs fixés une fois pour toutes. Elles peuvent dépendre du temps, mais il s'agit alors d'une dépendance intrinsèque liée à la quantité qu'on veut mesurer. Elle n'est pas régie par l'Hamiltonien.

### 11.2.2 Représentation de Heisenberg

En représentation de Heisenberg, les vecteurs d'états sont indépendants du temps, et les opérateurs dépendent du temps selon (l'indice  $H$  fait référence à la représentation de Heisenberg) :

$$\begin{cases} |\varphi_H \rangle = |\varphi_S(t_0) \rangle \\ \hat{O}_H(t) = \hat{U}_S^\dagger(t, t_0) \hat{O}_S(t) \hat{U}_S(t, t_0) \end{cases} \quad (11.16)$$

Avec ces définitions, on a bien :

$$\langle \varphi_S(t) | \hat{O}_S(t) | \varphi_S(t) \rangle = \langle \varphi_S(t_0) | \hat{O}_H(t) | \varphi_S(t_0) \rangle \quad (11.17)$$

## 11.3 Représentation interaction :

Supposons que l'hamiltonien soit de la forme :

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t).$$

La représentation interaction s'obtient en transférant la dépendance temporelle due à  $\hat{H}_0$  sur les observables :

$$\hat{O}_I(t) = e^{i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} \hat{O}_S(t) e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar}$$

Pour que les valeurs moyennes des observables restent inchangées, il faut également modifier les états :

$$|\varphi_I(t) \rangle = e^{i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} |\varphi_S(t) \rangle$$

On a bien sûr  $|\varphi_I(t_0) \rangle = |\varphi_S(t_0) \rangle = |\varphi_H \rangle$ . On définit l'opérateur d'évolution en représentation interaction par :

$$|\varphi_I(t) \rangle = \hat{U}_I(t, t_0) |\varphi_I(t_0) \rangle$$

Il est donné par

$$\hat{U}_I(t, t_0) = e^{i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} \hat{U}_S(t, t_0)$$

Déterminons l'équation différentielle qui régit son évolution :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}_I(t, t_0) &= e^{i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} \frac{i\hat{H}_0}{\hbar} \hat{U}_S(t, t_0) + e^{i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} \left( \frac{-i}{\hbar} \right) \hat{H}(t) \hat{U}_S(t, t_0) \\ &= e^{i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} \left( \frac{-i}{\hbar} \right) \left( \hat{H}(t) - \hat{H}_0 \right) \hat{U}_S(t, t_0) \\ &= e^{i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} \left( \frac{-i}{\hbar} \right) \left( \hat{V}(t) \right) \hat{U}_S(t, t_0) \\ &= \frac{-i}{\hbar} e^{i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} \hat{V}(t) e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} e^{i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} \hat{U}_S(t, t_0) \\ &= \frac{-i}{\hbar} \hat{V}_I(t) \hat{U}_I(t, t_0) \\ \Rightarrow & \boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}_I(t, t_0) = \hat{V}_I(t) \hat{U}_I(t, t_0)} \end{aligned} \quad (11.18)$$

C'est la même équation que celle obtenue pour l'opérateur d'évolution  $\hat{U}_S(t, t_0)$  en représentation de Schrödinger, mais c'est la perturbation en représentation interaction  $\hat{V}_I(t)$  qui joue le rôle de l'Hamiltonien.

Du coup, tous les calculs faits pour exprimer  $\hat{U}_S(t, t_0)$  à l'aide de  $\hat{H}(t)$  peuvent être transposés :

$$\begin{aligned} \hat{U}_I(t, t_0) &= \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{+\infty} \left( \frac{-i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{V}_I(t_1) \hat{V}_I(t_2) \cdots \hat{V}_I(t_{n-1}) \\ \text{ou } \hat{U}_I(t, t_0) &= \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{+\infty} \left( \frac{-i}{\hbar} \right)^n \frac{1}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n T \left( \hat{V}_I(t_1) \hat{V}_I(t_2) \cdots \hat{V}_I(t_{n-1}) \right) \\ \text{ou } \hat{U}_I(t, t_0) &= T \left[ \exp \left( \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{V}_I(t') \right) \right] \end{aligned} \quad (11.19)$$

L'opérateur  $\hat{U}_S(t, t_0)$  s'en déduit par

$$\hat{U}_S(t, t_0) = e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} \hat{U}_I(t, t_0)$$

On a donc obtenu un développement de  $\hat{U}_S(t, t_0)$  en puissances de  $\hat{V}(t)$ . Si  $\hat{V}(t)$  est une petite perturbation, on peut obtenir des approximations raisonnables en ne conservant que certains termes du développement. Dans le paragraphe suivant, nous allons nous contenter d'utiliser cette formule au 1<sup>er</sup> ordre. Son utilisation systématique aux ordres suivants est traitée dans le cours de théorie quantique des champs.

## 11.4 Probabilité de transition et règle d'or de Fermi

Supposons qu'un hamiltonien soit de la forme

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (11.20)$$

avec

$$\hat{V}(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq t_0 \\ \hat{V}(t) & \text{si } t > t_0 \end{cases} \quad (11.21)$$

Appelons  $|i\rangle$  les états propres de  $\hat{H}_0$  :

$$\hat{H}_0|i\rangle = E_i|i\rangle \quad (11.22)$$

et supposons que le système soit dans l'état  $|i\rangle$  à  $t = t_0$ . A un instant  $t > t_0$ , le système sera dans un état

$$|\varphi_s(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|n\rangle \quad (11.23)$$

La probabilité de transition de  $|i\rangle \rightarrow |n\rangle$  est donnée par  $|c_n(t)|^2$ . Il s'agit bien d'une probabilité puisque  $\sum_n |c_n(t)|^2 = 1$ . D'après ce qui précède ,

$$\begin{aligned} |\varphi_s(t)\rangle &= \hat{U}_S(t, t_0)|i\rangle \\ \Rightarrow c_n(t) &= \langle n|\varphi_s(t)\rangle = \langle n|\hat{U}_S(t, t_0)|i\rangle \\ &= \langle n|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-t_0)}\hat{U}_I(t, t_0)|i\rangle \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t-t_0)}\langle n|\hat{U}_I(t, t_0)|i\rangle \\ \Rightarrow P_{i \rightarrow n} &= |c_n(t)|^2 = \left| \langle n|\hat{U}_I(t, t_0)|i\rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (11.24)$$

D'après ce qui précède, *au premier ordre en  $\hat{V}(t)$* , on a :

$$\begin{aligned} \hat{U}_I(t, t_0) &= \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \\ \langle n|\hat{U}_I(t, t_0)|i\rangle &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \langle n|\hat{V}_I(t_1)|i\rangle \end{aligned}$$

Mais

$$\begin{aligned} \hat{V}_I(t_1) &= e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t_1-t_0)}\hat{V}(t_1)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t_1-t_0)} \\ \Rightarrow \langle n|\hat{U}_I(t, t_0)|i\rangle &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 e^{i(E_n-E_i)(t_1-t_0)/\hbar} \langle n|\hat{V}(t_1)|i\rangle \end{aligned}$$

$$\boxed{P_{i \rightarrow n} = \left| -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 e^{i(E_n-E_i)(t_1-t_0)/\hbar} \langle n|\hat{V}(t_1)|i\rangle \right|^2} \quad (11.25)$$

## 11.4.1 Applications

Supposons que  $\hat{V}(t)$  soit donné par

$$\hat{V}(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq 0 \\ \hat{V} & \text{indépendant du temps si } t > 0 \end{cases} \quad (11.26)$$

$$P_{i \rightarrow n} = \left| -\frac{i}{\hbar} \langle n | \hat{V} | i \rangle \int_{t_0}^t dt_1 e^{i(E_n - E_i)t_1/\hbar} \right|^2 \quad (11.27)$$

Mais

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^t dt_1 e^{i(E_n - E_i)t_1/\hbar} &= \left[ \frac{\hbar e^{i(E_n - E_i)t_1/\hbar}}{i(E_n - E_i)} \right]_0^t \\ &= \frac{\hbar e^{i(E_n - E_i)t_1/\hbar} - 1}{i(E_n - E_i)} \end{aligned}$$

Donc

$$P_{i \rightarrow n} = \left| \langle n | \hat{V} | i \rangle \right|^2 \left| \frac{1 - e^{i(E_n - E_i)t_1/\hbar}}{E_n - E_i} \right|^2$$

Or

$$\begin{aligned} |1 - e^{ix}|^2 &= (1 - e^{ix})(1 - e^{-ix}) \\ &= (e^{-ix/2} - e^{ix/2})(e^{ix/2} - e^{-ix/2}) \\ &= -2i \sin(x/2) 2i \sin(x/2) = 4 \sin^2(x/2) \end{aligned}$$

Ainsi

$$P_{i \rightarrow n} = \frac{4 \left| \langle n | \hat{V} | i \rangle \right|^2}{(E_n - E_i)^2} \sin^2 \frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar} \quad (11.28)$$

Etudions la dépendance temporelle de cette fonction. Pour ce faire, il est utile d'étudier la fonction  $f(\omega) = \frac{4}{\omega^2} \sin^2(\frac{\omega t}{2})$  puisque

$$P_{i \rightarrow n} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle n | \hat{V} | i \rangle \right|^2 f\left(\frac{E_n - E_i}{\hbar}\right)$$

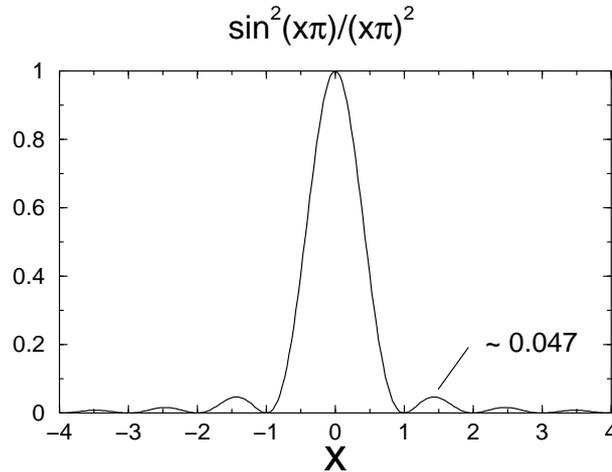
On vérifie aisément les propriétés suivantes :

$$f(\omega) = 0 \quad \text{si } \frac{\omega t}{2} = k\pi \Rightarrow \omega = \frac{2\pi k}{t} \quad (k \neq 0)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} f(\omega) = t^2$$

$$f(\omega) = \frac{4}{\omega^2} \quad \text{si} \quad \frac{\omega t}{2} = \frac{\pi}{2} + k\pi$$

Pour une valeur de  $t$  donnée, les transitions les plus favorisées sont telles que  $\omega \leq \frac{2\pi}{t}$ .



Si l'on essaie de déterminer la différence d'énergie entre un état initial et un état final en appliquant une perturbation pendant un temps  $\Delta t$ , on pourra faire des transitions vers des états d'énergie  $E_n - E_i \lesssim \frac{2\pi\hbar}{\Delta t}$ . Autrement dit, la précision de la mesure de  $\Delta E$  ne pourra être meilleure que  $\frac{2\pi\hbar}{\Delta t}$ .

$$\Delta E \gtrsim \frac{2\pi\hbar}{\Delta t}$$

$$\boxed{\Delta E \Delta t \gtrsim 2\pi\hbar} \tag{11.29}$$

Cette relation rappelle la relation d'incertitude

$$\Delta x \Delta p \gtrsim \frac{\hbar}{2} \tag{11.30}$$

Ce n'est pas une relation d'incertitude au sens strict car l'énergie et le temps ne sont pas des observables mais c'est une règle très utile.

Pour une valeur de  $\omega$  donnée, on a par ailleurs :

$$f(\omega) \leq \frac{4}{\omega^2}$$

$$\Rightarrow \frac{f(\omega)}{f(\omega=0)} \leq \frac{4}{\omega^2 t^2} \rightarrow 0 \quad \text{quand} \quad t \rightarrow +\infty$$

Si le temps tend vers  $+\infty$ , les transitions à  $\omega = 0$  sont sélectionnées. Pour donner une formulation précise à cette affirmation, démontrons tout d'abord que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t\omega^2} \sin^2(\omega t) = \pi\delta(\omega). \quad (11.31)$$

Il faut établir que

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{t} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\omega^2} \sin^2(\omega t) \varphi(\omega) d\omega = \pi\varphi(0)$$

Avec le changement de variable  $x = \omega t$  il vient,

$$\begin{aligned} \frac{1}{t} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{t^2}{x^2} \sin^2(x) \varphi\left(\frac{x}{t}\right) \frac{dx}{t} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{x^2} \sin^2(x) \varphi\left(\frac{x}{t}\right) dx \\ \lim_{t \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(x)}{x^2} \varphi\left(\frac{x}{t}\right) dx &= \varphi(0) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(x)}{x^2} dx = \pi\varphi(0) \end{aligned}$$

Le résultat annoncé s'en déduit en remplaçant  $E_n - E_i$  par  $\omega$  et  $t$  par  $\frac{t}{2\hbar}$ . Lorsque  $t \rightarrow +\infty$ , on a donc :

$$\frac{1}{(E_n - E_i)^2} \sin^2\left(\frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar}\right) \approx \frac{\pi t}{2\hbar} \delta(E_n - E_i)$$

Cette expression est *linéaire* en  $t$ . Ainsi, la probabilité de transition par unité de temps est donnée par :

$$\boxed{w_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | \hat{V} | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i)} \quad (11.32)$$

C'est la *Règle d'or de Fermi*.

Supposons désormais que  $\hat{V}(t)$  soit donné par

$$\hat{V}(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq 0 \\ \hat{V} e^{i\omega t} + \hat{V}^\dagger e^{-i\omega t} & \text{si } t > 0 \end{cases} \quad (11.33)$$

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow n} &= \left| -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 e^{i(E_n - E_i)t_1/\hbar} (\langle n | \hat{V} | i \rangle e^{i\omega t_1} + \langle n | \hat{V}^\dagger | i \rangle e^{-i\omega t_1}) \right|^2 \\ &= \left| \frac{1 - e^{-i(\frac{E_n - E_i}{\hbar} + \omega)t}}{E_n - E_i + \hbar\omega} \langle n | \hat{V} | i \rangle + \frac{1 - e^{-i(\frac{E_n - E_i}{\hbar} - \omega)t}}{E_n - E_i - \hbar\omega} \langle n | \hat{V}^\dagger | i \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (11.34)$$

Aux temps longs, les transitions vers les états d'énergie  $E_n = E_i \pm \hbar\omega$  sont favorisées. Sans refaire les calculs, on obtient :

$$w_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n | \hat{V} | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i + \hbar\omega) + \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n | \hat{V}^\dagger | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \quad (11.35)$$

Une perturbation harmonique de fréquence  $\omega$  induit des transitions entre états d'énergies telles que  $\Delta E = \pm \hbar\omega$ .

# Chapitre 12

## Particules identiques

### 12.1 Introduction

Dans sa version non relativiste la mécanique quantique donne une version cohérente de la description d'une particule comme l'électron. La partie spatiale de la fonction d'onde est régie par l'équation de Schrödinger :

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (12.1)$$

Essayons de généraliser cette équation au cas de deux particules identiques en interaction via un potentiel à deux corps  $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  (par exemple la répulsion coulombienne entre deux électrons  $\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ ).

Une idée "naturelle" serait de décrire chaque particule par une fonction d'onde et d'exiger que le produit  $\Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)$  satisfasse l'équation de Schrödinger appropriée :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + V(\vec{r}_1) + V(\vec{r}_2) + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\right)\Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) = E\Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) \quad (12.2)$$

Mais une telle approche suppose que l'équation différentielle

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + V(\vec{r}_1) + V(\vec{r}_2) + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\right)\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (12.3)$$

soit séparable, ce qui n'est en général pas le cas. Pour décrire un système à deux particules, la seule généralisation possible consiste à décrire le système par *une seule fonction d'onde* dépendant de toutes les coordonnées.

L'interprétation de cette fonction d'onde implique qu'elle ne peut-être quelconque. En effet,  $|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2$  est la probabilité de trouver une particule au point  $\vec{r}_1$  et l'autre

au point  $\vec{r}_2$ . Mais cette probabilité est également donnée par  $|\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)|^2$ . En effet, pour qu'il en soit autrement, il faudrait pouvoir distinguer les particules. Le *principe d'indiscernabilité des particules identiques* suppose que l'on ne peut précisément pas les distinguer. Les conséquences de ce principe sont fondamentales et largement vérifiées par l'expérience. Reprenons l'exemple de deux particules. Nous avons vu que :

$$\begin{aligned}
 |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 &= |\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)|^2 \\
 \Rightarrow \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) &= e^{i\theta} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\
 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= e^{i\theta} \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = e^{i2\theta} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\
 \Rightarrow e^{i2\theta} &= 1 \\
 e^{i\theta} &= \pm 1
 \end{aligned} \tag{12.4}$$

Autrement dit, l'opérateur  $P_{12}$  défini par :

$$(P_{12}\Psi)(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \tag{12.5}$$

a comme valeurs propres possibles  $+1$  ou  $-1$ . Les fonctions physiquement acceptables pour décrire des particules identiques sont soit symétriques, soit antisymétriques dans l'échange des coordonnées de deux particules.

Au principe d'indiscernabilité des particules vient s'ajouter une autre observation expérimentale : pour un type de particule donné, une seule possibilité est réalisée. Soit les fonctions d'ondes sont symétriques, soit elles sont antisymétriques. Cela permet de classer les particules en deux familles :

1. Fermions : fonctions d'onde à plusieurs particules antisymétriques.
2. Bosons : fonctions d'onde à plusieurs particules symétriques.

Enfin, un autre fait expérimental, confirmé par la théorie relativiste des particules, permet d'affirmer que les particules de spin  $\frac{1}{2}$  (électrons, protons etc.) sont des fermions et que les particules de spin entier (photons, particule de Higgs etc.) sont des bosons.

Récapitulons :

	$\Psi$	S
Fermions	Antisymétrique	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$
Bosons	Symétrique	$0, 1, 2, \dots$

Nous allons maintenant décrire un certain nombre de conséquences de ces propriétés de symétrie.

## 12.2 Fermions. Principe de Pauli.

Comme les fermions ont nécessairement un spin, il est indispensable d'inclure la variable de spin dans la discussion. Désignons donc par  $x_i$  l'ensemble des degrés de liberté d'un fermion. Pour un électron,  $x_i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$ .

Considérons par ailleurs une base de fonctions d'onde orthonormées à une particule :  $\varphi_n(x_i)$ . La fonction d'onde la plus générale pour décrire  $N$  particules peut toujours se décomposer comme une combinaison linéaire de produits :

$$\Psi(x_1 \dots x_N) = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} c_{n_1, n_2, \dots, n_N} \varphi_{n_1}(x_1) \dots \varphi_{n_N}(x_N) \quad (12.6)$$

En effet, tout ket  $|\Psi\rangle$  à  $N$  particules peut se décomposer dans la base du produit tensoriel des kets à une particule :

$$|\Psi\rangle = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} c_{n_1, n_2, \dots, n_N} |\varphi_{n_1}\rangle \otimes |\varphi_{n_2}\rangle \dots |\varphi_{n_N}\rangle \quad (12.7)$$

d'où l'on tire :

$$\Psi(x_1 \dots x_N) = \langle x_1 | \otimes \langle x_2 | \dots \langle x_N | |\Psi\rangle = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} c_{n_1, n_2, \dots, n_N} \langle x_1 | \varphi_{n_1}\rangle \langle x_2 | \varphi_{n_2}\rangle \dots \quad (12.8)$$

qui conduit à l'expression cherchée puisque  $\langle x_i | \varphi_{n_i}\rangle = \varphi_{n_i}(x_i)$ .

Mais une telle fonction n'est en général ni symétrique ni antisymétrique. Comment se limiter aux fonctions d'onde antisymétriques ?

Reprenons l'exemple de 2 particules, et essayons de construire une base des fonctions d'onde antisymétriques. Si l'on utilise la fonction  $\varphi_n$  pour les 2 coordonnées, le résultat est symétrique :  $\varphi_n(x_1)\varphi_n(x_2) = \varphi_n(x_2)\varphi_n(x_1)$ . Si l'on utilise deux fonctions différentes  $\varphi_{n_1}(x_1)$  et  $\varphi_{n_2}(x_2)$ , il est par contre possible de construire des combinaisons linéaires symétriques et antisymétriques :

$$\begin{cases} \varphi_{n_1}(x_1)\varphi_{n_2}(x_2) - \varphi_{n_1}(x_2)\varphi_{n_2}(x_1) & \text{Antisymétrique} \\ \varphi_{n_1}(x_1)\varphi_{n_2}(x_2) + \varphi_{n_1}(x_2)\varphi_{n_2}(x_1) & \text{Symétrique} \end{cases}$$

La fonction d'onde antisymétrique peut encore s'écrire comme un déterminant :

$$\begin{vmatrix} \varphi_{n_1}(x_1) & \varphi_{n_1}(x_2) \\ \varphi_{n_2}(x_1) & \varphi_{n_2}(x_2) \end{vmatrix}$$

La généralisation au cas à  $N$  particules est immédiate : les seules fonctions d'onde complètement antisymétriques sont des déterminants construits à partir de fonctions d'onde toutes différentes appelés *déterminants de Slater*.

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{n_1}(x_1) & \dots & \varphi_{n_1}(x_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{n_N}(x_1) & \dots & \varphi_{n_N}(x_N) \end{vmatrix}$$

où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est le facteur de normalisation. La nécessité d'utiliser des fonctions différentes est manifeste : le déterminant est nul si l'on utilise deux fois la même fonction. Par ailleurs, l'antisymétrie est assurée par la propriété du déterminant qui stipule qu'il change de signe si l'on interchange deux colonnes.

L'impossibilité d'utiliser deux fois la même fonction d'onde s'appelle *le principe d'exclusion de Pauli*. Il ne s'applique bien sûr qu'aux fermions.

Question : Supposons que l'on dispose de  $N$  fonctions d'onde et de  $n$  électrons ( $n \leq N$ ). Quelle est la dimension de l'espace de Hilbert ?

Réponse : C'est le nombre de façons de choisir  $n$  fonctions d'onde parmi  $N$ , soit  $C_N^n = N!/n!(N-n)!$ .

### 12.2.1 Energie d'un système de $N$ fermions sans interaction

Supposons que  $N$  particules soient décrites par la somme d'hamiltoniens à un corps :

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (12.9)$$

où  $H_i$  agit sur les coordonnées  $i$  de la fonction d'onde.

Désignons par  $\varphi_n$  les fonctions d'ondes et  $E_n$  leur énergie :

$$H_i \varphi_n(x_i) = E_n \varphi_n(x_i) \quad (12.10)$$

Si les particules sont identiques, tous les  $H_i$  sont les mêmes, et ils ont le même spectre. Ainsi,

$$H \varphi_{n_1}(x_1) \varphi_{n_2}(x_2) \dots \varphi_{n_N}(x_N) = (E_{n_1} + E_{n_2} + \dots + E_{n_N}) (\varphi_{n_1}(x_1) \varphi_{n_2}(x_2) \dots \varphi_{n_N}(x_N))$$

Mais si on fait n'importe quelle permutation des coordonnées, la somme des énergies reste inchangée :

$$H \varphi_{n_1}(x_{p(1)}) \varphi_{n_2}(x_{p(2)}) \dots \varphi_{n_N}(x_{p(N)}) = (E_{n_1} + E_{n_2} + \dots + E_{n_N}) (\varphi_{n_1}(x_{p(1)}) \varphi_{n_2}(x_{p(2)}) \dots \varphi_{n_N}(x_{p(N)}))$$

On en déduit que :

$$H \begin{vmatrix} \varphi_{n_1}(x_1) & \dots & \varphi_{n_1}(x_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{n_N}(x_1) & \dots & \varphi_{n_N}(x_N) \end{vmatrix} = (E_{n_1} + E_{n_2} + \dots + E_{n_N}) \begin{vmatrix} \varphi_{n_1}(x_1) & \dots & \varphi_{n_1}(x_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{n_N}(x_1) & \dots & \varphi_{n_N}(x_N) \end{vmatrix}$$

Les énergies possible d'un système de fermions sans interaction sont les sommes des énergies monoparticulaires restreintes par la condition que chaque état n'est utilisable qu'une fois. Cette propriété est la base de la *statistique de Fermi-Dirac* (cf cours de physique statistique).

### Structure de l'atome

Le principe de Pauli est à la base de la physique atomique. En effet, l'impossibilité de mettre deux électrons dans le même état impose de remplir successivement les niveaux  $|1s \uparrow\rangle$ ,  $|1s \downarrow\rangle$ ,  $|2s \uparrow\rangle$ ,  $|2s \downarrow\rangle$ ... C'est ce qui conduit à la classification périodique des éléments (voir Physique Quantique III et IV).

### Particules de spin $\frac{1}{2}$

Considérons 2 électrons. Les propriétés d'antisymétrie concernent à la fois les degrés de liberté d'espace *et* de spin. La fonction d'onde doit être antisymétrique lorsque l'on échange *toutes* les coordonnées.

Pour construire une base des fonctions d'onde à deux particules, il est souvent utile de séparer la partie orbitale et la partie spin :

$$\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) = \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2) \quad (12.11)$$

Si la fonction d'onde de spin est symétrique dans l'échange  $\sigma_1 \Leftrightarrow \sigma_2$ , la partie orbitale doit être antisymétrique, et réciproquement, si la fonction d'onde de spin est antisymétrique, la partie orbitale doit être symétrique.

Or, pour deux spins  $\frac{1}{2}$ , l'espace de Hilbert n'a que 4 états, et il est facile de construire une base ne comprenant que des états symétriques et antisymétriques.

Antisymétrique :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\eta_{1/2}(\sigma_1)\eta_{-1/2}(\sigma_2) - \eta_{-1/2}(\sigma_1)\eta_{1/2}(\sigma_2)) \Leftrightarrow \frac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} \quad (12.12)$$

Donc un singulet doit avoir une partie orbitale symétrique.

Symétrique :

$$\begin{aligned}\eta_{1/2}(\sigma_1)\eta_{1/2}(\sigma_2) &\Leftrightarrow |\uparrow\uparrow\rangle \\ \eta_{-1/2}(\sigma_1)\eta_{-1/2}(\sigma_2) &\Leftrightarrow |\downarrow\downarrow\rangle\end{aligned}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\eta_{1/2}(\sigma_1)\eta_{-1/2}(\sigma_2) + \eta_{-1/2}(\sigma_1)\eta_{1/2}(\sigma_2)) \Leftrightarrow \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$$

Le triplet doit donc avoir une partie orbitale antisymétrique.

Ces remarques sont à l'origine d'un phénomène très important appelé *règle de Hund* qui stipule que si on place plusieurs électrons dans un niveau atomique dégénéré (par exemple un niveau  $d$ ), les spins de ces électrons auront tendance à former un état de spin maximum. Considérons en effet deux électrons dans un niveau atomique deux fois dégénéré décrit par les fonctions  $\varphi_1(\vec{r})$  et  $\varphi_2(\vec{r})$ . S'ils sont dans un état triplet, la partie orbitale est antisymétrique, alors que s'ils sont dans un état singulet, la partie spatiale est symétrique. A partir des deux fonctions d'onde  $\varphi_1(\vec{r})$  et  $\varphi_2(\vec{r})$ , on peut construire une fonction antisymétrique :

$$\varphi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) - \varphi_1(\vec{r}_2)\varphi_2(\vec{r}_1)) \quad (12.13)$$

et 3 fonctions symétriques :

$$\varphi_S^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) + \varphi_1(\vec{r}_2)\varphi_2(\vec{r}_1)) \quad (12.14)$$

$$\varphi_S^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_1(\vec{r}_2) \quad (12.15)$$

$$\varphi_S^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_2(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \quad (12.16)$$

$$(12.17)$$

Mais comme  $\varphi_A(\vec{r}_1 = \vec{r}, \vec{r}_2 = \vec{r}) = 0$ , la valeur moyenne de la répulsion coulombienne  $\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2}$  est nettement plus petite que dans les états  $\varphi_S^{(i)}$ , pour lesquels  $\varphi_S(\vec{r}_1 = \vec{r}, \vec{r}_2 = \vec{r}) \neq 0$ . L'état construit avec la fonction orbitale antisymétrique  $\varphi_A$  est donc favorisé. Il correspond à une partie spin symétrique de spin égal à 1.

### Termes d'échange

Considérons un état à deux fermions construit à partir des états  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  :

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)) \quad (12.18)$$

La valeur moyenne d'une observable quelconque  $\hat{O}(x_1, x_2)$  s'écrit :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 & \left[ \varphi_1^*(x_1) \varphi_2^*(x_2) \hat{O}(x_1, x_2) \varphi_1(x_1) \varphi_2(x_2) \right. \\
& + \varphi_1^*(x_2) \varphi_2^*(x_1) \hat{O}(x_1, x_2) \varphi_1(x_2) \varphi_2(x_1) \\
& - \varphi_1^*(x_1) \varphi_2^*(x_2) \hat{O}(x_1, x_2) \varphi_1(x_2) \varphi_2(x_1) \\
& \left. - \varphi_1^*(x_2) \varphi_2^*(x_1) \hat{O}(x_1, x_2) \varphi_1(x_1) \varphi_2(x_2) \right] \quad (12.19)
\end{aligned}$$

Les deux derniers termes correspondent à des intégrales où on a interverti les fonctions relatives à  $x_1$  et  $x_2$  à gauche et à droite de l'opérateur  $\hat{O}(x_1, x_2)$ . Ils s'appellent les *termes d'échange* et jouent un rôle très important dans beaucoup de domaines.

Cette discussion amène une question naturelle. Considérons deux particules sans interaction. L'hamiltonien total est la somme d'un opérateur relatif à  $x_1$  et d'un opérateur relatif à  $x_2$  :  $H_{\text{tot}} = H(x_1) + H(x_2)$ . Pour des fonctions d'onde à 1 particule normalisées, le calcul précédent conduit à :

$$\begin{aligned}
\langle H_{\text{tot}} \rangle &= \int dx_1 \varphi_1(x_1) H(x_1) \varphi_1(x_1) \\
&+ \int dx_2 \varphi_2(x_2) H(x_2) \varphi_2(x_2) \\
&- \int dx_1 \varphi_1(x_1) H(x_1) \varphi_2(x_1) \int dx_2 \varphi_2(x_2) \varphi_1(x_2) \\
&- \int dx_2 \varphi_2(x_2) H(x_2) \varphi_1(x_2) \int dx_1 \varphi_1(x_1) \varphi_2(x_1) \quad (12.20)
\end{aligned}$$

où on a supposé les fonctions d'onde réelles pour simplifier. Il y aura des termes d'interférences dès que  $\int dx \varphi_1(x) \varphi_2(x) \neq 0$ . Si on considère deux atomes d'hydrogène très loin l'un de l'autre, le calcul des chapitres précédents suggère que le fondamental d'un atome est donné par  $\varphi_{1s}(\vec{r})$ . Mais les fonctions  $\varphi_{1s}(\vec{r})$  centrées autour des atomes 1 et 2 ne sont pas orthogonales. Il faudrait donc en principe inclure les termes d'interférences. En pratique, ces termes sont négligeables si les particules sont loin, et c'est une très bonne approximation de considérer des systèmes isolés.

## 12.3 Bosons

Pour les bosons, il n'y a aucune restriction sur les fonctions d'onde qu'on peut utiliser pour construire une fonction acceptable car il est toujours possible de construire une fonction totalement symétrique. Commençons par quelques exemples :

$$\begin{aligned}
\varphi_n(x_1) \varphi_n(x_2) & \text{ est symétrique} \\
\varphi_{n_1}(x_1) \varphi_{n_2}(x_2) + \varphi_{n_2}(x_1) \varphi_{n_1}(x_2) & \text{ est symétrique} \quad (12.21)
\end{aligned}$$

Essayons de construire une fonction à 3 particules avec 2 fonctions d'onde  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  :

$$\varphi_1(x_1)\varphi_1(x_2)\varphi_2(x_3) + \varphi_2(x_1)\varphi_1(x_2)\varphi_1(x_3) + \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)\varphi_1(x_3) \quad (12.22)$$

Elle contient 3 termes.

De façon générale, si on choisit  $n_i$  fois la fonction  $\varphi_i$  pour construire une fonction à  $N$  particules (où  $n_i$  peut être égal à 0), le nombre de termes qu'on va engendrer par symétrisation est donné par  $\frac{N!}{n_1!n_2!\dots}$  avec la convention  $0! = 1$ . C'est le nombre de permutations des coordonnées total divisé par le nombre de permutations pour chaque fonction qui ne change pas la fonction d'onde. On voit bien à l'aide de cette construction qu'il est toujours possible de construire une fonction totalement symétrique.

### 12.3.1 Bosons sans interaction

Si l'on construit une fonction d'onde en utilisant  $n_1$  fois  $\varphi_1$ ,  $n_2$  fois  $\varphi_2$ , etc, chaque terme de la fonction symétrisée est état propre de  $H = \sum_i H_i$ , d'énergie  $E = \sum_i n_i E_i$ .

Du coup, la fonction totale est aussi état propre de  $H$  d'énergie  $E = \sum_i n_i E_i$ . Les énergies possibles d'un ensemble de bosons sans interaction sont donc de la forme  $\sum_i n_i E_i$ , où les entiers  $n_i$  peuvent prendre toutes les valeurs entre 0 et  $+\infty$ . C'est la base de la *statistique de Bose-Einstein*.

#### Condensation de Bose

Considérons un système de  $N$  bosons sans interaction, et désignons par  $\varphi_0(x_i)$  le fondamental de l'hamiltonien à une particule d'énergie  $E_0$ . Le fondamental du système à  $N$  bosons est alors simplement donné par la fonction d'onde :

$$\varphi_0(x_1) \dots \varphi_0(x_N) \quad (12.23)$$

d'énergie  $NE_0$ . C'est le phénomène de *condensation de Bose* : dans le fondamental, tous les bosons occupent la même fonction d'onde.

## 12.4 L'espace de Fock

La donnée des fonctions à une particule utilisées pour construire un état totalement antisymétrique pour les fermions ou totalement symétrique pour les bosons spécifie complètement l'état à  $N$  particules. Partant d'une base de fonctions propres à 1 particule  $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ , on peut donc construire ce qu'on appelle *les espaces de Fock* à  $N$  particules où les kets sont simplement repérés par le nombre de fois qu'une fonction intervient.

Fermions :

$$|n_1, n_2, \dots\rangle, \quad n_i = 0 \text{ ou } 1 \quad (12.24)$$

Bosons :

$$|n_1, n_2, \dots\rangle, \quad n_i = 0, 1, 2, \dots \quad (12.25)$$

Un opérateur quelconque peut s'exprimer simplement dans l'espace de Fock à l'aide d'opérateurs "création"  $c_i^\dagger$  et "annihilation"  $c_i$  qui permettent de circuler dans l'espace de Fock. On peut par exemple démontrer que si un opérateur est la somme d'opérateurs à un corps :  $\hat{O} = \sum_i \hat{O}_i(x_i)$ , où tous les  $\hat{O}_i$  sont identiques, on peut écrire :

$$\hat{O} = \sum_{ij} O_{ij} c_i^\dagger c_j \quad (12.26)$$

avec  $O_{ij} = \int dx \varphi_i^*(x) \hat{O}(x) \varphi_j(x)$  à condition que les opérateurs  $c_i^\dagger, c_i$  satisfassent les règles suivantes :

Fermions :

$$\begin{cases} c_i^\dagger |n_1, \dots, n_i \dots\rangle = (-1)^{\sum(1, i-1)} (1 - n_i) |n_1, \dots, n_i + 1, \dots\rangle \\ c_i |n_1, \dots, n_i \dots\rangle = (-1)^{\sum(1, i-1)} n_i |n_1, \dots, n_i - 1, \dots\rangle \end{cases}$$

où  $\sum(1, i-1) |n_1, \dots, n_i \dots\rangle = (n_1 + \dots + n_{i-1}) |n_1, \dots, n_i \dots\rangle$ . Sur la base de cette définition, la seule qui garantit l'expression simple ci-dessus pour les opérateurs, on démontre que :

$$\begin{aligned} \{c_i, c_j\} &= \{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = 0 \\ \{c_i, c_j^\dagger\} &= \delta_{ij} \end{aligned} \quad (12.27)$$

où  $\{A, B\} = AB + BA$  est l'anticommutateur.

Bosons

$$\begin{cases} c_i^\dagger |n_1, \dots, n_i \dots\rangle = \sqrt{n_i + 1} |n_1, \dots, n_i + 1, \dots\rangle \\ c_i |n_1, \dots, n_i \dots\rangle = \sqrt{n_i} |n_1, \dots, n_i - 1, \dots\rangle \end{cases}$$

Ces définitions impliquent que

$$\begin{aligned} [c_i, c_j] &= [c_i^\dagger, c_j^\dagger] = 0 \\ [c_i, c_j^\dagger] &= \delta_{ij} \end{aligned} \tag{12.28}$$

où  $[A, B] = AB - BA$  est le commutateur habituel. Ces règles sont identiques à celles qu'on obtiendrait pour une collection d'oscillateurs harmoniques.

Cette façon de représenter les systèmes à plusieurs particules s'appelle la *seconde quantification*. Elle est en pratique indispensable pour traiter des particules en interaction. Elle sera enseignée dans différents cours avancés (phys. stat. II, physique du solide III, théorie des champs quantiques relativistes).

# Annexe A

## Espace de Hilbert

### A.1 Généralités

**Définition :** Un espace de Hilbert est un espace vectoriel sur le corps des complexes muni d'un produit scalaire défini positif.

**Dimension :** Un espace de Hilbert est de dimension finie si on peut trouver une base ayant un nombre fini de vecteurs. Sinon, il est de dimension infinie. Sauf mention contraire, les propriétés ci-dessous sont valables pour des espaces de Hilbert de dimension quelconque, finie ou infinie.

**Notations :** En mécanique quantique, il est habituel de noter les éléments de l'espace de Hilbert par des symboles  $|\varphi\rangle, |\psi\rangle, |\chi\rangle \dots$  Le produit scalaire de  $|\varphi\rangle$  avec  $|\chi\rangle$  est noté  $\langle\chi|\varphi\rangle$ .

**Exemple :** L'exemple de plus naturel d'espace de Hilbert de dimension  $N$  est donné par des vecteurs colonnes à  $N$  composantes complexes :

$$|\varphi\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} \quad |\chi\rangle = \begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_N \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

Le produit scalaire  $\langle\chi|\varphi\rangle$  est défini par :

$$\langle\chi|\varphi\rangle = b_1^* a_1 + b_2^* a_2 + \dots + b_N^* a_N \quad (\text{A.2})$$

$$= (b_1^* \dots b_N^*) \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

**Propriétés du produit scalaire :**

1.  $\langle \chi | \varphi \rangle$  est linéaire par rapport à  $|\varphi\rangle$  :

$$\langle \chi | \varphi_1 + \lambda \varphi_2 \rangle = \langle \chi | \varphi_1 \rangle + \lambda \langle \chi | \varphi_2 \rangle \quad (\text{A.4})$$

2.  $\langle \chi | \varphi \rangle = \langle \varphi | \chi \rangle^*$

3.  $\langle \chi | \varphi \rangle$  est antilineaire par rapport à  $|\chi\rangle$  :

$$\langle \chi_1 + \lambda \chi_2 | \varphi \rangle = \langle \chi_1 | \varphi \rangle + \lambda^* \langle \chi_2 | \varphi \rangle \quad (\text{A.5})$$

**Démonstration :**

$$\begin{aligned} \langle \chi_1 + \lambda \chi_2 | \varphi \rangle &= \langle \varphi | \chi_1 + \lambda \chi_2 \rangle^* \\ &= \langle \varphi | \chi_1 \rangle^* + \lambda^* \langle \varphi | \chi_2 \rangle^* \\ &= \langle \chi_1 | \varphi \rangle + \lambda^* \langle \chi_2 | \varphi \rangle \end{aligned}$$

4.  $\langle \varphi | \varphi \rangle$  est réel car  $\langle \varphi | \varphi \rangle = \langle \varphi | \varphi \rangle^*$ . On note aussi  $\langle \varphi | \varphi \rangle = \|\varphi\|^2$  (norme au carré).
5. Par hypothèse,  $\langle \varphi | \varphi \rangle \geq 0$ , et  $\langle \varphi | \varphi \rangle = 0$  si et seulement si  $|\varphi\rangle = 0$ .

**Exemple :** toutes ces propriétés sont trivialement vérifiées par le produit scalaire défini sur l'espace des vecteurs colonnes à coefficients complexes.

**Opérateurs linéaires :**

Un opérateur linéaire est un opérateur associant à tout élément de l'espace de Hilbert un autre élément de l'espace de Hilbert, et satisfaisant la condition de linéarité :

$$|A(\varphi + \lambda \chi)\rangle = |A\varphi\rangle + \lambda |A\chi\rangle \quad (\text{A.6})$$

**Exemple :** les produits par une matrice  $(N \times N)$  à coefficients complexes sont les opérateurs linéaires dans l'espace des vecteurs colonnes de longueur  $N$ .

**Valeur moyenne :**

En mécanique quantique, la quantité  $\langle \varphi | A | \varphi \rangle$  est appelée *valeur moyenne* de l'opérateur  $A$  dans l'état  $|\varphi\rangle$ . L'origine de cette terminologie est explicitée au chapitre 4.

**Conjugué hermitique d'un opérateur :**

Le conjugué hermitique d'un opérateur  $A$  est noté  $A^\dagger$ . Il est défini par :

$$\langle \chi | A^\dagger \varphi \rangle = \langle A \chi | \varphi \rangle \quad (\text{A.7})$$

ou encore, ce qui est équivalent :

$$\langle \chi | A^\dagger \varphi \rangle = \langle \varphi | A \chi \rangle^* \quad (\text{A.8})$$

**Exemple :** le conjugué hermitique d'une matrice est la conjuguée de la transposée. Autrement dit,

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & & & \\ \vdots & & & \\ a_{N1} & & \cdots & a_{NN} \end{pmatrix} \Rightarrow A^\dagger = \begin{pmatrix} a_{11}^* & a_{21}^* & \cdots & a_{N1}^* \\ a_{12}^* & & & \\ \vdots & & & \\ a_{1N}^* & & \cdots & a_{NN}^* \end{pmatrix} \quad (\text{A.9})$$

**Propriété :**  $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$

**Démonstration :**

$$\langle \chi | (AB)^\dagger \varphi \rangle = \langle AB \chi | \varphi \rangle = \langle B \chi | A^\dagger \varphi \rangle = \langle \chi | B^\dagger A^\dagger \varphi \rangle \quad (\text{A.10})$$

**Opérateur hermitique :**

Un opérateur est hermitique s'il est égal à son conjugué hermitique, c'est-à-dire si

$$A^\dagger = A \quad (\text{A.11})$$

**Remarque :** il y a des subtilités en dimension infinie. Nous y reviendrons.

**Notations :** on note indifféremment  $A|\varphi\rangle = |A\varphi\rangle$  et  $\langle \chi | A\varphi\rangle = \langle \chi | A|\varphi\rangle$ .

**Valeurs propres et vecteurs propres :**

On dit que  $|\varphi\rangle$  est vecteur propre de  $A$ , et que  $a$  ( $\in \mathbb{C}$ ) est la valeur propre associée si

$$A|\varphi\rangle = a|\varphi\rangle \quad (\text{A.12})$$

**Théorème 1 :** Les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles.

**Démonstration :** Supposons que  $A|\varphi\rangle = a|\varphi\rangle$  et que  $A^\dagger = A$  :

$$\langle\varphi|A|\varphi\rangle = a\langle\varphi|\varphi\rangle \quad (\text{A.13})$$

Mais

$$\begin{aligned} \langle\varphi|A|\varphi\rangle &= \langle\varphi|A^\dagger|\varphi\rangle = \langle A\varphi|\varphi\rangle = \langle a\varphi|\varphi\rangle = a^*\langle\varphi|\varphi\rangle \\ &\Rightarrow a = a^* \Rightarrow a \text{ réel} \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

**Théorème 2 :** Les vecteurs propres d'un opérateur hermitique associés à des valeurs propres différentes sont orthogonaux.

**Démonstration :** Supposons que  $A|\varphi\rangle = a|\varphi\rangle$ ,  $A|\psi\rangle = b|\psi\rangle$ ,  $A^\dagger = A$  et  $a \neq b$ ,

$$\langle\psi|A|\varphi\rangle = a\langle\psi|\varphi\rangle \quad (\text{A.15})$$

Mais

$$\langle\psi|A|\varphi\rangle = \langle\psi|A^\dagger|\varphi\rangle = \langle A\psi|\varphi\rangle = (\langle\varphi|A|\psi\rangle)^* = b^*(\langle\varphi|\psi\rangle)^* = b^*\langle\psi|\varphi\rangle \quad (\text{A.16})$$

Mais comme  $A$  est hermitique,  $b^* = b$ . Ainsi

$$\begin{aligned} a\langle\psi|\varphi\rangle &= b\langle\psi|\varphi\rangle \\ \Rightarrow \langle\psi|\varphi\rangle &= 0 \quad \text{si } a \neq b \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

**Théorème 3 :** Tout opérateur hermitique est diagonalisable.

**Démonstration :** voir cours de maths.

**Théorème 4 :** Si deux opérateurs diagonalisables commutent, on peut les diagonaliser dans une base commune.

**Démonstration :** supposons donc que  $AB = BA$

**Lemme :** si  $|\varphi\rangle$  est vecteur propre de  $A$  de valeur propre  $a$ ,  $B|\varphi\rangle$  est aussi vecteur propre de  $A$  de valeur propre  $a$ .

**Démonstration du Lemme :**  $AB|\varphi\rangle = BA|\varphi\rangle = Ba|\varphi\rangle = aB|\varphi\rangle$

**Démonstration du théorème :**

- Premier cas :  $A|\varphi\rangle = a|\varphi\rangle$ , et  $a$  est non-dégénérée, c'est-à-dire qu'il n'existe aucun autre vecteur non nul de  $\mathcal{H}$  (à un coefficient complexe près) de même valeur propre. Alors, puisque  $B|\varphi\rangle$  est aussi vecteur propre de  $A$  de valeur propre  $a$ , il est soit proportionnel à  $|\varphi\rangle$ , soit nul, donc de la forme  $B|\varphi\rangle = b|\varphi\rangle$ , avec  $b$  éventuellement égal à 0.

- Second cas : Il existe un sous-espace de  $\mathcal{H}$  noté  $\mathcal{H}_a$  tel que  $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_a \Rightarrow A|\varphi\rangle = a|\varphi\rangle$ .

Dans ce cas, pour tout  $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_a$ ,  $B|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_a$ . L'opérateur  $B$  est donc un opérateur de  $\mathcal{H}_a$ . Puisqu'il est par hypothèse diagonalisable, on peut le diagonaliser dans  $\mathcal{H}_a$ . Les vecteurs propres correspondant sont bien sûr également vecteurs propres de  $A$  de valeur propre  $a$ .

**Définition :** on appelle commutateur de deux opérateurs l'opérateur défini par :

$$[A, B] = AB - BA$$

Si deux opérateurs commutent, leur commutateur est nul.

### Algèbre des Commutateurs

Les commutateurs satisfont les mêmes règles que les crochets de Poisson :

- $[A, B] = -[B, A]$
- $[A + B, C] = [A, C] + [B, C]$
- $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$

Démonstration :

$$\begin{aligned} [AB, C] &= ABC - CAB \\ A[B, C] + [A, C]B &= ABC - ACB + ACB - CAB = ABC - CAB \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

- Identité de Jacobi :  $[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0$

Démonstration :

$$\begin{aligned} &(ABC - ACB - BCA + CBA) + (BCA - BAC - CAB + ACB) \\ &+ (CAB - CBA - ABC + BAC) = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

### Trace d'un opérateur :

En dimension finie : on définit la trace d'un opérateur par :

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

où les états  $|n\rangle$  forment une base orthonormée de l'espace de Hilbert.

Pour les matrices, on a donc :

$$\text{Tr}A = \sum_i A_{ii}$$

**Proposition :** la trace d'un produit de matrices est invariante par permutation circulaire des matrices.

**Démonstration :**

$$\text{Tr}(A^{(1)} \cdots A^{(n)}) = \sum_i (A^{(1)} \cdots A^{(n)})_{ii}$$

Mais l'élément de matrice  $(A^{(1)} \cdots A^{(n)})_{ij}$  s'écrit :

$$\begin{aligned} \sum_{i_1, \dots, i_{n-1}} A_{i, i_1}^{(1)} A_{i_1, i_2}^{(2)} \cdots A_{i_{n-2}, i_{n-1}}^{(n-1)} A_{i_{n-1}, j}^{(n)} \\ \Rightarrow \text{Tr}(A^{(1)}, \dots, A^{(n)}) &= \sum_i \sum_{i_1, \dots, i_{n-1}} A_{i, i_1}^{(1)} A_{i_1, i_2}^{(2)} \cdots A_{i_{n-2}, i_{n-1}}^{(n-1)} A_{i_{n-1}, i}^{(n)} \\ &= \sum_{i_1, \dots, i_n} A_{i_n, i_1}^{(1)} A_{i_1, i_2}^{(2)} \cdots A_{i_{n-2}, i_{n-1}}^{(n-1)} A_{i_{n-1}, i_n}^{(n)} \\ &= \sum_{i_1, \dots, i_n} A_{i_{n-1}, i_n}^{(n)} A_{i_n, i_1}^{(1)} \cdots A_{i_{n-2}, i_{n-1}}^{(n-1)} \\ &= \text{Tr}(A^{(n)} A^{(1)} \cdots A^{(n-1)}) \end{aligned} \tag{A.20}$$

**Autres propriétés :**

- $\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA)$
- $\text{Tr}(A + B) = \text{Tr}(A) + \text{Tr}(B)$
- $\text{Tr}([A, B]) = 0$
- $\text{Tr}(ABC) = \text{Tr}(CAB) = \text{Tr}(BCA)$

## A.2 Espaces de Hilbert de dimension infinie :

Un espace de Hilbert est dit de dimension infinie s'il ne possède pas de base ayant un nombre fini d'éléments. On dit qu'il est séparable s'il possède une base dénombrable.

**Théorème :** Tous les espaces séparables sont isomorphes.

**Démonstration :** Voir cours de math.

Trois exemples d'espaces de Hilbert séparables sont couramment utilisés en mécanique quantique.

**L'espace  $\ell^{(2)}$  :** Un élément  $|\varphi\rangle \in \ell_2$  est défini par une suite de nombres complexes  $c_1, \dots, c_n, \dots$  telle que

$$\|\varphi\|^2 = \sum_{n=1}^{+\infty} |c_n|^2 < +\infty \quad (\text{A.21})$$

C'est la représentation utilisée dans la théorie des matrices de Heisenberg.

Le produit scalaire de  $|\varphi\rangle = (c_1, \dots, c_n, \dots)$  avec  $|\psi\rangle = (d_1, \dots, d_n, \dots)$  est défini par :

$$\langle\psi|\varphi\rangle = \sum_{n=1}^{+\infty} d_n^* c_n \quad (\text{A.22})$$

**Proposition :**

$$\|\varphi\|^2, \|\chi\|^2 < +\infty \quad \Rightarrow \quad |\langle\varphi|\chi\rangle| < +\infty \quad (\text{A.23})$$

**Démonstration :** C'est une conséquence directe de l'inégalité de Schwarz :

$$|\langle\varphi|\psi\rangle|^2 \leq \|\varphi\|^2 \cdot \|\psi\|^2 \quad (\text{A.24})$$

laquelle se démontre comme suit :

$$\langle\varphi - \lambda\psi|\varphi - \lambda\psi\rangle = \|\varphi\|^2 - \lambda^* \langle\psi|\varphi\rangle - \lambda \langle\varphi|\psi\rangle + |\lambda|^2 \|\psi\|^2 \geq 0 \quad \forall \lambda \in \mathbb{C}$$

En choisissant  $\lambda = \frac{\|\varphi\|^2}{\langle\varphi|\psi\rangle} \Rightarrow \lambda^* = \frac{\|\varphi\|^2}{\langle\psi|\varphi\rangle}$ , on obtient :

$$\begin{aligned} \|\varphi\|^2 - \|\varphi\|^2 - \|\varphi\|^2 + \frac{\|\varphi\|^4 \|\psi\|^2}{|\langle\psi|\varphi\rangle|^2} &\geq 0 \\ \Rightarrow \|\varphi\|^4 \|\psi\|^2 &\geq \|\varphi\|^2 |\langle\psi|\varphi\rangle|^2 \end{aligned}$$

Si  $\|\varphi\| = 0$ , l'inégalité est vraie. Si  $\|\varphi\| \neq 0$ , on divise par  $\|\varphi\|^2$

$$\Rightarrow |\langle\psi|\varphi\rangle|^2 \leq \|\varphi\|^2 \|\psi\|^2$$

**Proposition :**

$$|\varphi\rangle, |\chi\rangle \in \ell^{(2)} \quad \Rightarrow \quad |\varphi + \lambda\chi\rangle \in \ell^{(2)} \quad (\text{A.25})$$

**Démonstration :**

$$\langle\varphi + \lambda\psi|\varphi + \lambda\psi\rangle = \|\varphi\|^2 + |\lambda|^2 \|\psi\|^2 + \lambda^* \langle\psi|\varphi\rangle + \lambda \langle\varphi|\psi\rangle$$

Mais,

$$\langle\varphi - \lambda\psi|\varphi - \lambda\psi\rangle \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \|\varphi\|^2 + |\lambda|^2 \|\psi\|^2 \geq \lambda^* \langle\psi|\varphi\rangle + \lambda \langle\varphi|\psi\rangle$$

et,

$$\|\varphi + \lambda\psi\|^2 \leq 2(\|\varphi\|^2 + |\lambda|^2 \|\psi\|^2) < +\infty$$

L'espace  $L^{(2)}([a, b])$  :

Considérons l'espace des fonctions complexes  $\varphi(x)$  sur l'intervalle  $[a, b]$  telles que :

$$\int_a^b dx |\varphi(x)|^2 < +\infty \quad (\text{A.26})$$

On dit que ces fonctions sont de carré sommable

**Proposition :**

$$\varphi(x), \psi(x) \in L^2([a, b]) \Rightarrow \varphi(x) + \lambda\psi(x) \in L^2([a, b]) \quad (\text{A.27})$$

**Démonstration :** Elle découle directement de l'inégalité

$$\|\varphi\|^2 + |\lambda|^2 \|\psi\|^2 \geq \lambda^* \langle \psi | \varphi \rangle + \lambda \langle \varphi | \psi \rangle$$

**Proposition :** Si  $\varphi(x), \chi(x) \in L^{(2)}([a, b])$ , le produit scalaire :

$$\langle \psi | \varphi \rangle \equiv \int_a^b dx \psi^*(x) \varphi(x) \quad (\text{A.28})$$

est bien défini

**Démonstration :** En effet, l'inégalité :

$$\int_a^b (\varphi^* - \lambda^* \chi^*)(\varphi - \lambda \chi) \geq 0 \quad (\forall \lambda \in \mathbb{C})$$

conduit à

$$\|\varphi\|^2 + |\lambda|^2 \|\chi\|^2 - \lambda^* \langle \chi | \varphi \rangle - \lambda \langle \varphi | \chi \rangle \geq 0$$

qui, appliqué à  $\lambda = \frac{\|\varphi\|^2}{\langle \varphi | \chi \rangle}$ , conduit comme précédemment au résultat recherché.

**Proposition :** L'espace  $L^2([a, b])$  est séparable.

**Démonstration :** C'est une conséquence d'un théorème standard de l'analyse de Fourier, qui stipule que toute fonction de carré sommable sur un intervalle  $[a, b]$  peut se décomposer selon

$$\varphi(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n \frac{1}{\sqrt{b-a}} e^{\frac{2i\pi n x}{b-a}} \quad (\text{A.29})$$

avec  $c_n = \frac{1}{\sqrt{b-a}} \int_a^b dx \varphi(x) e^{-\frac{2i\pi n x}{b-a}}$

Les fonctions  $\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{b-a}} e^{\frac{2i\pi nx}{b-a}}$  constituent une base orthonormée dénombrable de  $L^2([a, b])$ . En effet,

$$\|\varphi_n(x)\|^2 = \frac{1}{b-a} \int_a^b dx e^{-\frac{2i\pi nx}{b-a}} e^{\frac{2i\pi nx}{b-a}} = 1 \quad (\text{A.30})$$

et

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle &= \frac{1}{b-a} \int_a^b dx e^{\frac{2i\pi x(m-n)}{b-a}} \\ &= \frac{1}{b-a} \frac{(b-a)}{2i\pi(m-n)} \left[ e^{\frac{2i\pi b(m-n)}{b-a}} - e^{\frac{2i\pi a(m-n)}{b-a}} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Mais

$$e^{\frac{2i\pi b(m-n)}{b-a}} - e^{\frac{2i\pi a(m-n)}{b-a}} = e^{\frac{2i\pi a(m-n)}{b-a}} \left[ e^{\frac{2i\pi(b-a)(m-n)}{b-a}} - 1 \right] = 0 \quad (\text{A.32})$$

### L'espace $L^2(\mathbb{R})$

C'est la généralisation de l'espace précédent au cas où l'intervalle  $[a, b]$  est remplacé par  $\mathbb{R}$ . Tous les résultats précédents s'appliquent, et on peut démontrer que cet espace est séparable, c'est-à-dire qu'il existe des bases dénombrables. En particulier, les fonctions propres de l'oscillateur harmonique constituent une base dénombrable de cet espace de Hilbert.

## A.3 Projecteurs et Représentation Spectrale I : Dimension Finie

Soit  $|\varphi\rangle$  un élément d'un espace de Hilbert de norme 1. Tout élément  $|\psi\rangle$  peut se décomposer suivant :

$$|\psi\rangle = a|\varphi\rangle + |\varphi_\perp\rangle \quad \text{avec } \langle \varphi | \varphi_\perp \rangle = 0 \quad (\text{A.33})$$

**Démonstration :** Il suffit de choisir

$$\begin{cases} \langle \varphi | \psi \rangle &= a \\ |\varphi_\perp\rangle &= |\psi\rangle - a|\varphi\rangle \end{cases} \quad (\text{A.34})$$

$$\Rightarrow \langle \varphi | \varphi_\perp \rangle = \langle \varphi | \psi \rangle - a = 0$$

**définition :** Le projecteur sur l'état  $|\varphi\rangle$  noté  $P_{|\varphi\rangle}$  est défini par

$$P_{|\varphi\rangle} |\psi\rangle = a|\varphi\rangle = \langle \varphi | \psi \rangle |\varphi\rangle \quad (\text{A.35})$$

### Espace Dual et Notations de Dirac

Le produit scalaire de  $|\varphi\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ \dots \\ a_n \end{pmatrix}$  et  $|\psi\rangle = \begin{pmatrix} b_1 \\ \dots \\ b_n \end{pmatrix}$  est défini par  $\langle\psi|\varphi\rangle = b_1^*a_1 + \dots + b_n^*a_n$ . Cela suggère d'introduire l'espace **dual** des vecteurs lignes :  $\langle\psi| \equiv (b_1^* \dots b_n^*)$ . Comme le produit scalaire est antilinéaire pour la 1<sup>re</sup>variable, on a bien sûr  $\langle\lambda\psi| = \lambda^*\langle\psi|$ . Se basant sur le terme anglais "bracket" (crochet), Dirac a introduit la terminologie :

$$|\varphi\rangle = \text{ket} \quad \langle\psi| = \text{bra} \quad (\text{A.36})$$

### Projecteur et notation de Dirac :

D'après ce qui précède,

$$P_{|\varphi\rangle}|\psi\rangle = \langle\varphi|\psi\rangle|\varphi\rangle = |\varphi\rangle\langle\varphi|\psi\rangle \quad (\text{A.37})$$

$$\Rightarrow \boxed{P_{|\varphi\rangle} = |\varphi\rangle\langle\varphi|}$$

### Relation de Fermeture :

Soit  $\{|\varphi_i\rangle, i = 1, \dots, N\}$  une base orthonormée de l'espace de Hilbert. La somme des projections de tous les éléments de la base est égale à l'identité.

**Démonstration :** Considérons un vecteur  $|\psi\rangle$  quelconque de  $\mathcal{H}$ . On peut écrire :

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\varphi_i\rangle \quad (\text{A.38})$$

Comme la base est orthonormée,  $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij}$ . Ainsi,  $\sum_{j \neq i}^N c_j |\varphi_j\rangle$  est orthogonale à  $|\varphi_i\rangle$ . D'où

$$\begin{aligned} P_{|\varphi_i\rangle}|\psi\rangle &= c_i |\varphi_i\rangle \\ \Rightarrow \sum_{i=1}^N P_{|\varphi_i\rangle}|\psi\rangle &= \sum_{i=1}^N c_i |\varphi_i\rangle = |\psi\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

Cette propriété s'écrit, en notation de Dirac :

$$\boxed{\mathbb{1} = \sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|} \quad (\text{A.40})$$

Elle est connue sous le nom de relation de fermeture.

**Représentation des Opérateurs :**

Un opérateur  $\hat{A}$  est défini par la donnée de ses éléments de matrice dans une base :  
 $A_{mn} = \langle \varphi_m | \hat{A} | \varphi_n \rangle$ .

**Proposition :**

$$\boxed{\hat{A} = \sum_{m,n} A_{mn} |\varphi_m\rangle \langle \varphi_n|} \quad (\text{A.41})$$

**Démonstration :** Les éléments de matrice du membre de droite sont donnés par :

$$\langle \varphi_i | \left( \sum_{m,n} A_{mn} |\varphi_m\rangle \langle \varphi_n| \right) | \varphi_j \rangle = \sum_{m,n} A_{mn} \underbrace{\langle \varphi_i | \varphi_m \rangle}_{\delta_{im}} \underbrace{\langle \varphi_n | \varphi_j \rangle}_{\delta_{jn}} = A_{ij} \quad (\text{A.42})$$

Le membre de droite a les mêmes éléments de matrice que  $\hat{A}$ . Les deux opérateurs sont donc égaux.

**Base Propre d'un Opérateur Hermitique**

Considérons un opérateur hermitique  $\hat{A}$ .

1. Supposons que ses valeurs soient toutes non dégénérées. Les vecteurs propres sont alors orthogonaux deux à deux, et après normalisation, ils constituent une base orthonormée. Désignons cette base par  $\{|\varphi_i\rangle, i = 1, \dots, N\}$ . Les éléments de matrice de  $\hat{A}$  dans cette base sont tous diagonaux. En effet,

$$\langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle = a_i \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle = a_i \delta_{ji} = 0 \quad \text{si } j \neq i \quad (\text{A.43})$$

On en déduit que

$$\boxed{\hat{A} = \sum_i a_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|} \quad (\text{A.44})$$

2. Supposons que les valeurs propres puissent être dégénérées, et appelons  $G(i)$  la dégénérescence de la valeur propre  $a_i$ , où  $i$  prend moins de  $N$  valeurs si l'une au moins des valeurs propres est dégénérée. Désignons de plus par  $\varphi_i^{(r)}, r = 1, \dots, G(i)$  une base orthonormée du sous-espace engendré par les vecteurs propres associés à la valeur propre  $a_i$ . On a alors

- $\langle \varphi_i^{(r)} | \hat{A} | \varphi_j^{(r')} \rangle = 0$  si  $i \neq j$  car les vecteurs propres associés à deux valeurs propres différentes sont orthogonaux.

- $\langle \varphi_i^{(r)} | \hat{A} | \varphi_i^{(r')} \rangle = a_i \delta_{rr'}$  car  $\langle \varphi_i^{(r)} | \varphi_i^{(r')} \rangle = \delta_{rr'}$ .

On en déduit la représentation spectrale de  $\hat{A}$  :

$$\hat{A} = \sum_i \sum_{r=1}^{G(i)} a_i |\varphi_i^{(r)}\rangle \langle \varphi_i^{(r)}| \quad (\text{A.45})$$

De façon compacte, on notes souvent  $\hat{A} = \sum_i a_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|$  avec la convention que  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$  même si  $a_i = a_j$ .

### Ensemble Complet d'Observables qui Commutent (ECOC)

Nous avons vu que si deux observables commutent, on peut les diagonaliser dans une base commune. Si un opérateur  $\hat{A}$  a des valeurs propres dégénérées, on peut utiliser cette propriété pour lever l'indétermination *a priori* de la base dans le sous-espace propre d'une valeur propre dégénérée. Considérons en effet un opérateur  $\hat{B}$  qui commute avec  $\hat{A}$ , et désignons par  $\{|\varphi_n\rangle, n = 1, \dots, N\}$  une base propre commune :

$$\begin{cases} \hat{A}|\varphi_n\rangle &= a_n|\varphi_n\rangle \\ \hat{B}|\varphi_n\rangle &= b_n|\varphi_n\rangle \end{cases} \quad (\text{A.46})$$

Si  $(a_n, b_n) \neq (a_m, b_m)$  dès que  $n \neq m$ , la base est déterminée sans ambiguïté. Si l'ambiguïté n'est pas encore levée, on peut continuer à rajouter des opérateurs jusqu'à ce qu'elle le soit.

On appelle *ECOC* (Ensemble Complet d'Observables qui Commutent) tout ensemble d'opérateurs  $\hat{A}_1, \dots, \hat{A}_p$  qui commutent entre eux et tels que la base de vecteurs propres communs soit unique. Si on pose

$$\hat{A}_i |\varphi_n\rangle = a_n^{(i)} |\varphi_n\rangle \quad (\text{A.47})$$

cela suppose que  $(a_n^{(1)}, \dots, a_n^{(p)}) \neq (a_m^{(1)}, \dots, a_m^{(p)})$  dès que  $m \neq n$ .

## A.4 Changements de Base et Opérateurs Unitaires

**Définition :** Un opérateur  $\hat{U}$  est dit **unitaire** s'il vérifie

$$\begin{aligned} \hat{U}^\dagger \hat{U} &= \hat{U} \hat{U}^\dagger = \mathbb{1} \\ \text{ou encore } \hat{U}^\dagger &= \hat{U}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{A.48})$$

**Théorème :** Un opérateur inversible est unitaire si et seulement si il conserve la norme.

**Démonstration :**

1. Si  $\hat{U}$  est unitaire alors  $\langle \hat{U}\varphi | \hat{U}\varphi \rangle = \langle \varphi | \hat{U}^\dagger \hat{U} | \varphi \rangle = \langle \varphi | \varphi \rangle$ .
2. Inversement, supposons que  $\hat{U}$  conserve la norme. Alors,  $\forall \lambda \in \mathbb{C}$ , on a :

$$\langle \hat{U}(\varphi + \lambda\psi) | \hat{U}(\varphi + \lambda\psi) \rangle = \langle \varphi + \lambda\psi | \varphi + \lambda\psi \rangle \quad (\text{A.49})$$

$$\begin{aligned} \text{Mais } \langle \varphi + \lambda\psi | \varphi + \lambda\psi \rangle &= \langle \varphi | \varphi \rangle + |\lambda|^2 \langle \psi | \psi \rangle + \lambda^* \langle \psi | \varphi \rangle + \lambda \langle \varphi | \psi \rangle \\ &= \langle \varphi | \varphi \rangle + |\lambda|^2 \langle \psi | \psi \rangle + 2\Re(\lambda \langle \varphi | \psi \rangle) \end{aligned}$$

$$\text{et } \langle \hat{U}(\varphi + \lambda\psi) | \hat{U}(\varphi + \lambda\psi) \rangle = \langle \hat{U}\varphi | \hat{U}\varphi \rangle + |\lambda|^2 \langle \hat{U}\psi | \hat{U}\psi \rangle + 2\Re(\lambda \langle \hat{U}\varphi | \hat{U}\psi \rangle) \quad (\text{A.50})$$

L'égalité (A.49) implique

$$\begin{aligned} \Re(\lambda \langle \varphi | \psi \rangle) &= \Re(\lambda \langle \hat{U}\varphi | \hat{U}\psi \rangle) \\ \lambda = 1 &\Rightarrow \Re(\langle \varphi | \psi \rangle) = \Re(\langle \hat{U}\varphi | \hat{U}\psi \rangle) \\ \lambda = i &\Rightarrow \Im(\langle \varphi | \psi \rangle) = \Im(\langle \hat{U}\varphi | \hat{U}\psi \rangle) \end{aligned} \quad (\text{A.51})$$

Finalement,  $\forall |\varphi\rangle, |\psi\rangle$ , on a :

$$\begin{aligned} \langle \hat{U}\varphi | \hat{U}\psi \rangle &= \langle \varphi | \psi \rangle \\ \Rightarrow \langle \varphi | \hat{U}^\dagger \hat{U} | \psi \rangle &= \langle \varphi | \psi \rangle \\ \Rightarrow \hat{U}^\dagger \hat{U} &= \mathbf{1} \end{aligned} \quad (\text{A.52})$$

Mais pas hypothèse,  $\hat{U}$  est inversible. En multipliant à droite par  $\hat{U}^{-1}$  et à gauche par  $\hat{U}$ , on en déduit que  $\hat{U}\hat{U}^\dagger = \mathbf{1}$ .  $\hat{U}$  est donc unitaire.

**Corrolaire :** En dimension finie, un opérateur inversible est unitaire si et seulement si il conserve la norme.

**Démonstration :** En dimension finie, la propriété  $\hat{U}^\dagger \hat{U} = \mathbf{1}$  implique que le déterminant de  $\hat{U}$  est non nul, donc que  $\hat{U}$  est inversible.

### Changement de base orthonormée :

Considérons une base orthonormée  $\{|\varphi_n\rangle, n = 1, \dots, N\}$  et un opérateur unitaire  $\hat{U}$ .

**Proposition :** Les vecteurs  $|\varphi'_n\rangle = \hat{U}|\varphi_n\rangle$  constituent une base orthonormée.

**Démonstration :**

$$\langle \varphi'_m | \varphi'_n \rangle = \langle \hat{U}\varphi_m | \hat{U}\varphi_n \rangle = \langle \varphi_m | \hat{U}^\dagger \hat{U} | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{mn} \quad (\text{A.53})$$

Inversement, considérons deux bases orthonormées  $\{|\varphi_n\rangle\}$  et  $\{|\varphi'_n\rangle\}$ , définissons un opérateur  $\hat{U}$  par  $\hat{U}|\varphi_n\rangle = |\varphi'_n\rangle$ .

**Proposition :**  $\hat{U}$  est unitaire.

**Démonstration :** Soit  $|\psi\rangle$  un élément de  $\mathcal{H}$ . On peut écrire :

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_n c_n |\varphi_n\rangle \quad \Rightarrow \quad |\hat{U}\psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi'_n\rangle \\ \Rightarrow \quad \langle \hat{U}\psi | \hat{U}\psi \rangle &= \sum_{m,n} c_m^* c_n \underbrace{\langle \varphi'_m | \varphi'_n \rangle}_{\delta_{mn}} = \sum_n |c_n|^2 = \langle \psi | \psi \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.54})$$

$\hat{U}$  conserve la norme, il est donc unitaire.

### Transformation des Coordonnées

Soient  $\{|\varphi_n\rangle\}$  et  $\{|\varphi'_n\rangle\}$  deux bases orthonormées telles que  $|\varphi'_n\rangle = \hat{U}|\varphi_n\rangle$ , et désignons par  $\{c_n\}$  et  $\{c'_n\}$  les coordonnées d'un vecteur  $|\psi\rangle$  respectivement dans ces deux bases.

**Proposition :**

$$c'_n = \sum_m \hat{U}_{nm}^\dagger c_m \quad (\text{A.55})$$

**Démonstration :**

$$\begin{aligned} c'_n &= \langle \varphi'_n | \psi \rangle = \sum_m \langle \varphi'_n | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \psi \rangle \\ &= \sum_m \langle \hat{U}\varphi_n | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \psi \rangle \\ &= \sum_m \langle \varphi_n | \hat{U}^\dagger | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \psi \rangle \\ &= \sum_m \hat{U}_{nm}^\dagger c_m \end{aligned} \quad (\text{A.56})$$

### Diagonalisation et Matrice de Passage

Les vecteurs propres d'un opérateur hermitique constituent, après le choix (arbitraire) de bases orthonormées dans les sous-espaces propres dégénérés, une base orthonormée de  $\mathcal{H}$ . D'après ce qui précède, l'opérateur reliant ces vecteurs propres à la base de départ est unitaire.

Considérons un opérateur  $\hat{A}$ , et désignons par  $A_{ij}$  la matrice le représentant dans la base de départ  $\{|\varphi_i\rangle\}$  :

$$A_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle \quad (\text{A.57})$$

Désignons par  $\{|\psi_i\rangle\}$  la base de ses vecteurs propres, et par  $D_{ij} = d_i\delta_{ij}$  la matrice diagonale le représentant dans cette base. Soit enfin  $\hat{U}$  l'opérateur unitaire qui fait passer de  $\{|\varphi_i\rangle\}$  à  $\{|\psi_i\rangle\}$ , c'est-à-dire tel que  $|\psi_i\rangle = \hat{U}|\varphi_i\rangle$ , et désignons par  $U_{ij}$  sa matrice dans la base  $\{|\varphi_i\rangle\}$ .

**Proposition :** Les matrices  $\hat{U}$  et  $\hat{A}$  satisfont

$$\left(\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}\right)_{ij} = d_i \delta_{ij} \quad (\text{A.58})$$

**Démonstration :**

$$\begin{aligned} d_i \delta_{ij} &= \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_j \rangle \\ &= \sum_{m,n} \langle \psi_i | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \hat{A} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \psi_j \rangle \\ &= \sum_{m,n} U_{im}^\dagger A_{mn} U_{nj} = \left(\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}\right)_{ij} \end{aligned} \quad (\text{A.59})$$

## A.5 Projecteurs et Représentation Spectrale II : Dimension Infinie

Alors que de nombreuses propriétés sont étendues sans difficulté majeure en dimension infinie, la représentation spectrale des opérateurs hermitiques en dimension infinie est un problème subtil.

Bien entendu, si l'ensemble des vecteurs d'un opérateur hermitique constitue une base dénombrable de l'espace de Hilbert, les relations se généralisent immédiatement. Supposons en effet que  $\hat{A}|\varphi_n\rangle = a_n|\varphi_n\rangle$ ,  $|\varphi_n\rangle \in \mathcal{H}$ . On a bien,

$$\begin{aligned} \mathbb{1} &= \sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| \\ \hat{A} &= \sum_n a_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| \end{aligned} \quad (\text{A.60})$$

Le problème vient du fait que les opérateurs hermitiques en dimension infinie n'ont pas toujours une base dénombrable de vecteurs propres. En effet, bien que l'espace de Hilbert (supposé séparable) possède une base dénombrable, certains opérateurs n'admettent pas de décomposition spectrale dans une telle base. Parfois, des opérateurs n'ont même pas de vecteurs propres dans l'espace de Hilbert. Nous l'avons vu déjà vu dans le cas de l'opérateur  $\hat{x}$ . Les solutions de l'équation

$$\hat{x}\varphi(x) = x_0\varphi(x) \quad (\text{A.61})$$

ne sont pas des éléments de  $L^2(\mathbb{R})$ .

Les développements mathématiques rigoureux qui prennent ces problèmes en compte supposent l'introduction de nombreuses notions (opérateurs bornés, opérateurs compacts, domaine d'un opérateur, différence entre opérateurs hermitiques et opérateur auto-adjoints,...) qui sortent du cadre de ce cours. Pour un premier avant-goût, on pourra consulter le chapitre 7 du livre de Le Bellac.

En pratique, la seule chose qui nous sera vraiment utile dans le cadre de ce cours est la possibilité de généraliser la relation de fermeture et la représentation spectrale aux opérateurs  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$ .

### Opérateur $\hat{x}$

Nous avons vu que la "fonction"  $\delta(x - x_0)$  définie par

$$\delta(x - x_0) = \lim_{a \rightarrow 0} \varphi_{x_0}^{(a)}(x)$$

$$\text{avec } \varphi_{x_0}^{(a)}(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x \notin [x_0 - \frac{a}{2}, x_0 + \frac{a}{2}] \\ 1 & \text{si } x \in [x_0 - \frac{a}{2}, x_0 + \frac{a}{2}] \end{cases} \quad (\text{A.62})$$

(on peut aussi l'obtenir comme limites d'autres fonctions) permettait de définir les kets  $|x_0\rangle$  par

$$\langle x_0 | \varphi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x - x_0) \varphi(x) = \varphi(x_0) \quad (\text{A.63})$$

où la fonction  $\delta(x - x_0)$  peut être prise comme la limite d'autres fonctions que celle définie en (A.62). Alors on a le résultat suivant :

**Proposition :**

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} dx |x\rangle \langle x| = \mathbb{1}} \quad (\text{A.64})$$

**Démonstration :**

$$\langle \varphi | \int_{-\infty}^{+\infty} dx |x\rangle \langle x| | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \underbrace{\langle \varphi | x \rangle}_{\varphi^*(x)} \underbrace{\langle x | \psi \rangle}_{\psi(x)} = \langle \varphi | \psi \rangle \quad (\text{A.65})$$

**Conséquence :** L'ensemble des états  $\{|x\rangle, x \in \mathbb{R}\}$  constitue une base de l'espace de Hilbert. En effet, cette relation de fermeture permet de décomposer tout ket  $|\varphi\rangle$  suivant :

$$|\varphi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx |x\rangle \langle x | \varphi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \varphi(x) |x\rangle \quad (\text{A.66})$$

**Représentation spectrale de  $\hat{x}$  :** D'après ce qui précède, on vérifie aisément que l'opérateur  $\hat{x}$  possède la représentation spectrale suivante :

$$\hat{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx x |x\rangle \langle x| \quad (\text{A.67})$$

### Opérateur $\hat{p}$

L'opérateur  $\hat{p}$  est défini par

$$\hat{p}\varphi(x) = -i\hbar \frac{\partial\varphi}{\partial x} \quad (\text{A.68})$$

Les fonction propres de  $\hat{p}$  satisfont

$$\begin{aligned} -i\hbar \frac{\partial\varphi}{\partial x} &= p\varphi(x) \\ \Rightarrow \varphi(x) &= C e^{ipx/\hbar} \end{aligned} \quad (\text{A.69})$$

puisque  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (e^{ipx/\hbar}) = -i\hbar \frac{ip}{\hbar} e^{ipx/\hbar} = p e^{ipx/\hbar}$ . Ces fonctions ne sont pas dans  $L^2(\mathbb{R})$ . En effet,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx |\varphi(x)|^2 = C^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx \quad \text{diverge} \quad (\text{A.70})$$

### Transformée de Fourier :

La représentation spectrale est basée sur la notion de transformée de Fourier d'une fonction. Soit  $\varphi(x)$  une fonction de  $L^2(\mathbb{R})$ . Sa **transformée de Fourier** est définie par

$$\tilde{\varphi}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ikx} \varphi(x) \quad (\text{A.71})$$

Cette relation s'inverse en

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikx} \tilde{\varphi}(k) \quad (\text{A.72})$$

**Proposition :** Si on normalise les fonctions propres de  $\hat{p}$  par

$$\varphi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \quad (\text{A.73})$$

la relation de fermeture s'écrit

$$\mathbb{1} = \int_{-\infty}^{+\infty} dp |p\rangle\langle p| \quad (\text{A.74})$$

**Démonstration :**

$$\begin{aligned}
\langle x | \int_{-\infty}^{+\infty} dp |p\rangle \langle p| | \varphi \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp \langle x | p \rangle \langle p | \varphi \rangle \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dp \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx'/\hbar} \varphi(x') \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \int_{-\infty}^{+\infty} dx' e^{ipx/\hbar} e^{-ipx'/\hbar} \varphi(x') \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{ipx/\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' e^{-ipx'/\hbar} \varphi(x') \tag{A.75} \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{ipx/\hbar} \sqrt{2\pi} \tilde{\varphi}\left(\frac{p}{\hbar}\right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \hbar e^{ikx} \tilde{\varphi}(k) \\
&= \varphi(x)
\end{aligned}$$

où on a injecté la relation de fermeture sur les états  $|x\rangle$  dans le produit scalaire  $\langle p | \varphi \rangle$  pour passer de la première à la deuxième ligne. On a donc démontré que  $\forall |x\rangle, |\varphi\rangle$

$$\langle x | \int_{-\infty}^{+\infty} dp |p\rangle \langle p| | \varphi \rangle = \langle x | \varphi \rangle \tag{A.76}$$

ce qui établit la propriété recherchée.

On en déduit entre autre que l'ensemble des états  $\{|p\rangle, p \in \mathbb{R}\}$  constitue une base de l'espace de Hilbert.

### Normalisation des États $\hat{x}$ et $\hat{p}$

On a démontré que pour toute fonction  $\varphi(x)$  on a :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx' \varphi(x') \left( \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{ipx/\hbar} e^{-ipx'/\hbar} \right) = \varphi(x) \tag{A.77}$$

D'après la définition de la fonction  $\delta(x - x')$ , on en déduit que

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{i\frac{p(x-x')}{\hbar}} = \delta(x - x') \tag{A.78}$$

Calculons désormais les produits scalaires  $\langle x | x' \rangle$  et  $\langle p | p' \rangle$

$$\langle x | x' \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \langle x | p \rangle \langle p | x' \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{ipx/\hbar} e^{-ipx'/\hbar} = \delta(x - x') \tag{A.79}$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle x | x' \rangle = \delta(x - x')}$$

$$\langle p|p'\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \langle p|x\rangle \langle x|p'\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{ip'x/\hbar} e^{-ipx/\hbar} = \delta(p' - p) \quad (\text{A.80})$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle p|p'\rangle = \delta(p - p')}$$

car  $\delta(p' - p) = \delta(p - p')$ .

### Représentation Spectrale

En dimension infinie, les opérateurs ont en général un spectre discret **et** un spectre continu<sup>1</sup>. Si on repère les valeurs propres discrètes par  $n$  et les valeurs propres du spectre continu par  $\nu$ , on a de façon générale :

$$\mathbb{1} = \sum_n |n\rangle \langle n| + \int d\nu |\nu\rangle \langle \nu| \quad (\text{A.81})$$

et

$$\hat{A} = \sum_n a_n |n\rangle \langle n| + \int d\nu a(\nu) |\nu\rangle \langle \nu| \quad (\text{A.82})$$

si les vecteurs propres sont "normalisés" par les conditions :

$$\begin{aligned} \langle m|n\rangle &= \delta_{mn} && \text{Symbole de Kronecker} \\ \langle \nu|\nu'\rangle &= \delta(\nu - \nu') && \text{Distribution } \delta \end{aligned} \quad (\text{A.83})$$

## A.6 Produit tensoriel

Considérons deux systèmes physiques décrits respectivement par deux espaces de Hilbert  $\mathcal{H}_1$  (dimension  $M$ , base  $\{|m\rangle\}$ ) et  $\mathcal{H}_2$  (dimension  $N$ , base  $\{|n\rangle\}$ ). Le produit tensoriel de  $\mathcal{H}_1$  et  $\mathcal{H}_2$  est l'espace de Hilbert de dimension  $MN$  noté  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  dont les éléments sont de la forme

$$|\Psi\rangle = \sum_{m,n} b_{m,n} |m \otimes n\rangle \quad (\text{A.84})$$

où les kets  $|m \otimes n\rangle$  sont supposés orthonormés .

$$\langle m' \otimes n' | m \otimes n \rangle = \delta_{mm'} \delta_{nn'} \quad (\text{A.85})$$

Soient  $|\Phi\rangle$  et  $|\chi\rangle$  deux kets de  $\mathcal{H}_1$  et  $\mathcal{H}_2$

---

1. C'est en partie en ce sens que le théorème spectral pour des opérateurs d'un espace de Hilbert a des conclusions plus fines que la simple diagonalisation.

$$|\Phi\rangle = \sum_m c_m |m\rangle; \quad |\chi\rangle = \sum_n d_n |n\rangle \quad (\text{A.86})$$

Le produit tensoriel de  $|\Phi\rangle$  et  $|\chi\rangle$  est défini par

$$|\Phi\rangle \otimes |\chi\rangle = \sum_{m,n} c_m d_n |m \otimes n\rangle \quad (\text{A.87})$$

Propriétés :

1.  $|m\rangle \otimes |n\rangle = |m \otimes n\rangle$ .  
Du coup, on note indifféremment le produit  $|\Phi\rangle \otimes |\chi\rangle$  ou  $|\Phi \otimes \chi\rangle$ .
2.  $|\Phi\rangle \otimes |\chi_1 + \lambda\chi_2\rangle = |\Phi\rangle \otimes |\chi_1\rangle + \lambda|\Phi\rangle \otimes |\chi_2\rangle$ .  
Autrement dit, le produit tensoriel est linéaire.
3.  $\langle \Phi \otimes \chi | \Phi' \otimes \chi' \rangle = \langle \Phi | \Phi' \rangle \langle \chi | \chi' \rangle$ .
4. Le produit tensoriel est indépendant du choix de la base.

Considérons en effet des bases  $\{|i\rangle\}$  et  $\{|j\rangle\}$  orthonormées de  $\mathcal{H}_1$  et  $\mathcal{H}_2$  obtenues par des transformations unitaires à partir de  $\{|m\rangle\}$  et  $\{|n\rangle\}$  :

$$\begin{aligned} |i\rangle &= \sum_m R_{im} |m\rangle \\ |j\rangle &= \sum_n S_{jn} |n\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.88})$$

Par rapport à cette base, le produit tensoriel de  $|\Phi\rangle$  et  $|\chi\rangle$  pourrait être défini par

$$|\widetilde{\Phi \otimes \chi}\rangle = \sum_{i,j} \tilde{c}_i \tilde{d}_j |i\rangle \otimes |j\rangle \quad (\text{A.89})$$

Proposition :

$$|\widetilde{\Phi \otimes \chi}\rangle = |\Phi \otimes \chi\rangle \quad (\text{A.90})$$

Démonstration :

$$\begin{aligned}
|\Phi\rangle &= \sum_m c_m |m\rangle = \sum_m c_m \sum_i R_{mi}^{-1} |i\rangle \\
\Rightarrow \tilde{c}_i &= \sum_m c_m R_{mi}^{-1} \\
\text{de même } \tilde{d}_j &= \sum_n d_n S_{nj}^{-1} \\
\Rightarrow |\widetilde{\Phi \otimes \chi}\rangle &= \sum_i \tilde{c}_i |i\rangle \otimes \sum_j \tilde{d}_j |j\rangle \\
&= \sum_i \sum_m c_m R_{mi}^{-1} |i\rangle \otimes \sum_j \sum_n d_n S_{nj}^{-1} |j\rangle \\
&= \sum_i \sum_m c_m R_{mi}^{-1} \sum_{m'} R_{im'} |m'\rangle \otimes \sum_j \sum_n d_n S_{nj}^{-1} \sum_{n'} S_{in'} |n'\rangle \\
&= \sum_m c_m \sum_{m'} (R^{-1}R)_{mm'} |m'\rangle \otimes \sum_n d_n \sum_{n'} (S^{-1}S)_{nn'} |n'\rangle \\
&= \sum_m c_m |m\rangle \otimes \sum_n d_n |n\rangle = |\Phi \otimes \chi\rangle \tag{A.91}
\end{aligned}$$

### Etats intriqués

Le vecteur le plus général du produit tensoriel d'espaces de Hilbert s'écrit

$$|\Psi\rangle = \sum_{m,n} b_{m,n} |m \otimes n\rangle \tag{A.92}$$

En général, ce n'est pas le produit tensoriel de deux états. Ce n'est le cas que si l'on peut trouver  $M+N$  nombres  $c_m$  ( $m = 1 \dots M$ ) et  $d_n$  ( $n = 1 \dots N$ ) tels que  $b_{mn} = c_m d_n$ . Comme il y a  $M N$  équations pour  $M+N$  inconnues, c'est impossible en général. Un état qui ne peut pas s'écrire comme le produit tensoriel de deux états s'appelle un état *intriqué*. Ces états jouent un rôle fondamental dans les développements récents sur les "ordinateurs quantiques".

### Produit tensoriel d'opérateurs

Le produit tensoriel de deux opérateurs  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  agissant dans  $\mathcal{H}_1$  et  $\mathcal{H}_2$  est défini par :

$$(\hat{A} \otimes \hat{B})(|\Phi\rangle \otimes |\chi\rangle) = |\hat{A}\Phi\rangle \otimes |\hat{B}\chi\rangle \tag{A.93}$$

Tout opérateur  $\hat{A}$  agissant dans  $\mathcal{H}_1$  peut être trivialement étendu à  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  en considérant l'identité dans  $\mathcal{H}_2$  :

$$\hat{A} \otimes \mathbb{1}_{\mathcal{H}_2} \tag{A.94}$$

Un abus de notation courant consiste à noter cet opérateur  $\hat{A}$ , c'est à dire à omettre l'identité.

Proposition : si  $\hat{A}$  agit dans  $\mathcal{H}_1$  et  $\hat{B}$  dans  $\mathcal{H}_2$ , alors  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ .

Démonstration : par définition,  $\hat{A} = \hat{A} \otimes \mathbb{1}_{\mathcal{H}_2}$  et  $\hat{B} = \mathbb{1}_{\mathcal{H}_1} \otimes \hat{B}$ . Du coup,

$$\begin{aligned} \hat{A}\hat{B}|\Phi\rangle \otimes |\chi\rangle &= (\hat{A} \otimes \mathbb{1}_{\mathcal{H}_2})(\mathbb{1}_{\mathcal{H}_1} \otimes \hat{B})|\Phi\rangle \otimes |\chi\rangle \\ &= (\hat{A} \otimes \mathbb{1}_{\mathcal{H}_2})|\Phi\rangle \otimes (\hat{B}|\chi\rangle) \\ &= (\hat{A}|\Phi\rangle) \otimes (\hat{B}|\chi\rangle) \end{aligned} \quad (\text{A.95})$$

et de même

$$\begin{aligned} \hat{B}\hat{A}|\Phi\rangle \otimes |\chi\rangle &= (\mathbb{1}_{\mathcal{H}_1} \otimes \hat{B})(\hat{A} \otimes \mathbb{1}_{\mathcal{H}_2})|\Phi\rangle \otimes |\chi\rangle \\ &= (\mathbb{1}_{\mathcal{H}_1} \otimes \hat{B})(\hat{A}|\Phi\rangle) \otimes |\chi\rangle \\ &= (\hat{A}|\Phi\rangle) \otimes (\hat{B}|\chi\rangle) \end{aligned} \quad (\text{A.96})$$

Ainsi,  $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ . CQFD.

Extensions : la notion de produit tensoriel s'étend sans problème au cas des espaces de dimension infinie, et au cas du produit tensoriel de plus de deux espaces.

Applications : la notion de produit tensoriel permet en général de définir l'espace de Hilbert d'un système à partir des espaces de Hilbert des différents degrés de liberté. Par exemple, si on dénote par  $\mathcal{H}_x$ ,  $\mathcal{H}_y$  et  $\mathcal{H}_z$  les espaces de Hilbert correspondant au mouvement d'une particule dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ , l'espace de Hilbert pour le mouvement global est le produit tensoriel :  $\mathcal{H}_{\vec{r}} = \mathcal{H}_x \otimes \mathcal{H}_y \otimes \mathcal{H}_z$ , et les kets  $|\vec{r}\rangle$  sont reliés aux kets  $|x\rangle$ ,  $|y\rangle$  et  $|z\rangle$  par

$$|\vec{r}\rangle = |x\rangle \otimes |y\rangle \otimes |z\rangle \quad (\text{A.97})$$

Si l'on rajoute le spin, on a de même

$$|\vec{r}, \sigma\rangle = |x\rangle \otimes |y\rangle \otimes |z\rangle \otimes |\sigma\rangle \quad (\text{A.98})$$

Pour une particule se déplaçant dans l'espace, les états stationnaires considérés du point de vue du produit tensoriel sont en général intriqués. Ils ne le sont pas si l'équation de Schroedinger est séparable.

Remarques :

1. Le produit tensoriel ne donne pas toujours l'ensemble des états possibles. Pour des particules identiques, une partie seulement de l'espace produit correspond à des états possibles (cf chapitre sur les particules identiques).
2. Il ne faut pas confondre le produit tensoriel avec la somme directe de deux espaces vectoriels  $\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2$  qui est l'espace de dimension  $M + N$  engendré par la réunion des bases de  $\mathcal{H}_1$  et  $\mathcal{H}_2$  supposées orthogonales entre elles.

3. En pratique, lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté, on laisse souvent tomber le symbole  $\otimes$  pour les produits tensoriels d'états ou d'opérateurs.



# Annexe B

## Intégrales Gaussiennes

### B.1 Intégrale Gaussienne Réelle

Proposition B.1

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{1}{2}Ax^2} = \sqrt{\frac{2\pi}{A}}} \quad (\text{B.1})$$

Démonstration : Posons  $z = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{1}{2}Ax^2}$

$$\begin{aligned} z^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{1}{2}Ax^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\frac{1}{2}Ay^2} \\ &= \int_{\mathbb{R}^2} dx dy e^{-\frac{1}{2}A(x^2+y^2)} \\ &= \int_0^{+\infty} dr r \int_0^{2\pi} d\theta e^{-\frac{1}{2}Ar^2} \\ &= 2\pi \int_0^{+\infty} du e^{-Au} \\ &= 2\pi \left[ \frac{e^{-Au}}{-A} \right]_0^{+\infty} \\ &= \frac{2\pi}{A} \\ \Rightarrow z &= \sqrt{\frac{2\pi}{A}} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

## B.2 Intégrale Gaussienne Réelle avec un "Terme de Source"

### Proposition B.2

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{1}{2}Ax^2+Bx} = \sqrt{\frac{2\pi}{A}} e^{\frac{B^2}{2A}}} \quad (\text{B.3})$$

Démonstration :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}Ax^2 + Bx &= -\frac{1}{2}A \left(x - \frac{B}{A}\right)^2 + \frac{B^2}{2A} \\ \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{1}{2}Ax^2+Bx} &= e^{\frac{B^2}{2A}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{1}{2}A(x-\frac{B}{A})^2} = e^{\frac{B^2}{2A}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} du e^{-\frac{1}{2}Au^2}}_{\sqrt{\frac{2\pi}{A}}} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

## B.3 Intégrale Gaussienne Complexe

### Proposition B.3

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha^2 x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha}} \quad (\text{B.5})$$

avec  $x \in \mathbb{R}$  et  $\Re(\alpha^2) \geq 0$  pour que l'intégrale converge, soit  $-\frac{\pi}{4} \leq \arg \alpha \leq \frac{\pi}{4}$ .

Démonstration : Posons  $\alpha = ae^{i\theta}$  avec  $-\frac{\pi}{4} \leq \theta \leq \frac{\pi}{4}$  et  $a > 0$ .

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha^2 x^2} = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{+\infty} du e^{-e^{2i\theta} u^2} = \frac{2}{a} \int_0^{+\infty} du e^{-e^{2i\theta} u^2} \quad (\text{B.6})$$

Nous allons calculer cette intégrale par la méthode des résidus. Considérons à cet effet la fonction  $e^{-z^2}$  avec  $z \in \mathbb{C}$ , et calculons son intégrale suivant le contour donné sur la figure B.1. Comme  $e^{-z^2}$  est analytique, on a bien sûr  $I_1 + I_2 + I_3 = 0$  avec

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_0^R dx e^{-x^2} \\ \Rightarrow \lim_{R \rightarrow +\infty} I_1 &= \int_0^{+\infty} dx e^{-x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

$I_2$  : on pose  $z = Re^{i\varphi} \Rightarrow dz = iRe^{i\varphi} d\varphi$ , d'où  $z^2 = R^2 e^{2i\varphi} = R^2 (\cos 2\varphi + i \sin 2\varphi)$

$$\Rightarrow I_2 = iR \int_0^\theta d\varphi e^{(-R^2(\cos 2\varphi + i \sin 2\varphi) + i\varphi)} \quad (\text{B.8})$$

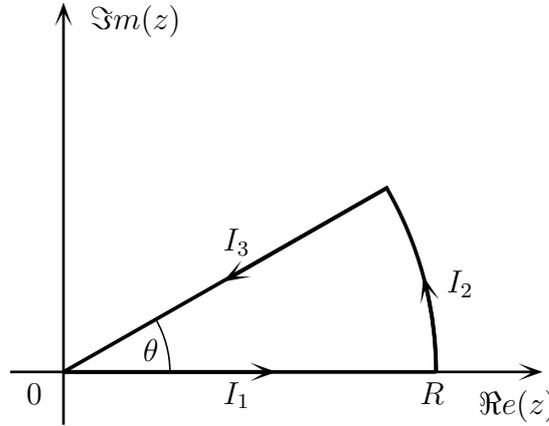


FIGURE B.1 – Contour pour l'évaluation de  $e^{-z^2}$  dans le plan complexe.

$I_3$  : on pose  $z = re^{i\theta} \Rightarrow dz = e^{i\theta} dr$

$$\begin{aligned} \Rightarrow I_3 &= e^{i\theta} \int_R^0 dr e^{-e^{2i\theta} r^2} \\ \Rightarrow \lim_{R \rightarrow +\infty} I_3 &= -e^{i\theta} \int_0^{+\infty} dr e^{-e^{2i\theta} r^2} \end{aligned} \tag{B.9}$$

Calculons la limite de  $I_2$  lorsque  $R \rightarrow +\infty$  :

$$|I_2| \leq R \int_0^\theta d\varphi e^{-R^2 \cos 2\varphi} = \frac{R}{2} \int_0^{2\theta} d\varphi e^{-R^2 \cos \varphi} \tag{B.10}$$

où l'on a utilisé l'inégalité  $\left| \int_a^b dx f(x) \right| < \int_a^b dx |f(x)|$ . Il faut distinguer deux cas :

1.  $2\theta < \frac{\pi}{2}$ . Dans ce cas,  $\cos \varphi \geq \cos 2\theta \Rightarrow e^{-R^2 \cos \varphi} \leq e^{-R^2 \cos 2\theta}$ , et

$$I_2 \leq \frac{R}{2} 2\theta e^{-R^2 \cos 2\theta} \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} 0 \tag{B.11}$$

2.  $2\theta = \frac{\pi}{2}$ . Dans ce cas, le majorant du premier cas ne suffit pas car  $\cos 2\theta = 0$ . On va séparer l'intégrale en deux parties :

$$\begin{aligned} |I_2| &\leq \frac{R}{2} \int_0^\epsilon d\varphi \underbrace{e^{-R^2 \cos \varphi}}_{\geq e^{-R^2 \cos \epsilon}} + \frac{R}{2} \int_\epsilon^{\frac{\pi}{2}} d\varphi \underbrace{\frac{\sin \varphi}{\sin \epsilon}}_{\geq 1} e^{-R^2 \cos \varphi} \\ \Rightarrow |I_2| &\leq \frac{R\epsilon}{2} e^{-R^2 \cos \epsilon} + \frac{R}{2} \int_{-\cos \epsilon}^0 du \frac{e^{R^2 u}}{\sin \epsilon} \\ \Rightarrow |I_2| &\leq \frac{R\epsilon}{2} e^{-R^2 \cos \epsilon} + \frac{R}{2 \sin \epsilon} \frac{1 - e^{-R^2 \cos \epsilon}}{R^2} \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} 0 \end{aligned} \tag{B.12}$$

où l'on a fait le changement de variable  $u = -\cos \varphi$  à la 2<sup>e</sup> ligne. Ainsi,  $\lim_{R \rightarrow +\infty} I_2 = 0$ , et il reste

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow +\infty} I_1 &= - \lim_{R \rightarrow +\infty} I_3 = 0 \\ \Rightarrow \frac{\sqrt{\pi}}{2} &= e^{i\theta} \int_0^{+\infty} du e^{-e^{2i\theta} u^2} \\ \Rightarrow \int_0^{+\infty} du e^{-e^{2i\theta} u^2} &= \frac{\sqrt{\pi}}{2e^{i\theta}} \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

On en déduit par (B.6),

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha^2 x^2} = \frac{2\sqrt{\pi}}{a 2e^{i\theta}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} \quad (\text{B.14})$$

## B.4 Intégrale Gaussienne Complexe avec un "Terme de Source"

**Lemme B.1** Si  $\Re(\alpha^2) \geq 0$ , alors  $\forall \beta \in \mathbb{C}$ , l'intégrale  $\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha^2(x+\beta)^2}$  est indépendante de  $\beta$ .

Démonstration : On peut se restreindre au cas où  $\beta$  est purement imaginaire. En effet, si  $\beta = w + iy$  a une partie réelle on peut l'incorporer dans  $x$ , faire le changement de variables  $x' = x + w$  et l'intégrale restera inchangée. Considérons la fonction  $e^{-\alpha^2 z^2}$ , et calculons son intégrale sur le contour donné sur la figure B.2.

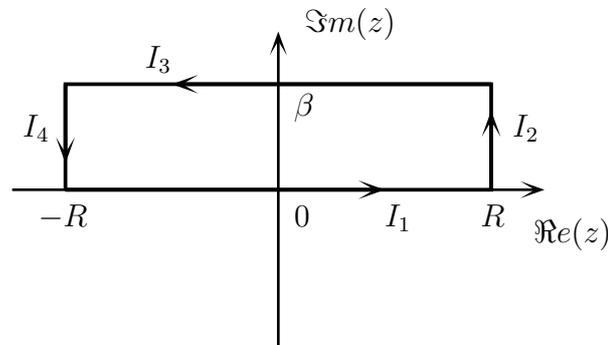


FIGURE B.2 – Contour pour l'évaluation de  $e^{-\alpha^2 z^2}$  dans le plan complexe.

$$\begin{aligned}
 I_1 &\xrightarrow{R \rightarrow +\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha^2 x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} \\
 I_2 &= \int_0^\beta dy i e^{-\alpha^2 (R+iy)^2} \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} 0 \\
 \Rightarrow I_4 &\xrightarrow{R \rightarrow +\infty} 0 \\
 I_3 &\xrightarrow{R \rightarrow +\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha^2 (x+\beta)^2}
 \end{aligned} \tag{B.15}$$

Comme  $e^{-\alpha^2 z^2}$  est analytique, la somme  $\sum_i I_i = 0$ , d'où le résultat

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha^2 (x+\beta)^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha^2 x^2} \tag{B.16}$$

**Proposition B.4** Si  $\Re(\alpha^2) \geq 0$  alors  $\forall B, \beta \in \mathbb{C}$  :

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha^2 (x+\beta)^2 + Bx} = \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} e^{\frac{B^2}{4\alpha^2}}} \tag{B.17}$$

Démonstration :

$$-\alpha^2 x^2 + Bx = -\alpha^2 \left( x - \frac{B}{2\alpha^2} \right)^2 + \frac{B^2}{4\alpha^2} \tag{B.18}$$

D'après le lemme, l'intégrale donne  $\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha}$ , d'où le résultat.

## B.5 Quelques Cas Particuliers

**Proposition B.5**

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{\frac{i}{2}Ax^2} = \sqrt{\frac{2\pi}{|A|}} e^{i \operatorname{signe}(A) \frac{\pi}{4}} \quad \forall A \in \mathbb{R}} \tag{B.19}$$

Démonstration :

$$\alpha^2 = -\frac{iA}{2} \quad \Rightarrow \quad \alpha = \sqrt{\frac{|A|}{2}} e^{-i \operatorname{signe}(A) \frac{\pi}{4}} \tag{B.20}$$

**Proposition B.6**

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{\frac{i}{2}Ax^2 - iBx} = \sqrt{\frac{2\pi}{|A|}} e^{i \operatorname{signe}(A) \frac{\pi}{4}} e^{-i \frac{B^2}{2A}} \quad \forall A \in \mathbb{R}} \tag{B.21}$$

Démonstration :

$$\frac{i}{2}Ax^2 - iBx = \frac{i}{2}A \left( x - \frac{B}{A} \right)^2 - i \frac{B^2}{2A} \tag{B.22}$$

## B.6 Intégrales contenant une Gaussienne

**Proposition B.7**

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 e^{-\frac{1}{2}Ax^2} = \sqrt{2\pi}A^{-\frac{3}{2}}} \quad \forall A \in \mathbb{R} \quad (\text{B.23})$$

Démonstration : Posons  $I(A) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{1}{2}Ax^2}$ . On sait que

$$I(A) = \sqrt{\frac{2\pi}{A}} \quad \Rightarrow \quad \frac{dI}{dA} = -\frac{1}{2}\sqrt{2\pi}A^{-\frac{3}{2}} \quad (\text{B.24})$$

Mais d'après son expression sous forme intégrale,

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dA} &= -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 e^{-\frac{1}{2}Ax^2} \\ \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 e^{-\frac{1}{2}Ax^2} &= \sqrt{2\pi}A^{-\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

On peut facilement démontrer une formule plus générale :

**Proposition B.8** Soit  $J_n \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^n e^{-\frac{1}{2}Ax^2}$ , alors

$$\boxed{J_n = \begin{cases} (n-1)!!\sqrt{2\pi}A^{-\frac{n+1}{2}} & \text{si } n \text{ est pair} \\ 0 & \text{si } n \text{ est impair} \end{cases}} \quad (\text{B.26})$$

où  $n!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot n$  pour  $n$  impair (factoriel de nombres impairs uniquement).

Démonstration : Si  $n$  est impair alors l'intégrand est impaire et l'intégrale est nulle. Si  $n$  est pair alors on procède par récurrence. On a vu que c'est vrai pour  $n = 2$ ,

supposons que c'est vrai pour  $n$  et montrons que c'est vrai pour  $n + 2$  :

$$\begin{aligned}
 \frac{d^n}{dA^n} [I(A)] &= \left(-\frac{1}{2}\right)^n (1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (n-1)) \sqrt{2\pi} A^{-\frac{n+1}{2}} \\
 &= \left(-\frac{1}{2}\right)^n \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^n e^{-\frac{1}{2}Ax^2} \\
 \Rightarrow J_n &= (n-1)!! \sqrt{2\pi} A^{-\frac{n+1}{2}} \\
 \frac{d^{n+1}}{dA^{n+1}} [I(A)] &= \left(-\frac{1}{2}\right)^n (1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (n-1)) \sqrt{2\pi} \left(-\frac{n+1}{2}\right) A^{-\frac{n+1}{2}-1} \\
 &= \left(-\frac{1}{2}\right)^n (1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (n-1)) \sqrt{2\pi} (n+1) \left(-\frac{1}{2}\right) A^{-\frac{n+3}{2}} \\
 &= \left(-\frac{1}{2}\right)^{n+1} (1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (n-1) \cdot (n+1)) \sqrt{2\pi} A^{-\frac{n+3}{2}} \\
 &= \left(-\frac{1}{2}\right)^{n+1} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^{n+2} e^{-\frac{1}{2}Ax^2} \\
 \Rightarrow J_{n+2} &= (n+1)!! \sqrt{2\pi} A^{-\frac{n+3}{2}}
 \end{aligned} \tag{B.27}$$





pour  $k \neq r$  :

$$x_r \det(A) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & (a_{11}x_1 + \cdots + a_{1r}x_r + \cdots + a_{1N}x_N) & \cdots & a_{1N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ a_{N1} & a_{N2} & \cdots & \underbrace{(a_{N1}x_1 + \cdots + a_{Nr}x_r + \cdots + a_{NN}x_N)}_{r^{\text{e}} \text{ colonne}} & \cdots & a_{NN} \end{vmatrix} \quad (\text{C.4})$$

Ainsi, si  $x_1, \dots, x_N$  est une solution du système, on a

$$x_r \det(A) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & y_1 & \cdots & a_{1N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ a_{N1} & a_{N2} & \cdots & y_N & \cdots & a_{NN} \end{vmatrix} = \det(A_r) \quad (\text{C.5})$$

où  $A_r$  est la matrice obtenue en remplaçant la  $r^{\text{e}}$  colonne de  $A$  par le vecteur  $\begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_N \end{pmatrix}$ .

En particulier si  $\det(A) \neq 0$ , on a

$$\boxed{x_r = \frac{\det(A_r)}{\det(A)}} \quad r = 1, 2, \dots, n \quad (\text{C.6})$$

C'est ce que l'on appelle la **règle de Cramer**. En pratique on l'utilise rarement car pour des petits systèmes on procédera plutôt par substitution et résolution "à la main", tandis que pour des grands systèmes la méthode des pivots de Gauss nécessite moins d'opérations.