

MÉCANIQUE QUANTIQUE

Pierre Labastie, L3 physique fondamentale

premier semestre 2010–11

Chapitre 1

Introduction

1.1 Physique classique et physique quantique : comparaison et enjeux

1.1.1 Panorama de la physique classique

Tiré de [1]. Quatre grandes matières :

- La mécanique, régie par la deuxième loi de Newton :

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F}$$

valable aussi en relativité restreinte avec une définition adéquate de \mathbf{p} .

- L'électromagnétisme, régie par les équations de Maxwell :

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0} & \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0 & \operatorname{rot} \mathbf{B} &= \mu_0 \mathbf{j} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \end{aligned}$$

et la force de Lorentz :

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \wedge \mathbf{B})$$

- La thermodynamique : Attention, la loi fondamentale n'est pas le premier principe (conséquence des lois de la mécanique), mais le deuxième. Son origine microscopique a été comprise à la fin du 19^e siècle et se ramène à un postulat sur la probabilité pour le système d'avoir une énergie E à une température T donnée, qui est proportionnelle au poids de Boltzmann :

$$p(E) = \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

où k_B est une constante universelle : $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ (la constante de Boltzmann). Cette physique statistique repose sur l'hypothèse atomiste, une forme très primitive de division de la matière en « quanta ». En fait, la théorie statistique n'est pas cohérente tant qu'on n'utilise que la mécanique et l'électromagnétisme classique (en particulier pour interpréter les lois de la thermodynamique du rayonnement) et ne devient cohérente que quand on y inclut la mécanique quantique. Je n'ai pas le temps dans ce cours de vous refaire toute la théorie du rayonnement du corps noir et comment on arrive aux premiers quanta d'énergie, mais assurément c'est un des éléments moteurs qui a conduit à la théorie quantique.

- la gravitation : en fait, c'est la théorie de la relativité générale d'Einstein qui associe le mouvement des masses à une courbure de l'espace-temps.

Pourquoi pas les autres équations que vous connaissez (ou pas, mais ce sera pour bientôt) ? (loi d'Ohm, mécanique des fluides, loi de Coulomb du frottement, conservation de l'énergie, de la masse, de la charge, etc).

Tout d'abord, une partie de ces lois est conséquence des précédentes après traitement mathématique adéquat.

D'autres sont phénoménologiques (équations d'état). On ramène le système à quelques équations dont on renonce à comprendre l'origine. En fait, il existe de bons modèles microscopiques (gaz réels, viscosité, etc), mais l'existence des molécules, le calcul des forces entre molécules à partir des lois de l'e.m. pour les électrons et les noyaux, etc, ne peuvent pas être faits en MC.

1.1.2 Première approche de la physique quantique

Dualité onde–corpuscule

la mécanique quantique est une théorie très ambitieuse : prédire (ou au moins expliquer) tous les comportements de la matière à partir de ses constituants élémentaires (et par la même occasion chercher ce que sont ces constituants).

En fait, certains physiciens croient à « l'équation de tout ». Il n'est pas question de discuter ici la pertinence de cette croyance. Pour l'instant, cette équation n'existe pas. En fait, ce cours à une ambition moindre consistant, en partant des noyaux et des électrons, à trouver des équation qui permettent, au moins dans le principe, des prédictions sur tout le monde qui nous entoure (au niveau terrestre). Ces équations permettent en fait avec quelques adaptations de décrire aussi la matière nucléaire, ce qui permet d'arriver aux étoiles et donc à tout le système solaire. En fait, il faut aussi adapter la théorie de Maxwell du champ e.m. à la théorie quantique (ou l'inverse), afin de décrire la lumière émise par les atomes. Ici, quand on en aura besoin, on supposera le champ décrit par Maxwell (mais attention aux inconsistances logiques possibles).

Bon, vous allez me dire « pourquoi ne prend-on pas les équations de Newton + Maxwell (Coulomb) ? » La réponse est parce que cela ne marche pas. Il se trouve qu'à petite échelle, le monde *n'est pas comme le nôtre*. Les particules doivent être décrites par *des ondes* et non des points matériels. Toutefois, la description par des trajectoires est valable à titre d'approximation quand la longueur d'onde devient très petite devant les dimensions spatiales de ce qu'on cherche à mesurer. C'est la même chose pour la description du champ e.m. en terme de rayons (optique géométrique) : valable si $\lambda \ll d$ où d est la dimension des objets qui se trouvent sur le trajet du faisceau.

Ici la longueur d'onde associée à une particule de quantité de mouvement $\mathbf{p}(= m\mathbf{v})$ est donnée par la relation de de Broglie :

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{p} \quad (1.1)$$

Donc quand les dimensions des objets à mesurer deviennent de l'ordre de λ_{dB} , on ne peut plus appliquer la mécanique classique. Toutefois, l'onde associée à une particule est « indivisible ». Si la particule est détectée dans un détecteur (et donc disparaît), l'onde entière s'évanouit. S'il y a beaucoup de particules (comme quand on fait une expérience d'optique dans des conditions normales, il y a une très grande densité de photons), ça « ne se voit pas » et on a l'impression que le détecteur n'a pas agi sur l'onde. Mais s'il n'y a qu'une seule particule (expériences avec un photon unique) la détection s'arrêtera dès qu'on aura détecté le photon ! Y'a une onde, éventuellement étendue avant la détection, y'en a plus après... C'est ce qu'on appelle la dualité onde–corpuscule.

Exemple

Considérons l'atome d'hydrogène : on va considérer un mouvement circulaire pour simplifier. Vous vous souvenez (de la méca classique) que la période pour un cercle de rayon r est donnée par l'égalité de la force centrifuge mv^2/r et de la force coulombienne $e^2/(4\pi\epsilon_0 r^2)$, soit :

$$r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2} = \frac{me^2 \lambda^2}{4\pi\epsilon_0 h^2} \quad (1.2)$$

Tant que $r \gg \lambda_{dB}$, on applique la physique classique. L'électron qui tourne sur son orbite émet un rayonnement (calcul classique en e.m. de l'émission d'un dipôle tournant), et donc le rayon diminue. Mais on arrive à $r \simeq \lambda_{dB}$, et là il faut appliquer la MQ. Il se trouve qu'alors l'énergie de l'électron ne peut prendre que des valeurs discrètes (énergie « quantifiée »), et en particulier qu'il y a une énergie en dessous de laquelle on ne peut descendre : l'émission e.m. n'est pas possible quand l'électron a cette énergie et l'atome est stable. Pour $r \simeq \lambda_{dB}$, on trouve $r \simeq \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}$, de l'ordre de 3×10^{-10} m. Les dimensions des atomes et des molécules sont de l'ordre du dixième de nanomètre.

Quelques remarques sur l'apprentissage de la MQ

Gros effort d'adaptation (pas de support « visuel », intuitif).

Impossible d'échapper aux calculs, et à l'apprentissage de méthodes de calcul. Certaines personnes disent qu'un cours de MQ est un cours d'algèbre linéaire.

Il y a très peu d'équations dont les solutions s'écrivent « facilement », donc on tourne un peu en rond sur le même problème très longtemps.

Obligation de manipuler des objets « mathématiques » pour représenter des phénomènes physiques.

Revoyez au maximum l'algèbre linéaire (vecteurs, matrices, diagonalisation), les séries (vite fait, mais il est recommandé de très bien connaître les séries de Fourier), les équas diffs, etc. Je ne peux pas le faire à votre place ! Le cours de Maths I peut aider, bien sûr, mais il est indispensable de ne pas nécessairement attendre de revoir cela en cours de maths.

1.2 Probabilité ; Fonction d'onde ; équation de Schrödinger

1.2.1 Description probabiliste et densité de probabilité

En fait, toute la physique est une description probabiliste : un résultat de mesure est donné par un nombre et son incertitude, et on peut même dire que l'on peut souvent donner une loi de probabilité de trouver telle valeur de la mesure (on fait plusieurs fois la même expérience et on fait un histogramme).

Je prendrai l'exemple de la mesure de position d'une particule. En général, on envoie la particule sur un détecteur (par exemple si c'est un photon, une plaque photo), et on répète plein de fois l'expérience. La densité d'impacts sur la plaque photo est proportionnelle à la densité de probabilité $p(\mathbf{r})$ de trouver le photon au point \mathbf{r} .

Pour fixer les idées, je rappelle la définition de $p(\mathbf{r})$. La probabilité $dP(\mathbf{r})$ de trouver la particule dans un petit volume $d\mathbf{r}$ est $dP(\mathbf{r}) = p(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. Cela n'est pas limité à la mesure de la position, mais peut-être étendu à la mesure de toute variable continue, par exemple la vitesse ($dP(\mathbf{v}) = p(\mathbf{v})d\mathbf{v}$), ou une seule coordonnée x ($dP(x) = p(x)dx$).

On peut aussi avoir des probabilités discrètes (le résultat de mesure est une parmi N possibilités), par exemple, savoir si la particule est dans un volume V (résultat V) ou dehors (résultat \bar{V}). On définit alors les deux valeurs P_V et $P_{\bar{V}}$.

Si la mécanique classique était vraie, on pourrait écrire alors l'évolution de ces densités de probabilités au cours du temps (en supposant qu'on les connaît au temps $t = 0$ et en résolvant les équations de Newton). Il se trouve que cette méthode ne donne pas les bons résultats dès qu'on arrive dans le domaine microscopique (c.-à-d. quand λ_{dB} est de l'ordre de grandeur des distances de variation de cette probabilité). On doit alors avoir recours à une autre description.

1.2.2 Fonction d'onde

Après quelques tâtonnements, les physiciens sont arrivés à la conclusion que pour bien décrire la physique d'une particule à des échelles de longueur de l'ordre de λ_{dB} , il fallait introduire une nouvelle fonction de la position, appelée fonction d'onde, notée en général $\psi(\mathbf{r})$ dont les valeurs sont *complexes* et qui a la propriété que $|\psi(\mathbf{r})|^2 = p(\mathbf{r})$, la densité de probabilité. En clair, on complète la description par $p(\mathbf{r})$ en ajoutant une phase $\psi(\mathbf{r}) = \sqrt{p(\mathbf{r})} \exp(i\varphi(\mathbf{r}))$. Il se trouve que l'on peut retrouver toutes les autres probabilités ($p(\mathbf{v})$, P_V par exemple) à partir de la seule connaissance de $\psi(\mathbf{r})$. Nous verrons comment dans quelques cours.

1.2.3 Équation de Schrödinger

Je passe très vite et vous invite à voir le premier chapitre de [2].

Équation de Schrödinger dépendant du temps

Cette équation décrit comment la fonction d'onde se transforme au cours du temps. Pour l'instant elle va vous paraître compliquée, mais sa forme se rationalisera quand on sera un peu plus loin et qu'on aura vu le hamiltonien. On a donc une fonction $\psi(\mathbf{r})$ pour chaque valeur du temps t . On définit donc une fonction $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Attention, cette fonction n'est en aucun cas reliée à une densité de probabilité de mesure d'un temps ou quelque chose comme ça : $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dt$ (noter l'élément différentiel dt) n'a aucune signification physique ! t est ici un paramètre et non un résultat de mesure. L'équation s'écrit (je ne répète pas les variables de la fonction Ψ afin d'alléger l'écriture) :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + E_p(\mathbf{r}) \Psi \quad (1.3)$$

où $\hbar = h/2\pi$, Δ est le laplacien et $E_p(\mathbf{r})$ est l'énergie potentielle de la particule (qui pourrait dépendre aussi du temps d'ailleurs).

Principe de superposition

On peut faire une constatation très importante en regardant l'équation de Schrödinger, c'est qu'elle est *linéaire*. Cette constatation anodine est à la base de méthodes puissantes de résolution de l'équation. D'abord qu'est-ce que ça veut dire linéaire ? Que si $\Psi_1(\mathbf{r}, t)$ et $\Psi_2(\mathbf{r}, t)$ sont deux solutions de l'équation (1.3), alors $\alpha_1 \Psi_1 + \alpha_2 \Psi_2$ est aussi solution de l'équation (α_1 et α_2 peuvent être deux constantes complexes quelconques). C'est ce que l'on appelle le principe de superposition. Ceci permet d'essayer d'écrire la solution générale sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions ayant certaines propriétés qui simplifient l'équation. En particulier, on peut éliminer le temps de l'équation, et obtenir l'

Équation de Schrödinger indépendante du temps

On suppose (comme c'est souvent le cas) que l'énergie potentielle est indépendante du temps. On cherche les solutions sous la forme $\Psi(\mathbf{r}, t) = f(t)\psi(\mathbf{r})$. En injectant dans l'équation (1.3) et en divisant par Ψ on trouve :

$$i\hbar \frac{\dot{f}(t)}{f(t)} = \frac{1}{\psi} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + E_p(\mathbf{r})\psi \right). \quad (1.4)$$

Comme le membre de gauche ne dépend que du temps et que celui de droite ne dépend que de la position, ces deux membres sont nécessairement constants. On doit appliquer une condition qui vient de la physique. Nécessairement, tant que la particule existe, on doit pouvoir la trouver quelque part dans l'espace, ce qui fait que l'on a, quelque soit t :

$$\int d\mathbf{r} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |f(t)|^2 \int d\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad (1.5)$$

ce qui impose que $|f(t)| = \text{constante}$. On peut choisir cette constante égale à 1 (en la faisant rentrer dans ψ , et donc $f(t) = \exp(i\varphi(t))$). En reportant dans l'équation (1.4), on doit donc avoir $\dot{\varphi} = \text{constante}$. On note cette constante $-\omega$, ce qui fait que la fonction $f(t) = \exp(-i\omega t)$, et on trouve :

$$\hbar\omega\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + E_p(\mathbf{r})\psi \right). \quad (1.6)$$

D'après la relation de Planck $E = h\nu$, où $\nu = \omega/2\pi$ est la fréquence, on voit que le membre de gauche de l'équation (1.6) fait intervenir l'énergie de la particule, et l'on obtient finalement l'équation de Schrödinger indépendante du temps (ou stationnaire) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + E_p(\mathbf{r})\psi = E\psi \quad (1.7)$$

Il se trouve que, dans beaucoup de cas, cette équation n'a de solution physiquement acceptable (c.-à-d. normalisable, cf. (1.5)) que pour un ensemble discret de valeurs de E . Toutes les valeurs de E ne sont pas nécessairement autorisées : c'est la quantification de l'énergie.

1.3 Particule libre : onde plane ; paquet d'ondes

1.3.1 Équation de Schrödinger pour une particule libre

Pour une particule libre, on a $E_p = 0$, et l'équation s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi \quad (1.8)$$

Je n'ai pas pour l'instant les outils mathématiques nécessaires pour vous faire la résolution complète de cette équation. On peut en particulier constater qu'il n'y a aucun moyen d'obtenir une fonction normalisable à partir de l'équation stationnaire.

1.3.2 Onde plane

Toutefois, on constate que formellement, une solution sous la forme d'une onde plane $\Psi(\mathbf{r}, t) = \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$ satisfait à l'équation pourvu que $\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. D'autre part, la

relation de Planck d'un côté ($E = \hbar\omega$) et la relation de de Broglie de l'autre ($\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$), permettent de dire que l'on a bien $E = \frac{p^2}{2m}$ qui est l'énergie cinétique, ce qui justifie a posteriori les conventions que nous avons prises pour ω . Comme dit plus haut, cette solution n'est pas normalisable (l'intégrale du module au carré sur tout l'espace est infinie, quoiqu'on fasse!). Mais on peut faire des superpositions linéaires de ces fonctions d'onde qui sont normalisables. Ce sont les paquets d'onde.

1.3.3 Paquet d'onde

Un paquet d'onde est une superposition linéaire d'ondes planes de la forme :

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int d\mathbf{k} f(\mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (1.9)$$

où le facteur $(1/2\pi)^3$ s'expliquera au second chapitre. La théorie de la transformée de Fourier, que vous verrez plus tard, permet de dire que (théorème de Parseval) :

$$\int d\mathbf{r} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int d\mathbf{k} |f(\mathbf{k})|^2 \quad (1.10)$$

Ainsi, si la fonction $f(\mathbf{k})$ est normalisée à $(2\pi)^3$, alors le paquet d'onde correspondant aura la bonne normalisation.

Pour étudier ce paquet d'onde, nous allons supposer que la fonction $f(\mathbf{k})$ est centrée dans une petite sphère de rayon Δk autour de \mathbf{k}_0 (autrement dit, $f(\mathbf{k})$ a un maximum en \mathbf{k}_0 et est à peu près nulle en dehors de la sphère de rayon Δk). On pose alors $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{K}$, où $f(\mathbf{K})$ est centrée autour de l'origine. On peut écrire $\omega = \omega_0 + \mathbf{K} \cdot \mathbf{v}_0$, où $\mathbf{v}_0 = \mathbf{p}_0/m = \hbar\mathbf{k}_0/m$ et $\omega_0 = \hbar k_0^2/2m$. On aura donc :

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \exp[i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t)] \int d\mathbf{K} f(\mathbf{K}) \exp[i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{v}t)] \quad (1.11)$$

Dans l'intégrale sur K , si f « se comporte bien » dans la sphère de rayon Δk , l'intégrale sera maximale si toutes les exponentielles interfèrent positivement, soit $\mathbf{r} = \mathbf{v}t$. Ainsi, le maximum du paquet d'onde suit la trajectoire classique. Par contre, l'intégrale deviendra négligeable, quand la phase variera d'environ π ou plus sur un intervalle Δk , soit $\mathbf{r} = \mathbf{v}t + \Delta\mathbf{r}$ avec $\Delta k \Delta r \simeq \pi$, ce qui donne :

$$\Delta p \Delta r \simeq \frac{h}{2}. \quad (1.12)$$

C'est la relation d'incertitude de Heisenberg, qui a des conséquences physique importantes. En fait, vous démontrerez en TD dans quelques semaines que $\hbar/2$ est une borne inférieure pour le produit $\Delta p \Delta r$. Par contre, avec un choix adéquat de $f(\mathbf{k})$, on peut faire des paquets pour lesquels le produit $\Delta p \Delta r$ est aussi grand que l'on veut. En conclusion, si la fonction $f(\mathbf{k})$ est suffisamment localisée dans l'espace des \mathbf{k} , le paquet d'onde obtenu se déplace comme la particule classique, mais a une largeur non nulle liée à la largeur de $f(\mathbf{k})$ par la relation d'incertitude de Heisenberg.

1.4 Exercice corrigé : le paquet d'onde gaussien

1.4.1 Énoncé

On suppose que dans l'équation (1.9), la fonction $f(\mathbf{k})$ est donnée par :

$$f(\mathbf{k}) = (4\pi a^2)^{3/4} \exp\left(-\frac{a^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2}{2}\right)$$

1)

Montrer que le paquet d'onde est normalisé (à $(2\pi)^3$ dans l'espace des k). On rappelle que :

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

Indication : on peut se ramener au produit de 3 telles intégrales.

2)

Calculer explicitement l'intégrale de l'équation (1.9). On donne la méthode suivante pour calculer l'intégrale :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2 + \beta x}$$

où α et β sont des constantes complexes et l'on suppose $\text{Re}(\alpha) > 0$.

– On « complète le carré » :

$$-\alpha x^2 + \beta x = -\alpha \left(x - \frac{\beta}{2\alpha}\right)^2 + \frac{\beta^2}{4\alpha}$$

– On change de variable $X = x - \beta/2\alpha$.

– On admet que l'on peut faire l'intégration sur X de $-\infty$ à ∞ , même si $\beta/2\alpha$ est complexe (c'est une conséquence de ce que vous verrez en maths au second semestre).

3)

Calculer la densité de probabilité de la position de la particule.

4)

En déduire que le paquet d'onde se déplace selon la trajectoire classique, et va en s'élargissant au cours du temps (on pourra démontrer que la largeur minimale est obtenue pour $t = 0$).

1.4.2 Solution

1)

On écrit :

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{k} |f(\mathbf{k})|^2 &= (4\pi a^2)^{3/2} \int d\mathbf{k} \exp[-a^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2] \\ &= (2\pi)^3 \left(\frac{a^2}{\pi}\right)^{3/2} \int dk_x \exp[-a^2(k_x - k_{0x})^2] \times \\ &\quad \times \int dk_y \exp[-a^2(k_y - k_{0y})^2] \times \int dk_z \exp[-a^2(k_z - k_{0z})^2] \end{aligned}$$

On change de variable $K = k - k_0$ dans chacune des 3 intégrales, ce qui donne :

$$= (2\pi)^3 \left(\frac{a^2}{\pi}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{\pi}{a^2}} \times \sqrt{\frac{\pi}{a^2}} \times \sqrt{\frac{\pi}{a^2}}$$

CQFD

2)

De nouveau, l'intégrale se sépare en 3, et on ne va faire le calcul que pour la variable x . Il faut calculer :

$$\begin{aligned} \varphi_x(x, t) &= \frac{(4\pi a^2)^{1/4}}{2\pi} \int dk_x \exp\left[-a^2 \frac{(k_x - k_{0x})^2}{2} + ik_x x - i \frac{\hbar k_x^2 t}{2m}\right] \\ &= \frac{(4\pi a^2)^{1/4}}{2\pi} \exp(-a^2 k_{0x}^2 / 2) \int dk_x \exp[-(a^2/2 + i\hbar/2m)k_x^2 + (a^2 k_{0x} + ix)k_x] \end{aligned}$$

L'intégrale est de la forme donnée avec $\alpha = a^2/2 + i\hbar t/2m$ et $\beta = a^2 k_{0x} + ix$. En finissant le calcul dont l'ébauche est donnée, on trouve que l'intégrale est $\sqrt{\pi/\alpha} \exp(\beta^2/4\alpha)$, soit :

$$\varphi_x(x, t) = \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{\sqrt{\pi}(a^2 + i\hbar t/m)}} \exp(-a^2 k_{0x}^2 / 2) \exp\left[\frac{(a^2 k_{0x} + ix)^2}{2a^2 + 2i\hbar t/m}\right]$$

On ne touche pas à la racine, on sépare l'argument de l'exponentielle (notons-le $w(x)$) en partie réelle et imaginaire :

$$\begin{aligned} w(x) &= -\frac{a^2 k_{0x}^2}{2} + \frac{(a^2 k_{0x} + ix)^2}{2a^2 + 2i\hbar t/m} \\ &= \frac{-a^6 k_{0x}^2 - a^2 k_{0x}^2 \hbar^2 t^2 / m^2 + (a^4 k_{0x}^2 + 2ixa^2 k_{0x} - x^2)(a^2 - i\hbar t/m)}{2(a^4 + \hbar^2 t^2 / m^2)} \\ &= \frac{(-a^2 k_{0x}^2 \hbar^2 t^2 / m^2 - x^2 a^2 + 2xa^2 k_{0x} \hbar t / m) + i[2xa^4 k_{0x} + (x^2 - a^4 k_{0x}^2) \hbar t / m]}{2(a^4 + \hbar^2 t^2 / m^2)} \\ &= -\frac{a^2}{2(a^4 + \hbar^2 t^2 / m^2)} (x - v_{0x} t)^2 + i(\dots) \end{aligned}$$

où l'on a posé $v_{0x} = \hbar k_{0x} / m$, et où le terme imaginaire n'est pas important, car il ne contribue qu'à une phase et s'éliminera quand on prendra le carré du module. En revenant à la fonction dans tout l'espace (on fait le produit avec une forme analogue pour les variables y et z), on trouve finalement :

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{a}{\sqrt{\pi}(a^2 + i\hbar t/m)}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{a^2}{2(a^4 + \hbar^2 t^2 / m^2)} (\mathbf{r} - \mathbf{v}_0 t)^2 + i(\dots)\right]$$

3)

La densité de probabilité est :

$$p(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{a^2}{\pi(a^4 + \hbar^2 t^2 / m^2)} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{a^2}{a^4 + \hbar^2 t^2 / m^2} (\mathbf{r} - \mathbf{v}_0 t)^2 \right]$$

On vérifie qu'elle est normalisée en utilisant l'intégrale de la question 1).

4)

On a donc un paquet d'onde gaussien, dont le centre se déplace à la vitesse \mathbf{v}_0 , et dont la largeur est :

$$\Delta x(t) = \sqrt{(a^2 + \hbar^2 t^2 / m^2 a^2) / 2} = a \sqrt{(1 + t^2 / t_0^2) / 2}$$

qui augmente en t^2 pour t proche de 0, mais devient proportionnelle à t pour les grandes valeurs de t . Je vous laisse le soin de mettre des valeurs numériques sur ces affirmations (par exemple pour un électron localisé initialement au nanomètre près et pour une masse de 1 kg localisée au micron près, en calculant t_0 dans chaque cas).

Chapitre 2

Outils mathématiques de la mécanique quantique ; première approche sur des exemples

2.1 Le puits infini à une dimension

2.1.1 Problème physique ; conditions aux limites

Dans un grand nombre de problèmes physiques, les objets étudiés sont localisés dans un volume donné : chambre d'expérience, bouteille (liquides et gaz), échantillon (électrons dans un conducteur)... On peut donc considérer que les particules étudiées sont confinées dans un boîte. A l'heure actuelle, on sait faire des boîtes (dites boîtes quantiques) de dimensions nanométriques dans les semi-conducteurs. On sait aussi confiner les électrons dans un plan (puits quantique) de grandes dimensions selon x et y et de dimensions nanométriques selon z .

On a donc élaboré un modèle de base permettant de simuler ces boîtes. On suppose que la boîte a une forme de parallélépipède, avec une longueur L_x selon Ox , L_y selon Oy et L_z selon Oz . On considère une particule quantique de masse m dans cette boîte. La particule est considérée comme libre dans la boîte ($E_p = 0$), mais bien sûr, comme la particule ne peut pas sortir, on impose que la fonction d'onde s'annule en dehors de la boîte. Comme la fonction d'onde est continue, cela veut dire qu'elle doit s'annuler sur les 6 plans $x = 0$, $x = L_x$, $y = 0$, $y = L_y$, $z = 0$ et $z = L_z$.

2.1.2 Passage à une dimension

On s'intéresse à l'équation de Schrödinger indépendante du temps. En utilisant le principe de superposition, on cherche la fonction $\psi(\mathbf{r})$ sous la forme d'un produit de trois fonctions :

$$\psi(\mathbf{r}) = f_x(x)f_y(y)f_z(z) \quad (2.1)$$

En reportant dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps et en divisant par ψ , on trouve :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{f_x} \frac{d^2 f_x}{dx^2} + \frac{1}{f_y} \frac{d^2 f_y}{dy^2} + \frac{1}{f_z} \frac{d^2 f_z}{dz^2} \right) = E \quad (2.2)$$

On a la somme de trois fonctions dépendant de variables différentes. La seule solution pour que cette égalité soit vérifiée pour toutes les valeurs des variables est que chacune des fonctions soit

constante :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{f_x} \frac{d^2 f_x}{dx^2} &= E_x \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{f_y} \frac{d^2 f_y}{dy^2} &= E_y \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{f_z} \frac{d^2 f_z}{dz^2} &= E_z \end{aligned} \quad (2.3)$$

avec bien sûr $E_x + E_y + E_z = E$. On voit donc qu'il suffit de résoudre une équation de Schrödinger à une dimension.

Remarque 1

Le calcul ci-dessus s'applique en fait dès que le potentiel est de la forme $E_p(\mathbf{r}) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$. Cela s'appelle la séparation des variables. Il y a un certain nombre de cas où cette séparation peut s'appliquer, comme le potentiel harmonique $E_p(\mathbf{r}) = kr^2/2$, ou des cas plus compliqués où il faut faire un changement de variables afin d'arriver à un potentiel séparable. C'est pourquoi une bonne partie de vos exercices seront en fait des problèmes à une dimension.

Remarque 2

L'équation (2.3) écrite sous la forme :

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + k^2 f = 0 \quad (2.4)$$

avec $k = 2mE/\hbar^2$, est aussi celle d'une corde vibrante à la pulsation $\omega = ck$, où c est la célérité de l'onde. Si la corde est fixée aux deux bouts (cas d'un instrument de musique), les conditions aux limites sont aussi les mêmes. On va donc aujourd'hui résoudre aussi des problèmes d'acoustique... Néanmoins, attention, la relation entre k et ω ($\omega \propto k^2$) dans le cas de l'onde quantique est différente !

2.1.3 Résolution de l'équation à une dimension

Pour simplifier, on supprime les indices x , y et z et on cherche à résoudre :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 f}{dx^2} + Ef = 0 \quad (2.5)$$

avec les conditions aux limites $f(0) = f(L) = 0$. Éliminons d'abord le cas où E est négatif. En effet, dans ce cas, la fonction et sa dérivée seconde sont de même signe. La courbure de la fonction est donc vers le haut si la fonction est positive ou vers le bas si la fonction est négative. Il est donc impossible qu'elle s'annule deux fois. On doit donc avoir $E \geq 0$. On pose donc $k^2 = 2mE/\hbar^2$. La solution générale est de la forme :

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

La condition $f(0) = 0$ impose $B = -A$, soit $f(x) = N \sin kx$ où N est un facteur de normalisation, éventuellement complexe, mais qui doit impérativement être non nul. La condition $f(L) = 0$ impose donc $k_n L = n\pi$ avec $n = 1, 2, \dots$ (on élimine le cas $n = 0$ qui donne une

fonction nulle partout, et les cas avec $n < 0$ sont les mêmes que pour $n > 0$, au signe de N près). Ainsi, k ne peut prendre qu'un certain ensemble de valeurs discrètes, ce qui implique une quantification de l'énergie :

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2}. \quad (2.6)$$

En appliquant la condition de normalisation :

$$\int_0^L |f(x)|^2 dx = 1 \quad (2.7)$$

on trouve :

$$|N|^2 = \frac{2}{L} \quad (2.8)$$

indépendamment de n . Ceci vient du fait que la valeur efficace d'un sinus est $1/2$. On pourrait par contre choisir une phase pour N qui dépende de n , mais cela ne ferait que compliquer les équations. On choisit donc N réel et positif. Finalement la fonction d'onde s'écrit :

$$f(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (2.9)$$

2.1.4 A-t-on toutes les solutions ?

Nous ne nous préoccupons pas pour l'instant de savoir si on a toutes les solutions à 3 dimensions, mais de savoir si on a bien toutes les solutions de l'équation de Schrödinger dépendant du temps à une dimension. En effet, on voudrait qu'une solution générale de l'équation s'écrive comme combinaison linéaire des solutions que nous avons trouvées pour l'équation indépendante du temps :

$$F(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-iE_n t/\hbar} f_n(x). \quad (2.10)$$

Cette équation est valable pour $t = 0$, instant où l'on a préparé le système, et où l'on peut supposer que la fonction $F_0(x) = F(x, 0)$ est connue. Les conditions sur F_0 sont bien sûr qu'elle s'annule en $x = 0$ et $x = L$, et qu'elle soit normalisable. Il faut donc démontrer que quelle que soit la fonction $F_0(x)$ vérifiant ces conditions, il existe des coefficients a_n tels que :

$$F_0(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n f_n(x). \quad (2.11)$$

Il s'agit en fait de démontrer la complétude de la « base » des fonctions $f_n(x)$ (le mot *base* est entre guillemets car ce n'est pas vraiment une base au sens de l'algèbre : il ne faudrait que des combinaisons linéaires ayant un nombre fini de coefficients dans (2.11)). On a ici une série infinie et il faut se poser la question de la convergence (les mathématiciens ont fait cela pour nous, rassurez-vous). Une base pour laquelle on admet des combinaisons linéaires sous forme de série s'appelle une *base hilbertienne*.

2.1.5 Utilisation de la série de Fourier

Dans le cas qui nous intéresse, on va utiliser un « truc » qui permet de se ramener à la théorie des séries de Fourier. On prolonge notre fonction $F_0(x)$ d'abord sur l'intervalle $[-L, 0]$ par $F_0(-x) = -F_0(x)$ (fonction impaire). Ensuite, on prolonge à tout l'ensemble \mathbb{R} en rendant

la fonction périodique de période $2L$: $F_0(x + 2L) = F_0(x)$. Or toute fonction périodique « suffisamment régulière » est développable en série de Fourier :

$$F_0(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} C_n e^{2i\pi n x / 2L} \quad (2.12)$$

avec

$$C_n = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} F_0(x) e^{-2i\pi n x / 2L} dx \quad (2.13)$$

Les conditions mathématiques d'application de ce théorème sont assez étendues. En particulier, si la fonction est de carré sommable (l'intégrale du module au carré existe), alors la série de Fourier existe, et on a de plus :

$$\frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} |F_0(x)|^2 dx = \sum_{n \in \mathbb{Z}} |C_n|^2. \quad (2.14)$$

Maintenant, en faisant le changement de variable $x \rightarrow -x$ dans l'intégrale de (2.13), et en utilisant le fait que la fonction est impaire, on voit facilement que $C_n = -C_{-n}$. En particulier $C_0 = 0$. On reporte dans (2.12) et on trouve :

$$\begin{aligned} F_0(x) &= \sum_{n=1}^{\infty} 2iC_n \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{2L} i C_n f_n(x) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Ainsi, toute fonction s'annulant en $x = 0$ et $x = L$ se développe sous la forme (2.11), et on a :

$$\begin{aligned} a_n &= \sqrt{2L} i C_n \\ &= \frac{i}{\sqrt{2L}} \int_{-L}^{+L} F_0(x) e^{-i\pi n x / L} dx \\ &= \frac{i}{\sqrt{2L}} \int_0^{+L} F_0(x) (e^{-i\pi n x / L} - e^{i\pi n x / L}) dx \end{aligned}$$

en faisant le changement de variable $x \rightarrow -x$ dans l'intégrale de $-L$ à 0

$$= \int_0^L F_0(x) f_n(x) dx \quad (2.16)$$

2.1.6 Propriétés de la base hilbertienne

Orthogonalité

Nous avons donc démontré que, à condition d'accepter des combinaisons linéaires sous forme de série, l'ensemble des fonctions $f_n(x) = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/l)$, $n = 1 \dots \infty$ était une base des fonctions $F(x)$, définies sur l'intervalle $[0, L]$ et s'annulant aux deux extrémités. Cette base a en fait beaucoup de caractéristiques d'une base orthonormée, pourvu qu'on définisse le produit

scalaire de deux fonctions quelconques $F_1(x)$ et $F_2(x)$ par (on utilise la notation de Dirac qui sera définie un peu plus précisément dans les cours suivants) :

$$\langle F_1|F_2 \rangle = \int_0^L F_1^*(x)F_2(x) dx \quad (2.17)$$

En effet, on a alors :

$$\begin{aligned} \langle f_n|f_m \rangle &= \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right) dx \\ &= \frac{1}{L} \int_0^L \cos\left(\frac{(n-m)\pi x}{L}\right) - \cos\left(\frac{(n+m)\pi x}{L}\right) dx \\ &= \frac{1}{(n-m)\pi} \left[\sin\left(\frac{(n-m)\pi x}{L}\right) \right]_0^L - \frac{1}{(n+m)\pi} \left[\sin\left(\frac{(n+m)\pi x}{L}\right) \right]_0^L && \text{si } n \neq m \\ &= \frac{1}{L} [x]_0^L - \frac{1}{(2n)\pi} \left[\sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) \right]_0^L && \text{si } n = m \end{aligned}$$

ce qui donne finalement :

$$\langle f_n|f_m \rangle = \delta_{nm} \quad (2.18)$$

La base est bien orthonormée. Le côté normé n'est pas étonnant, c'est comme ça qu'on a choisi nos fonction f_n . Par contre, le fait qu'elles soient orthogonales n'était pas évident a priori.

On remarque que l'unicité de la décomposition sur la base vient de cette orthogonalité : si on trouve un développement sous la forme (2.11), on peut calculer :

$$\begin{aligned} \langle f_n|F_0 \rangle &= \sum_{m=1}^{\infty} a_m \langle f_n|f_m \rangle \\ &= a_n \end{aligned} \quad (2.19)$$

ce qui prouve que le coefficient a_n calculé en (2.16) est bien le seul possible.

Relation de fermeture

Le fait que toute fonction $F(x)$ puisse se développer sur la base des $f_n(x)$ montre que l'on a :

$$\begin{aligned} F(x) &= \sum_{n=1}^{\infty} a_n f_n(x) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \left(\int_0^L f_n^*(x') F(x') dx' \right) f_n(x) \\ &= \int_0^L \left(\sum_{n=1}^{\infty} f_n(x) f_n^*(x') \right) F(x') dx' \end{aligned} \quad (2.20)$$

On peut se poser la question de ce qu'est la « fonction » $I(x, x') = \sum_{n=1}^{\infty} f_n(x) f_n^*(x')$. Il est en fait impossible de la définir comme une fonction au sens propre du terme, car il n'existe pas de

fonction $I(x, x')$ qui ait la propriété :

$$F(x) = \int_0^L I(x, x') F(x') dx' \quad (2.21)$$

pour toute fonction $F(x)$. Montrons toutefois que $I(x, x')$ ne dépend que de la différence $x - x'$. Considérons une fonction $F(x)$ qui n'est non nulle qu'entre 0 et $L - a$ où $0 < a < L$. La fonction $G(x) = F(x - a)$ s'annule toujours aux bornes de l'intervalle. Les fonctions $G(x)$ et $F(x)$ satisfont toutes les deux à (2.21). On en déduit facilement que $I(x, x') = I(x - a, x' - a)$ pour tout a dans l'intervalle. En choisissant $a = x'$ dans cette dernière équation, on obtient $I(x, x') = I(x - x', 0)$. On note cette « fonction » $\delta(x - x')$. Comme dit plus haut, ce n'est pas une fonction. Elle est définie uniquement par l'intégrale de son produit avec une autre fonction, autrement dit par son produit scalaire :

$$\int_a^b \delta(x) F(x) dx = \begin{cases} F(0) & \text{si 0 est dans l'intervalle } [a, b] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.22)$$

On voit alors que l'on a $I(x, x') = \delta(x - x')$.

On appelle *distribution* un objet tel que $\delta(x)$ qui n'est défini que par son intégrale. La fonction introduite ici s'appelle *distribution δ de Dirac*. C'est un peu l'analogue pour des indices continus du symbole de Kronecker pour des indices discrets. $\delta(x)$ est nul pour $x \neq 0$. Mais c'est la valeur en 0 qu'on ne sait pas définir. On peut souvent réaliser $\delta(x)$ comme une limite de fonctions en formes de pic (gaussienne ou lorentzienne ou sinus cardinal, etc) quand la largeur tend vers 0 avec une intégrale constante égale à 1.

On peut alors récrire la relation (2.20) sous la forme :

$$\sum_{n=1}^{\infty} f_n(x) f_n^*(x') = \delta(x - x') \quad (2.23)$$

C'est la relation de fermeture, qui doit être vérifiée par toutes les bases hilbertiennes. Nous verrons comment l'écrire en notation de Dirac.

Conclusion

Finalement, une base hilbertienne, ça marche un peu de la même manière qu'une base en dimension finie :

- C'est une base orthonormée. La seule différence est qu'il y a un nombre infini d'éléments dans la base ;
- Elle doit vérifier la relation de fermeture sous la forme (2.23), ou sous la forme (2.20) qui doit être vraie quelle que soit la fonction $F(x)$.

Il se trouve toutefois que ce n'est pas le seul type de base possible ; il y a aussi des bases continues. C'est ce que nous allons étudier au paragraphe 2.2.

2.1.7 Superposition d'états et évolution temporelle

Mais avant cela, il est intéressant de regarder l'évolution de la solution la plus générale de l'équation dépendant du temps (toujours à 1D), qui est donnée par (2.10). Vous verrez la suite en TPO.

2.2 Particule libre ; transformée de Fourier

Nous revenons au cas de la particule libre, mais à une dimension (de la même manière qu'au paragraphe 2.1.2). Nous avons vu que les solutions stationnaires de l'équation n'étaient pas normalisables. Néanmoins on peut toujours définir une notion de base, mais maintenant, l'indice des « vecteurs » de base varie continuellement. Les sommes sont alors remplacées par des intégrales. Notre premier objectif est d'introduire ce qu'on appelle les transformées de Fourier (qui ne seront vues en maths qu'au second semestre!).

2.2.1 Des séries de Fourier aux transformées de Fourier

Nous partons de la remarque bête suivante. Quand la période T d'une fonction périodique $f(t)$ tend vers l'infini, et que l'on s'intéresse à l'intervalle $[-T/2, T/2]$, on tend vers une fonction définie sur \mathbb{R} . Les fréquences de Fourier ν_n , égales à $\nu_n = n/T$ tendent vers un ensemble continu de valeurs (plus exactement, l'écart entre deux valeurs successives est $1/T$ qui tend vers 0). Nous noterons le coefficient de Fourier C_n sous la forme $C(\nu_n)$. Voyons comment évolue ce coefficient quand $T \rightarrow \infty$:

$$C(\nu_n) = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} f(t) e^{-2i\pi\nu_n t} dt \quad (2.24)$$

Si la fonction $f(t)$ est de carré sommable sur \mathbb{R} , elle décroît suffisamment vite à l'infini pour que l'intégrale ci-dessus converge lorsque $T \rightarrow \infty$. Cela veut dire que les coefficients C_n tendent vers 0 comme $1/T$. On note $\tilde{f}(\nu) = \lim_{T \rightarrow \infty} TC(\nu)$ la fonction :

$$\tilde{f}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-2i\pi\nu t} dt \quad (2.25)$$

et on l'appelle transformée de Fourier de $f(t)$. Elle existe sous les mêmes conditions que la série de Fourier (en particulier toujours si la fonction est de carré sommable).

En partant maintenant de la série de Fourier, on a :

$$\begin{aligned} f(t) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \sum_{n \in \mathbb{Z}} C(\nu_n) e^{2i\pi\nu_n t} \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{n \in \mathbb{Z}} TC(\nu_n) e^{2i\pi\nu_n t} \end{aligned}$$

qui est exactement la définition de l'intégrale :

$$f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{f}(\nu) e^{2i\pi\nu t} d\nu \quad (2.26)$$

qui s'appelle la transformée de Fourier inverse de $f(t)$. Cette forme est surtout utilisée en mathématiques. En physique, on préfère travailler avec les pulsations ou les vecteurs d'onde plutôt que les fréquences ou les nombres d'onde. On utilise donc plus souvent cette variante :

$$\tilde{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.27)$$

avec un $1/2\pi$ dans la transformée inverse :

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{f}(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.28)$$

On a aussi le cas où t est remplacé par x et ω par k .

Notre étude ne s'arrête pas là : il s'agit de voir ce que devient la formule (2.14) de normalisation de $f(t)$:

$$\frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} |f(t)|^2 dt = \sum_{n \in \mathbb{Z}} |C(\nu_n)|^2$$

soit :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} |f(t)|^2 dt &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{n \in \mathbb{Z}} |TC(\nu_n)|^2 \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} |\tilde{f}(\nu)|^2 d\nu \end{aligned} \quad (2.29)$$

qui constitue le théorème de Parseval. Avec les pulsations, il s'écrit :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |f(t)|^2 dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} |\tilde{f}(\omega)|^2 d\omega. \quad (2.30)$$

On peut remarquer que, bien que les fonctions $\exp(i\omega t)$ ne soient pas normalisables, elles conviennent parfaitement comme fonctions de base car l'intégrale (2.28) est normalisable si $f(\omega)$ l'est.

2.2.2 Le cas de la particule libre

Considérons une particule libre (à 1D), et cherchons la solution générale de l'équation de Schrödinger de la même manière qu'au paragraphe 2.1.4. On suppose que l'on connaît la fonction d'onde $F_0(x)$ pour $t = 0$. La transformée de Fourier est donnée par une intégrale sur des exponentielles de la forme $\exp(ikx)$, dont on connaît l'évolution temporelle. Ainsi, on aura finalement :

$$F(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{F}_0(k) e^{ikx} e^{-ihk^2 t/2m} dk \quad (2.31)$$

qui est la forme du paquet d'onde obtenu à la fin du précédent chapitre. On est maintenant sûr que c'est la forme la plus générale de la solution de l'équation.

Comme il y a une relation univoque entre $F(x)$ et $\tilde{F}(k)$, on peut essayer de travailler uniquement avec les transformées de Fourier. On remarque que l'on a :

$$\tilde{F}(k, t) = \tilde{F}(k, 0) e^{-ihk^2 t/2m} \quad (2.32)$$

ce qui est finalement plus simple que (2.31), puisque l'intégrale est remplacée par un produit. La question, c'est la signification de cette fonction $\tilde{F}(k, t)$. Ce sont les relations de Parseval et de de Broglie qui nous guident. L'idée, en regardant Parseval, c'est que l'on peut considérer $\frac{1}{2\pi} |\tilde{F}(k, t)|^2$ comme la densité de probabilité d'avoir le vecteur d'onde k . Autrement dit, la probabilité d'avoir un vecteur d'onde entre k et $k + dk$ est $dp(k) = \frac{1}{2\pi} |\tilde{F}(k, t)|^2 dk$. De plus, comme on a $p = \hbar k$, on peut considérer bien sûr que $\tilde{F}(k, t)$ est plutôt une fonction de p . On met une normalisation adéquate pour avoir une vraie amplitude de probabilité en p : $\Psi(p, t) = \sqrt{\frac{1}{2\pi\hbar}} \tilde{F}(k, t)$. Le module $|\Psi(p, t)|^2$ est alors exactement la densité de probabilité

d'avoir p : on peut vérifier que la probabilité d'avoir une quantité de mouvement entre p et $p + dp$ est $|\Psi(p, t)|^2 dp$. Il est alors intéressant d'écrire les relations de passage entre $F(x, t)$ et $\Psi(p, t)$ (on enlève la dépendance en temps pour simplifier les notations) :

$$\Psi(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} dx \quad (2.33)$$

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(p) \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} dp \quad (2.34)$$

2.2.3 Base continue

On s'aperçoit que si l'on définit le vecteur $|p\rangle$ comme étant la fonction $\exp(ipx/\hbar)/\sqrt{2\pi\hbar}$, et le produit scalaire comme en (2.17), sauf que les bornes de l'intégrale sont maintenant $-\infty$ et $+\infty$, on a :

$$\tilde{\Psi}(p) = \langle p|F\rangle \quad (2.35)$$

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(p)|p\rangle dp \quad (2.36)$$

ce qui est une jolie généralisation de la projection et du développement sur une base !

Remarque

La fonction $\Psi(p)$ est appelée fonction d'onde en représentation p . La fonction $F(x)$ est appelée fonction d'onde en représentation r ou x ou *position*.

2.2.4 Relation de fermeture

Nous allons l'introduire de manière un peu différente. Puisque l'intégrale de la fonction $\delta(x)$ est définie, on peut définir sa transformée de Fourier :

$$\tilde{\delta}(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)e^{-ikx} dx = 1 \quad (2.37)$$

La transformée de Fourier inverse s'écrit donc :

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dk \quad (2.38)$$

En passant à la variable p et en remplaçant x par $x - x'$, on en déduit :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{e^{-ipx'/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} dp = \delta(x - x') \quad (2.39)$$

qui est la relation de fermeture. Pour faire le lien avec le cours de maths, avec ce qu'on a introduit comme notation, on s'aperçoit que les équations (2.35,2.36) peuvent se résumer de manière compacte :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |p\rangle\langle p| dp = \mathbb{1}$$

ce qui tendrait à montrer que la matrice identité s'écrit $\delta(x - x')$ dans notre espace de fonctions. Nous reviendrons là-dessus.

2.2.5 Orthogonalité

On peut se poser la question de ce que devient la relation d'orthonormalisation dans le cas des bases continues. Il s'agit de calculer :

$$\langle p'|p\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{e^{-ip'x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} dx.$$

Mais si on compare à l'intégrale de (2.39), on s'aperçoit que l'on a juste échangé x et p . On voit donc immédiatement que :

$$\langle p'|p\rangle = \delta(p - p') \quad (2.40)$$

Deux fonctions différentes ont bien un produit scalaire nul, tout au moins au sens des distributions.

2.3 Propriétés des transformées de Fourier et exemples

2.3.1 Propriétés de base

- La TF est linéaire
- $TF(f(t - t_0)) = e^{i\omega t_0} TF(f(t))$
- $TF(f(\alpha t)) = \alpha^{-1} \tilde{f}(\omega/\alpha)$
- La transformée d'une fonction impaire est impaire
- La transformée d'une fonction paire est paire
- La transformée d'une fonction réelle vérifie $\tilde{f}(-\omega) = \tilde{f}^*(\omega)$

2.3.2 Produit de convolution

Regardons la transformée de Fourier du produit $f(t)g(t)$. On a :

$$\begin{aligned} \widetilde{fg}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)g(t)e^{-i\omega t} dt \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega' t} dt \tilde{g}(\omega') d\omega' \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{f}(\omega - \omega') \tilde{g}(\omega') d\omega' \end{aligned} \quad (2.41)$$

On définit le produit de convolution $f * g$ de deux fonctions $f(t)$ et $g(t)$ par :

$$(f * g)(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t - t')g(t') dt' \quad (2.42)$$

Ce produit est commutatif (faire le changement de variable $t' \rightarrow t - t'$ dans l'intégrale ci-dessus).

On a donc :

$$TF(fg) = \frac{1}{2\pi} (\tilde{f} * \tilde{g})(\omega) \quad (2.43)$$

De plus, on peut démontrer que :

$$TF(f * g) = \tilde{f}(\omega)\tilde{g}(\omega) \quad (2.44)$$

La transformée de Fourier transforme un produit simple en produit de convolution et un produit de convolution en produit simple.

2.3.3 La fonction III (sha)

La fonction $\text{III}(x)$, appelée « peigne de Dirac » ou fonction *sha* (du nom de la lettre cyrillique utilisée pour la représenter) est définie par :

$$\text{III}(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta(x - n). \quad (2.45)$$

C'est donc une série de « pics » de Dirac pour toutes les valeurs entières de la variable. Elle a une forme de peigne (avec une infinité de dents de longueur infinie), et la lettre cyrillique III (prononcer *cha*) en représente vaguement une forme avec seulement 3 pics de hauteur non infinie...

Cette fonction a une propriété très importante : elle est invariante par transformée de Fourier. Plus exactement :

$$\widetilde{\text{III}}(\nu) = \text{III}(\nu) \quad (2.46)$$

ce qui donne pour les pulsations :

$$\begin{aligned} \widetilde{\text{III}}(\omega) &= \text{III}\left(\frac{\omega}{2\pi}\right) \\ &= \frac{1}{2\pi} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta(\omega - 2\pi n) \end{aligned} \quad (2.47)$$

C'est très utile pour étudier la transformée de Fourier discrète.

2.3.4 La gaussienne

La gaussienne est aussi une fonction invariante par transformée de Fourier. On calcule la TF par la méthode de « complément du carré » étudiée dans l'exercice 1.4.

2.3.5 La lorentzienne

C'est la transformée de Fourier d'une sinusoïde amortie. Il se trouve que l'émission d'un atome au repos dans le vide a cette forme-là. *à compléter.*

Chapitre 3

Outils mathématiques de la mécanique quantique ; cas général

3.1 Espace des états et notations de Dirac

3.1.1 Espace des états

On considère un système physique dont l'ensemble des configurations \mathcal{C} (cf cours de mécanique analytique) est décrit par des variables $q_i, (i = 1 \dots N)$. La fonction d'onde est une fonction $\Psi(q)$ qui associe une valeur complexe à chaque configuration (on représente une configuration par la notation q , qui représente en fait l'ensemble des variables q_i). La fonction d'onde a la propriété que le carré de son module est la densité de probabilité que le système soit dans la configuration q . En notant dq un élément de volume dans l'espace de configuration (il est en général de la forme $dq = A(q) \prod dq_i$), la densité de probabilité est donc $|\Psi(q)|^2 dq$. Ainsi, on doit avoir :

$$\int_{\mathcal{C}} |\Psi(q)|^2 dq = 1 \quad (3.1)$$

Mathématiquement, on dit que la fonction $\Psi(q)$ est de *carré sommable*. L'ensemble des fonctions de carré sommable sur \mathcal{C} est un espace vectoriel noté $L^2(\mathcal{C})$ en mathématiques. C'est un espace de dimension infinie. Sa structure est celle d'un *espace de Hilbert*. En fait, l'ensemble des fonctions de carré sommable est trop grand. Il contient en particulier des fonctions discontinues, ce qui n'a aucun sens physiquement. Si une fonction a un saut entre $x = x_0$ et $x = x_0 + 10^{-30}$ m, qu'est-ce qui nous dit qu'elle n'est pas continue ? Aucune mesure ne permet une telle vérification ! On peut donc se restreindre à des fonctions continues, voire dérivables, voire indéfiniment dérivable, voire analytiques. Nous dirons donc juste que l'espace des fonctions d'onde de notre système est un sous-espace de l'espace de Hilbert $L^2(\mathcal{C})$, que nous appellerons *espace des fonctions d'onde* et que nous noterons \mathcal{F} .

Comme vu précédemment, il est possible de représenter notre fonction d'onde dans différentes bases, si bien que notre fonction d'onde aura diverses représentations possibles, la forme $\Psi(q)$ n'étant qu'une forme de représentation parmi plein d'autres. On est donc conduit à envisager un espace abstrait (notons le \mathcal{E}), sous-espace d'un espace de Hilbert abstrait, dans lequel notre particule sera caractérisée par un *vecteur d'état*, dont une des représentations possibles sera d'être une fonction sur l'espace de configuration \mathcal{C} , ce qui fait que l'espace \mathcal{E} est isomorphe à l'espace \mathcal{F} . L'avantage de procéder ainsi est que tout ce que nous dirons par la suite est applicable à n'importe quel espace abstrait, même si le vecteur d'état ne peut pas être représenté par une fonction, par exemple si l'espace \mathcal{E} est de dimension finie. Il se trouve que des vecteurs d'états dans des espaces de dimension finie peuvent exister en mécanique quantique, et sont

même nécessaires pour expliquer des propriétés comme le spin (moment cinétique intrinsèque) des particules !

3.1.2 Notations de Dirac

Les notations de Dirac sont une manière de représenter les vecteurs de l'espace \mathcal{E} , les formes linéaires sur cet espace, ainsi que le produit scalaire.

Ket : On désignera par $|\psi\rangle$ un vecteur de notre espace abstrait (on utilise la même lettre pour se souvenir qu'il a comme représentant $\psi(q)$ dans \mathcal{F}). On appelle ce vecteur *ket*. Les combinaisons linéaires de kets sont aussi des kets. On note :

$$\alpha_1|\psi_1\rangle + \alpha_2|\psi_2\rangle = |\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2\rangle \quad (3.2)$$

la combinaison linéaire de deux kets.

Bra : Un *bra* est une fonction linéaire de l'espace \mathcal{E} à valeurs dans \mathbb{C} , ce qu'on appelle aussi une forme linéaire. On la note $\langle |$, par exemple $\langle \chi|$, $\langle p|$. Pour l'instant l'image d'un ket $|\psi\rangle$ par le bra $\langle \chi|$ est notée $\langle \chi|(|\psi\rangle)$. La linéarité signifie que :

$$\langle \chi|(\alpha_1|\psi_1\rangle + \alpha_2|\psi_2\rangle) = \alpha_1\langle \chi|(|\psi_1\rangle) + \alpha_2\langle \chi|(|\psi_2\rangle) \quad (3.3)$$

On peut bien sûr faire des combinaisons linéaires de bras de type $\alpha_1\langle \chi_1| + \alpha_2\langle \chi_2|$, mais il n'y a pas (surtout pas, sinon il y a un problème avec le produit scalaire hermitien !) de notation spéciale. Ces combinaisons linéaires sont comme d'habitude définies par :

$$(\alpha_1\langle \chi_1| + \alpha_2\langle \chi_2|)(|\psi\rangle) = \alpha_1\langle \chi_1|(|\psi\rangle) + \alpha_2\langle \chi_2|(|\psi\rangle) \quad (3.4)$$

pour tout ket $|\psi\rangle$ de l'espace \mathcal{E} . L'ensemble des formes linéaires (des bras) sur l'espace \mathcal{E} est appelé l'espace dual de \mathcal{E} et est noté \mathcal{E}^* . Quand \mathcal{E} est de dimension finie, \mathcal{E}^* est de même dimension, et on peut donc trouver un isomorphisme entre ces deux espaces. Ce n'est pas nécessairement le cas en dimension infinie, comme discuté au paragraphe 3.1.3.

Produit scalaire, norme : Le produit scalaire (hermitien) de 2 kets $|\chi\rangle$ et $|\psi\rangle$ est noté (notation *bra(c)ket*) : $\langle \chi|\psi\rangle$. Il est hermitien, linéaire sur le deuxième vecteur et antilinéaire sur le premier, et défini positif :

$$\langle \chi|\psi\rangle = \langle \psi|\chi\rangle^* \quad (3.5)$$

$$\langle \chi|\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2\rangle = \alpha_1\langle \chi|\psi_1\rangle + \alpha_2\langle \chi|\psi_2\rangle \quad (3.6)$$

$$\langle \alpha_1\chi_1 + \alpha_2\chi_2|\psi\rangle = \alpha_1^*\langle \chi_1|\psi\rangle + \alpha_2^*\langle \chi_2|\psi\rangle \quad (3.7)$$

$$\langle \psi|\psi\rangle \geq 0 \quad (3.8)$$

$$\langle \psi|\psi\rangle = 0 \Leftrightarrow |\psi\rangle = 0 \quad (3.9)$$

On pourrait se contenter de (3.5) et (3.6) sans (3.7) qui en découle. D'autre part, la réalité de $\langle \psi|\psi\rangle$ découle de (3.5). Ce sont les deux équations (3.8) et (3.9) qui permettent de définir la *norme* de $|\psi\rangle$ comme $\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi|\psi\rangle}$. Ces deux dernières équations permettent aussi de démontrer l'inégalité de Schwarz :

$$|\langle \chi|\psi\rangle|^2 \leq \langle \chi|\chi\rangle\langle \psi|\psi\rangle \quad (3.10)$$

qui est à la base d'un grand nombre de méthodes d'approximation en mécanique quantique (et en algèbre linéaire d'une manière générale).

3.1.3 Correspondance entre bras et kets

Vous notez sans doute une certaine similarité entre les équations (3.3) et (3.6) d'une part, et entre (3.4) et (3.7) d'autre part. Ce n'est pas un hasard, et le produit scalaire peut être utilisé pour faire une relation entre bras et kets. En effet, il est facile, à l'aide du produit scalaire, d'associer un bra à tout ket : au ket $|\psi\rangle$, on associe le bra noté de manière transitoire $\langle\chi_\psi|$, qui à tout ket $|\varphi\rangle$ fait correspondre le produit scalaire avec $|\psi\rangle$:

$$\langle\chi_\psi|(|\varphi\rangle) = \langle\psi|\varphi\rangle \quad (3.11)$$

Remarque importante

Du fait des propriétés du produit hermitien, la correspondance $|\psi\rangle \rightarrow \langle\chi_\psi|$ est antilinéaire :

$$\langle\chi_{\alpha_1\psi_1+\alpha_2\psi_2}| = \alpha_1^*\langle\chi_{\psi_1}| + \alpha_2^*\langle\chi_{\psi_2}| \quad (3.12)$$

Peut-on associer un ket à tout bra ?

La réponse est non ! On peut prendre deux exemples.

Exemple 1 : Prenons l'espace des fonctions continues sur \mathbb{R} , et définissons la forme linéaire $\langle\delta_{x_0}|$, qui à toute fonction $\psi(x)$ associe sa valeur en x_0 , $\langle\delta_{x_0}|(|\psi\rangle) = \psi(x_0)$. C'est donc un bra parfaitement défini sur notre espace de fonction, mais nous avons vu qu'il est strictement impossible de trouver une fonction $\chi(x)$ telle que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \chi^*(x)\psi(x) dx = \psi(x_0).$$

La seule « fonction » possible serait la distribution de Dirac $\delta(x - x_0)$ (d'où le nom du bra...), qui n'est pas dans notre espace de fonctions, donc n'est pas un ket.

Exemple 2 : Prenons l'espace des fonctions de carré sommable sur \mathbb{R} . On définit la forme linéaire $\langle p|$ qui à toute fonction $\psi(x)$ de notre espace, associe le nombre :

$$\langle p|(|\psi\rangle) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \psi(x) dx.$$

Ce nombre existe pour toute fonction de notre espace et le bra est donc parfaitement défini. Pourtant, la fonction $\exp(ipx/\hbar)/\sqrt{2\pi\hbar}$ n'est pas de carré sommable et n'est donc pas dans notre espace. Ce n'est donc pas un ket non plus.

kets physiques et kets mathématiques Malgré ces contre-exemples, on aimerait bien pouvoir faire une correspondance ket \leftrightarrow bra pour tout ket et pour tout bra, c'est-à-dire rendre isomorphe l'espace \mathcal{E} et son dual \mathcal{E}^* . On peut démontrer mathématiquement que ce n'est pas possible, sauf si l'on admet dans l'espace initial des fonctions non continues (tant qu'elles sont de carré sommable), et que l'on fait de plus une construction mathématique pour résoudre le type de problème suivant : la fonction $f(x)$ qui vaut 0 pour tout x non nul et 1 pour $x = 0$ est une fonction non nulle, mais dont la norme est nulle, ce qui contredit (3.9). Il faut donc considérer que la fonction $f(x)$ est en fait équivalente à la fonction nulle partout, ce qui revient à dire que la valeur en zéro (et d'une manière générale en un point x donné quelconque) n'a pas

de signification. Cette construction est la construction classique des espaces $L^2(\mathcal{C})$ qui sont des exemples d'espace de Hilbert. Elle élimine d'emblée la possibilité des formes linéaires du type défini dans l'exemple 1 ci-dessus. L'exemple 2 est aussi éliminé par cette construction, mais c'est un peu plus difficile à démontrer. Bref, un espace de Hilbert est isomorphe à son dual.

Toutefois, ces constructions mathématiques n'ont rien de physique. Une fonction discontinue mathématiquement peut toujours être rendue très proche d'une fonction continue et il n'y a pas de moyen *physique* de les distinguer. C'est ce qui nous a imposé dès le départ de prendre un sous ensemble des fonctions de carré sommable que nous avons appelé \mathcal{E} pour les fonctions d'ondes *physiques*. Pourtant, dans la suite, nous nous autoriserons pour la commodité des calculs, à rajouter des kets non physiques dans notre espace \mathcal{E} , correspondant à des bras de \mathcal{E}^* , qui auront la propriété que le produit scalaire de ces kets avec tout ket de \mathcal{E} sera défini. Ces kets *généralisés* ne pourront pas représenter d'état physique du système mais pourront être utilisés dans des opérations mathématiques bien pratiques comme le développement sur une base ou la diagonalisation d'opérateurs linéaires. Si l'on préfère, en s'autorisant ces ajouts, on pourra travailler (presque) comme en dimension finie, où \mathcal{E} et \mathcal{E}^* sont isomorphes.

3.2 Bases de l'espace des états

3.2.1 Bases hilbertiennes

Dimension finie

En dimension finie, c.-à-d. dans un espace vectoriel de dimension N , on démontre qu'il existe des ensembles de N kets $|n\rangle$, ($n = 1 \dots N$), qui ont la propriété que tout ket $|\psi\rangle$ peut se représenter comme combinaison linéaire des vecteurs de la base, c.-à-d. qu'il existe des coefficients a_n tels que :

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N a_n |n\rangle \quad (3.13)$$

On dit que l'on décompose le ket $|\psi\rangle$ sur la base. Si la base a de plus la propriété d'être orthonormée ($\langle m|n\rangle = \delta_{nm}$), on obtient le coefficient a_n par projection : $a_n = \langle n|\psi\rangle$.

Dimension infinie

Dans un espace de Hilbert de dimension infinie dénombrable (on dit aussi que cet espace de Hilbert est *séparable* si la dimension est dénombrable), on démontre qu'il existe des bases hilbertiennes, c.-à-d. des ensembles dénombrables de vecteurs $|n\rangle$, où n est un indice pris dans \mathbb{N} , \mathbb{Z} ou un autre ensemble dénombrable, tels que tout vecteur $|\psi\rangle$ de cet espace peut se décomposer sur la base :

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} a_n |n\rangle \quad (3.14)$$

où les bornes de la somme sur n peuvent varier suivant l'ensemble de définition des indices (ici c'est \mathbb{N}^*). La démonstration est beaucoup plus compliquée que dans le cas fini, puisqu'il faut s'occuper de la convergence d'une série. Mais à part ça, tout se passe de la même façon qu'en dimension finie. En particulier, si la base est orthonormée, on obtient le coefficient a_n par projection.

Relation de fermeture

Pour une base orthonormée, on a la relation suivante pour tout ket $|\psi\rangle$:

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\psi\rangle \quad (3.15)$$

Le symbole $|n\rangle\langle n|$ représente ce que l'on appelle un projecteur. Dans un espace vectoriel de dimension finie (pensez au plan à deux dimension), il transforme un vecteur en sa projection orthogonale sur le vecteur $|n\rangle$. C'est une application linéaire (on dit un opérateur linéaire dans le cas d'un espace de dimension infinie) de \mathcal{E} dans lui-même. Ce que dit l'équation (3.15), c'est que la somme de tous les projecteurs sur les vecteurs de la base est l'opérateur identité. On écrit cela sous la forme :

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = \mathbf{1} \quad (3.16)$$

que l'on appelle *relation de fermeture*. Si cette relation est évidente en dimension finie, sa démonstration pour une base donnée dans le cas infinie est en général délicate (il s'agit d'une série et il y a des problèmes de convergence), et est souvent omise en physique.

3.2.2 Bases continues

Ces bases n'existent bien sûr qu'en dimension infinie. Elles permettent le développement de kets sur un ensemble continu de vecteurs par le biais d'une intégrale. Ces vecteurs sont des kets généralisés, comme définis à la fin du paragraphe 3.1.3. Nous avons donc un ensemble de ces kets, que nous noterons $|\alpha\rangle$, où $\alpha \in \mathcal{A}$, et \mathcal{A} est un ensemble continu (par exemple \mathbb{R} , \mathbb{R}^+ , \mathbb{R}^n , etc). Nous noterons $\rho(\alpha)d\alpha$ l'élément de volume sur l'espace \mathcal{A} , qui pourra en général être de la forme $\rho(\alpha)\prod_i d\alpha_i$. $\rho(\alpha)$ est une fonction sur \mathcal{A} qui définit ce que l'on appelle une *densité d'états*. Comme pour toute base, il y a trois relations importantes :

La décomposition d'un vecteur sur la base. Pour tout ket $|\psi\rangle$:

$$|\psi\rangle = \int_{\mathcal{A}} |\alpha\rangle\langle\alpha|\psi\rangle \rho(\alpha) d\alpha \quad (3.17)$$

La relation d'orthonormalisation :

$$\langle\alpha|\alpha'\rangle = \frac{1}{\rho(\alpha)}\delta(\alpha - \alpha') \quad (3.18)$$

La relation de fermeture :

$$\int_{\mathcal{A}} |\alpha\rangle\langle\alpha| \rho(\alpha) d\alpha = \mathbf{1} \quad (3.19)$$

Ces bases peuvent être obtenues par un processus de limite sur des bases hilbertiennes (comme nous l'avons fait pour passer des séries aux transformées de Fourier). C'est très bien présenté dans [2]. Quand on fait cela, on s'aperçoit que $\rho(\alpha) d\alpha$ est le nombre d'états entre α et $\alpha + d\alpha$, d'où le nom de densité d'états pour $\rho(\alpha)$. Toutefois, les mathématiciens ont une autre approche. Il y a un objet mathématique qui remplit le rôle de ces bases continues (la mesure projective), mais dont la définition fait appel à des concepts mathématiques assez évolués par rapport au niveau moyen d'un physicien. L'avantage d'utiliser les trois équations (3.17) à (3.19), c'est qu'au remplacement près de sommes par des intégrales, la manipulation est formellement la même que pour des bases finies.

Exemples de bases continues Pour les deux exemples qui suivent, nous considérerons que l'espace \mathcal{E} est représenté par l'ensemble des fonctions continues et de carré sommable sur \mathbb{R} . Nous avons déjà vu un exemple de base continue, celui des kets $|p\rangle$, dont les fonctions représentantes sont $\sqrt{1/2\pi\hbar}\exp(-ipx/\hbar)$, qui n'appartiennent pas à l'espace initial, et sont donc des kets généralisés. Nous avons effectivement déjà vu les 3 relations (3.17) à (3.19) sur cet exemple.

L'autre exemple, c'est l'ensemble des kets $|x_0\rangle$, dont la « fonction représentative » est la distribution $\delta(x - x_0)$. On voit facilement que toute fonction $\psi(x)$ s'écrit :

$$\psi(x) = \int_{\mathbb{R}} \psi(x_0)\delta(x - x_0) dx_0 \quad (3.20)$$

ce qui en notation de Dirac donne :

$$|\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}} (\langle x_0|\psi\rangle)|x_0\rangle dx_0 \quad (3.21)$$

En effet, comme le ket $|x_0\rangle$ et le bra $\langle x_0|$ sont représentés par la même distribution, le coefficient $\psi(x_0)$ s'obtient bien par projection sur le bra :

$$\begin{aligned} \psi(x_0) &= \int_{\mathbb{R}} \delta(x - x_0)\psi(x) dx \\ &= \langle x_0|\psi\rangle \end{aligned} \quad (3.22)$$

La relation d'orthonormalisation est quasiment triviale et s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle x'_0|x_0\rangle &= \int_{\mathbb{R}} \delta(x - x'_0)\delta(x - x_0) dx \\ &= \delta(x'_0 - x_0) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Enfin, l'équation (3.21) étant vraie pour tout $|\psi\rangle$, on a bien la relation de fermeture :

$$\int_{\mathbb{R}} |x\rangle\langle x| dx = \mathbb{1} \quad (3.24)$$

3.3 Opérateurs bornés ; conjugaison hermitique

3.3.1 Opérateurs linéaires bornés

Un opérateur borné est une fonction linéaire continue de l'espace \mathcal{E} dans lui-même. On note $A|\psi\rangle = |A\psi\rangle$ le ket image du ket $|\psi\rangle$ par l'opérateur A . La linéarité s'écrit :

$$A|\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2\rangle = \alpha_1|A\psi_1\rangle + \alpha_2|A\psi_2\rangle \quad (3.25)$$

Dans la mesure où la norme de $|A\psi\rangle$ existe pour tout ket $|\psi\rangle$ normé, on peut montrer que cette norme est bornée supérieurement (d'où le nom de l'opérateur). Cette borne supérieure est appelée la norme de A et notée $\|A\|$.

Exemple

Prenons comme domaine le segment $[0, 1]$ de \mathbb{R} , et définissons l'opérateur X qui à toute fonction $\psi(x)$ sur ce domaine, associe la fonction $(X\psi)(x) = x\psi(x)$ (multiplication par x). On suppose $\langle\psi|\psi\rangle = 1$, et il est facile de voir que :

$$\langle X\psi|X\psi\rangle = \int_0^1 x^2|\psi(x)|^2 dx \leq 1 \quad (3.26)$$

puisque que x^2 est inférieur à 1 sur l'intervalle. On peut montrer que l'intégrale de (3.26) peut être rendue aussi proche que l'on veut de 1 (en choisissant des fonctions non nulle dans un petit intervalle $[1 - \varepsilon, 1]$), et donc que $\|X\| = 1$ pour ces fonctions. Par contre si on avait pris des fonctions définies sur \mathbb{R} , on aurait trouvé que l'opérateur X est non borné.

3.3.2 Représentation d'un opérateur linéaire : éléments de matrice

On a un opérateur A et une base hilbertienne de notre espace $|n\rangle$, où n est un indice discret¹. On note $c_n = \langle n|\psi\rangle$ les coefficients du développement d'un ket $|\psi\rangle$ sur cette base, soit $|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$. On cherche le développement de $A|\psi\rangle$ sur la même base, soit $A|\psi\rangle = \sum_m d_m |m\rangle$. On a bien sûr $d_m = \langle m|A|\psi\rangle$, et en insérant la relation de fermeture, on trouve :

$$d_m = \sum_n \langle m|A|n\rangle \langle n|\psi\rangle = \sum_n A_{mn} c_n \quad (3.27)$$

en définissant *l'élément de matrice* $A_{mn} = \langle m|A|n\rangle$. L'équation (3.27) n'est rien d'autre que la multiplication d'un vecteur par une matrice.

3.3.3 Conjugaison hermitique

Le conjugué hermitique (on dit aussi l'adjoint) d'un opérateur A est un opérateur noté A^\dagger , qui est tel que pour tous kets $|\psi\rangle$ et $|\chi\rangle$ de \mathcal{E} , on a :

$$\langle \chi|A\psi\rangle = \langle A^\dagger\chi|\psi\rangle = \langle \psi|A^\dagger\chi\rangle^* \quad (3.28)$$

Remarque 1

En toute rigueur, pour pouvoir écrire l'équation (3.28), il faudrait démontrer que le bra $\langle A^\dagger\chi|$ défini par $\langle A^\dagger\chi|(\psi)\rangle = \langle \chi|A\psi\rangle$ est bien associé à un ket de \mathcal{E} , et pas seulement à un ket généralisé, comme vu plus haut. Le fait que A soit borné fait que l'association est bien possible.

Remarque 2

On utilisera le plus souvent la notation $\langle \chi|A|\psi\rangle$ pour $\langle \chi|A\psi\rangle$, avec donc la convention que dans un bracket de la forme $\langle |A| \rangle$ l'opérateur agit à droite. Là encore, c'est Dirac qui a introduit cette notation. Avec cette notation, la conjugaison hermitique s'écrit :

$$\langle \psi|A^\dagger|\chi\rangle = \langle \chi|A|\psi\rangle^* \quad (3.29)$$

qu'il est conseillé de retenir sous cette forme : *La conjugaison hermitique échange les bras et les kets et change les nombres en leur complexes conjugués*. Si l'on regarde la matrice associée à l'opérateur dans une base $|n\rangle$, la matrice de l'adjoint est la matrice conjuguée complexe de la transposée. **NB** : On a aussi le bra associé au ket $A|\psi\rangle$, qui est $\langle \psi|A^\dagger$.

1. n n'est pas nécessairement un seul indice : une base peut être indicée par des couples, triplets, ..., n -uplets. En fait, n est une notation abrégée pour représenter un n -uplet.

3.3.4 Opérateurs bornés hermitiens (ou auto-adjoints)

Un opérateur hermitien (on dit aussi auto-adjoint) est un opérateur qui est égal à son conjugué hermitique. On a alors :

$$A = A^\dagger \quad \text{pour les opérateurs} \quad (3.30)$$

$$\langle \chi | A \psi \rangle = \langle A \chi | \psi \rangle = \langle \psi | A \chi \rangle^* \quad \text{pour les « brackets »} \quad (3.31)$$

Avec la notation de Dirac, ceci s'écrit :

$$\langle \psi | A | \chi \rangle = \langle \chi | A | \psi \rangle^* \quad (3.32)$$

Exemple

L'opérateur X défini sur la fonction $\psi(x)$ de l'intervalle $[0, 1]$ par la multiplication par x est un opérateur hermitien : en effet :

$$\begin{aligned} \langle \psi | X | \chi \rangle &= \int_0^1 \psi^*(x) x \chi(x) dx \\ &= \left[\int_0^1 \chi^*(x) x \psi(x) dx \right]^* \\ &= \langle \chi | X | \psi \rangle^* \end{aligned} \quad (3.33)$$

3.3.5 Opérateurs unitaires

Un opérateur unitaire U vérifie :

$$UU^\dagger = U^\dagger U = \mathbb{1} \quad (3.34)$$

En clair, l'inverse de U existe et est égal au conjugué hermitique de U . Il est facile de démontrer que U est une isométrie, c'est à dire qu'il conserve la norme. En effet :

$$\begin{aligned} \|U\psi\|^2 &= \langle U\psi | U\psi \rangle \\ &= \langle \psi | U^\dagger U \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \psi \rangle = \|\psi\|^2 \end{aligned} \quad (3.35)$$

Ceci démontre en particulier que tous les opérateurs unitaires sont bornés (puisque $\|U\| = 1$). La réciproque (si un opérateur linéaire est une isométrie, alors il est unitaire) n'est vraie que dans un espace de dimension finie.

3.3.6 Spectre d'un opérateur

Le spectre d'un opérateur A est l'ensemble des valeurs de $z \in \mathbb{C}$ telles que l'inverse de l'opérateur $z - A$ n'existe pas (NB : la notation $z - A$ signifie en fait $z\mathbb{1} - A$). Dans un espace de dimension finie, cela revient au même que de dire que le déterminant de $z - A$ est nul. Dans un espace de dimension infinie, la notion de déterminant n'existe pas et il faut recourir à d'autres notions. On définit la résolvante $G(z)$ (ou l'opérateur résolvante) de A , définie pour tout z en dehors du spectre de A par $G(z) = (z - A)^{-1}$. Dans certains cas, on trouve une expression explicite de $G(z)$, et l'on cherche les singularités de cet opérateur. Dans d'autres cas, on peut chercher directement l'opérateur $(z - A)^{-1}$, c.-à-d. chercher pour tout ket $|\varphi\rangle$ le ket $|\psi\rangle$ tel que

$(z - A)|\psi\rangle = |\varphi\rangle$. Enfin, on écrit souvent *l'équation aux vecteurs propres* $A|\psi\rangle = z|\psi\rangle$ et l'on cherche les valeurs de z pour lesquelles elle a une solution. Mais comme nous le verrons dans l'exemple suivant, ce n'est pas suffisant si le spectre est continu. On démontre que si z est dans le spectre de A , on a $|z| \leq \|A\|$.

Le spectre peut être formé de valeurs bien séparées, comme en dimension finie. On dit dans ce cas que le spectre est discret. Il peut aussi contenir tout un domaine continu de \mathbb{R} ou \mathbb{C} , auquel cas on parle de spectre continu. Il y a aussi des cas plus compliqués (souvent appelés « discret-continu ») qui ne sont que peu utilisés en mécanique quantique.

Exemple de spectre continu et base continue associée

Reprenons l'opérateur X défini sur les fonctions $\psi(x)$ du segment $[0, 1]$. Pour trouver le spectre, je cherche quelle est la condition sur z pour qu'il soit possible de trouver une fonction $\psi(x)$ telle $(z - x)\psi(x) = \varphi(x)$, quelle que soit la fonction $\varphi(x)$ continue sur $[0, 1]$. Si z n'appartient pas au segment réel $[0, 1]$, la fonction $\psi(x) = \varphi(x)/(z - x)$ existe et est unique. Par contre, si $z \in [0, 1]$, je ne pourrai trouver une fonction $\psi(x)$ que si $\varphi(z) = 0$ (l'indétermination $0/0$ en $x = z$ étant levée par la condition de continuité). On voit donc que le spectre de X est le segment $[0, 1]$. Pourtant l'équation aux vecteurs propres, qui s'écrit ici $(z - x)\psi(x) = 0$ n'a pas de solution dans l'espace des fonctions continues sur $[0, 1]$, même si $z = x_0 \in [0, 1]$. En fait, cet exemple est caractéristique de ce qui se passe quand on a un spectre continu : l'équation des vecteurs propres n'a pas de solution, sauf si l'on admet des kets généralisés (ici la distribution $\delta(x - x_0)$). On voit ainsi que les vecteurs propres de l'opérateur X forment une base continue que nous avons étudiée à la fin du paragraphe 3.2.2.

3.3.7 Diagonalisation d'un opérateur

Valeurs et vecteurs propres

Le ket $|\psi\rangle$ est dit vecteur (ou ket) propre de l'opérateur A si l'image de $|\psi\rangle$ par A est proportionnelle à $|\psi\rangle$:

$$A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \quad (3.36)$$

dans ce cas, λ s'appelle la valeur propre de A associée à $|\psi\rangle$. La valeur propre λ est dite *dégénérée* si elle est associée à plusieurs kets $|\psi\rangle$ non proportionnels entre eux. La dimension de l'espace vectoriel des vecteurs propres associés à λ est appelée le *degré de dégénérescence* de λ . Cet espace vectoriel est appelé *espace de dégénérescence*.

Il est facile de voir que toute valeur propre d'un opérateur hermitien est réelle :

$$\begin{aligned} \lambda &= \langle \psi | A | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | A^\dagger | \psi \rangle^* \\ &= \langle \psi | A | \psi \rangle^* = \lambda^* \end{aligned} \quad (3.37)$$

En fait, on peut démontrer de manière générale que tout le spectre est contenu dans \mathbb{R} . En effet, cherchons le ket $|\psi\rangle$ tel que $(z - A)|\psi\rangle = |\varphi\rangle$ pour un $|\varphi\rangle$ donné, que l'on peut supposer de norme 1. Pour que cela soit possible, il faut que l'opérateur soit injectif, soit $(z - A)|\psi\rangle = 0$ n'ait que la solution $|\psi\rangle = 0$, et que l'opérateur soit surjectif, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas de vecteur orthogonal à l'image (ce dernier point suppose que l'image est topologiquement fermée, ce qui vient de points techniques sur les opérateurs auto-adjoints qu'il est difficile de détailler

ici). On suppose $z = a + ib$. Pour l'injectivité, on peut calculer la norme de $(z - A)|\psi\rangle$:

$$\begin{aligned} \|(z - A)|\psi\rangle\|^2 &= \langle\psi|(z^* - A)(z - A)|\psi\rangle \\ &= |z|^2\langle\psi|\psi\rangle - (z + z^*)\langle\psi|A|\psi\rangle + \langle\psi|A^2|\psi\rangle \\ &= b^2\langle\psi|\psi\rangle + \langle\psi|(a - A)^2|\psi\rangle \\ &\geq b^2\|\psi\|^2 \end{aligned} \quad (3.38)$$

L'image $(z - A)|\psi\rangle$ ne peut donc pas être nulle si $|\psi\rangle$ ne l'est pas. Pour la surjectivité, on peut chercher un vecteur $|\chi\rangle$ orthogonal à tout $(z - A)|\psi\rangle$. Soit :

$$\langle\chi|(z - A)|\psi\rangle = 0 \quad (3.39)$$

ce qui peut s'écrire comme 0 est réel et A auto-adjoint :

$$\langle\psi|(z^* - A)|\chi\rangle = 0 \quad (3.40)$$

ou encore, comme c'est vrai pour tout $|\psi\rangle$:

$$A|\chi\rangle = z^*|\chi\rangle \quad (3.41)$$

Projetons maintenant cette égalité sur $|\chi\rangle$. On obtient :

$$\langle\chi|A|\chi\rangle = z^*\langle\chi|\chi\rangle \quad (3.42)$$

Mais comme A est auto-adjoint, les deux membres de cette équation sont réels. Si la partie imaginaire de z est non nulle, ce n'est possible que si $\langle\chi|\chi\rangle$ est nul, donc $|\chi\rangle = 0$. Il n'y a pas de vecteur orthogonal à l'image, donc $z - A$ est surjectif. On déduit de tout cela que $z - A$ a un inverse et donc que z n'est pas dans le spectre de A .

Diagonalisation

Dans un espace de dimension infinie, un opérateur n'a pas nécessairement de vecteurs propres (c'est le cas de l'opérateur X étudié ci-dessus). Par contre, tout opérateur hermitien peut être diagonalisé à condition d'admettre des kets généralisés comme vecteurs propres. La signification de cela, c'est qu'il existe une base $|a, i\rangle$, où l'ensemble des indices a est le spectre de A , et où i est un ensemble d'autres indices qui permet de parcourir l'espace de dégénérescence de chacune des valeurs propres a . Si le spectre de A est discret, la base en question est une base hilbertienne. On peut alors écrire la *décomposition spectrale* de A sous la forme :

$$A = \sum_{a \in \text{spectre}(A)} \sum_i a |a, i\rangle \langle a, i| \quad (3.43)$$

Si le spectre de A est continu, la base est une base continue, et on a pour la décomposition spectrale :

$$A = \int_{a \in \text{spectre}(A)} \sum_i a |a, i\rangle \langle a, i| \rho(a, i) da \quad (3.44)$$

Enfin, il peut arriver que le spectre soit discret dans une certaine région, et continu dans une autre (il peut même y avoir superposition des deux, mais c'est rare en physique). Dans ce cas, la base est une base ayant une partie discrète (vecteurs propres $|n, i\rangle$ avec valeurs propres a_n , et $n \in \mathcal{N}$, un ensemble d'indices discrets), et une partie continue (kets propres généralisés $|a, i\rangle$,

correspondant à la « valeur propre » a , où $a \in \mathcal{S}c_A$, le spectre continu de A , le tout avec une densité d'états $\rho(a, i)$. Pour être complet, écrivons les 3 relations de cette base la plus générale :

La décomposition d'un vecteur sur la base. Pour tout ket $|\psi\rangle$:

$$|\psi\rangle = \sum_{n \in \mathcal{N}} \sum_i |n, i\rangle \langle n, i | \psi \rangle + \int_{\mathcal{S}c_A} \sum_i |a, i\rangle \langle a, i | \psi \rangle \rho(a, i) da \quad (3.45)$$

Les relations d'orthonormalisation :

$$\begin{aligned} \langle n, i | n', i' \rangle &= \delta_{nn'} \delta_{ii'} \\ \langle n, i | a, i' \rangle &= 0 \\ \langle a, i | a', i' \rangle &= \delta_{ii'} \frac{1}{\rho(a, i)} \delta(a - a') \end{aligned} \quad (3.46)$$

La relation de fermeture :

$$\mathbb{1} = \sum_{n \in \mathcal{N}} \sum_i |n, i\rangle \langle n, i| + \int_{\mathcal{S}c_A} \sum_i |a, i\rangle \langle a, i| \rho(a, i) da \quad (3.47)$$

à quoi s'ajoute la décomposition spectrale :

$$A = \sum_{n \in \mathcal{N}} \sum_i |n, i\rangle a_n \langle n, i| + \int_{\mathcal{S}c_A} \sum_i |a, i\rangle a \langle a, i| \rho(a, i) da \quad (3.48)$$

En fait, de ces 4 formules, 2 doivent être retenues, la fermeture (3.47) et l'orthonormalisation (3.46). Les deux autres, et toutes les formules utiles, s'obtiennent en insérant la relation de fermeture aux endroits adéquats. Ainsi, (3.45) s'obtient en insérant la relation de fermeture à gauche de $|\psi\rangle$ et (3.48) s'obtient en insérant la relation de fermeture à gauche et à droite de A , en se souvenant que $A|n, i\rangle = a_n|n, i\rangle$ et $A|a, i\rangle = a|a, i\rangle$, puis en appliquant les relations d'orthonormalisation.

3.4 Opérateurs non bornés

3.4.1 Domaine d'un opérateur

Les opérateurs non bornés sont toujours des opérateurs linéaires, mais leur domaine de définition est plus petit que \mathcal{E} . Ils envoient par exemple certaines fonctions de \mathcal{E} sur des fonctions non normalisables. À titre d'exemple, prenons les fonctions sur \mathbb{R} . La fonction $f(x) = \sqrt{a/\pi} [1/(x + ia)]$ est de norme 1 (vérifiez-le). Il est facile de voir que $xf(x)$ n'est pas normalisable. Il faut donc limiter le domaine de définition \mathcal{D}_X de l'opérateur X à des fonctions qui décroissent suffisamment vite à l'infini. En fait, le choix du domaine \mathcal{D}_A fait partie de la définition de l'opérateur A lui-même, et suivant ce choix, un même A peut avoir des propriétés différentes (voir paragraphe 3.4.5).

3.4.2 Adjoint ou conjugué hermitique

La définition est formellement la même que dans le cas borné, mais se pose maintenant le problème du domaine de A^\dagger . Rappelez-vous qu'en fait, il faut définir le ket associé au bra $\langle A^\dagger \chi |$, pour tout $\langle \chi |$, ce qui n'est pas automatique quand A est non borné, et dépend en particulier du domaine de définition de A . En physique, on ne se préoccupera pas trop de ces problèmes et on utilisera les mêmes relations que dans le cas borné. En fait, on se sert essentiellement de la notion de conjugué hermitique avec les opérateurs hermitiens. Or sous certaines hypothèses, vérifiées pour les opérateurs utilisés en mécanique quantique, les opérateurs hermitiens non bornés se comportent comme les opérateurs bornés.

3.4.3 Opérateurs hermitien et auto-adjoint

Là encore, la définition est formellement la même que dans le cas borné. Nous aurons deux cas :

- Le domaine de définition de A^\dagger est plus grand que celui de A , mais sur la partie commune, $A = A^\dagger$. Dans ce cas, l'opérateur est dit hermitien
- Le domaine de définition de A^\dagger peut être rendu identique à celui de A , et bien sûr $A = A^\dagger$. Dans ce cas, A est dit auto-adjoint.

En général, en physique, on ne se préoccupe pas de la différence entre les deux.

3.4.4 Spectre et diagonalisation

Le spectre peut toujours être obtenu en étudiant la résolvante, ou en essayant de trouver des kets propres, généralisés ou non (ils sont généralisés dès qu'ils n'appartiennent pas au domaine de définition de A , mais peuvent parfois être quand même de carré sommable, voir l'exemple 3.4.5 ci-dessous). En physique, nous écrirons essentiellement les mêmes équations que pour les opérateurs bornés (décomposition spectrale), la seule différence étant que le spectre n'est maintenant plus borné.

3.4.5 Exemple de l'opérateur dérivation

L'opérateur de dérivation est non borné

Reprenons comme espace les fonctions définies sur le segment $[0, 1]$. On définit l'opérateur P par :

$$\langle x | P | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{d\langle x | \psi \rangle}{dx} \quad (3.49)$$

on rappelle que le produit scalaire $\langle x | \psi \rangle$ est exactement la fonction $\psi(x)$. Tout d'abord, cet opérateur n'est pas borné. Prenons en effet la fonction $\psi(x) = \sqrt{2x}$, qui est normée (vérifiez-le!). Pour calculer la norme de $P|\psi\rangle$, il faudrait calculer l'intégrale :

$$\|P|\psi\rangle\|^2 = \hbar^2 \int_0^1 \frac{dx}{2x} \quad (3.50)$$

qui est divergente. Bien sûr, le domaine de P doit être choisi parmi les fonctions dérivables, et $\sqrt{2x}$ ne l'est pas en $x = 0$, mais comme cette fonction peut être approchée de manière aussi précise que l'on veut par des fonction dérivables, et que la norme de son image par P tend vers l'infini, on voit que cet opérateur n'est pas borné.

L'opérateur P est-il hermitien ?

Recherchons maintenant les conditions pour que cet opérateur soit hermitien. Il faut calculer $\langle \psi | P | \chi \rangle$ et $\langle \chi | P | \psi \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \psi | P | \chi \rangle &= \frac{\hbar}{i} \int_0^1 \psi^*(x) \frac{d\chi(x)}{dx} dx \\ &= \frac{\hbar}{i} [\psi^*(x)\chi(x)]_0^1 - \frac{\hbar}{i} \int_0^1 \frac{d\psi^*(x)}{dx} \chi(x) dx \end{aligned}$$

par intégration par parties

$$\begin{aligned} &= \frac{\hbar}{i} [\psi^*(x)\chi(x)]_0^1 + \left[\frac{\hbar}{i} \int_0^1 \chi^*(x) \frac{d\psi(x)}{dx} dx \right]^* \\ &= \frac{\hbar}{i} [\psi^*(x)\chi(x)]_0^1 + \langle \chi | P | \psi \rangle^* \end{aligned} \quad (3.51)$$

Ce qui pose problème est donc le terme tout intégré. On a plusieurs choix possibles, correspondant au domaine de définition de P . On peut choisir pour \mathcal{D}_P les fonctions qui s'annulent en $x = 0$ et $x = 1$. Dans ce cas, le domaine de P^\dagger n'a pas cette restriction. P est hermitien, mais n'est pas auto-adjoint. Il est facile de voir que dans ce cas, P n'est pas diagonalisable ! En effet, s'il l'était, les fonctions propres seraient de la forme $A \exp(ipx/\hbar)$, où p est la valeur propre (résoudre l'équation différentielle associée), mais aucune valeur de p ne permet d'annuler ces fonctions en $x = 0$...

Un autre choix possible c'est de prendre pour \mathcal{D}_P , l'ensemble des fonctions périodiques, c.-à-d. telles que $\psi(0) = \psi(1)$ et le même domaine de définition pour P^\dagger . Dans ce cas, P est autoadjoint, et est donc diagonalisable. Effectivement les valeurs propres sont de la forme $m\hbar$, où $m \in \mathbb{Z}$ (les fonctions propres sont toujours de la forme $A \exp(ipx/\hbar)$).

Enfin, on peut même choisir pour \mathcal{D}_P des fonctions qui vérifient $\psi(1) = \exp(i\alpha)\psi(0)$, où α est un angle quelconque, et le même domaine pour P^\dagger (vérifiez que le terme tout intégré est toujours nul). Dans ce cas, P est toujours autoadjoint, diagonalisable, mais avec des valeurs propres de la forme $m\hbar + \alpha\hbar$, toujours avec $m \in \mathbb{Z}$.

La conclusion de tout cela, c'est qu'il faudra toujours être attentif au domaine de définition d'un opérateur non borné (la plupart des opérateurs physiques le sont) car le spectre peut en dépendre fortement. Pour plus de détails voir [1]...

3.5 Fonction d'opérateurs

Si A diagonalisable et que $f(z)$ est définie pour tout z du spectre de A :

$$f(A) = \sum_n f(a_n) |n\rangle \langle n| \quad (3.52)$$

En particulier, si A est autoadjoint, A est diagonalisable et l'argument de la fonction $f(x)$ est réel.

3.6 Spectres d'opérateurs qui commutent

Le commutateur $[A, B] = AB - BA$ est en général non nul pour deux opérateurs quelconques. Si $[A, B] = 0$, il existe une base commune de vecteurs propres, de la forme $|a, b, i\rangle$ où a est une

valeur propre de A , b une valeur propre de B et i un indice (ou un n -uplet d'indices) qui permet de distinguer des kets différents si le couple de valeurs propres (a, b) ne suffit pas à déterminer complètement un seul ket (le couple de (a, b) est alors dit dégénéré). On définit ce qu'est un ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC), comme étant un ensemble d'observables A, B, C, \dots , tels que la donnée de valeurs propres a, b, c, \dots spécifie entièrement un seul ket propre commun aux opérateurs A, B, C, \dots de l'ECOC. On commence souvent la diagonalisation d'un opérateur A par la recherche d'opérateurs qui commutent avec A , afin de constituer un ECOC.

Chapitre 4

Postulats de la mécanique quantique

4.1 Postulats sur la mesure

4.1.1 État d'un système

L'état physique d'un système à un instant donné t_0 est représenté par un ket de norme 1 d'un espace \mathcal{E} bien choisi (ensemble des fonctions sur un espace de configurations, indéfiniment dérivables en général, sauf si on étudie des potentiels ayant des singularités, auquel cas on se limite aux fonctions une fois dérivables) inclus dans un espace hilbertien. Ce ket de norme 1 contient toutes les informations possibles sur le système, que l'on peut obtenir en faisant des mesures.

4.1.2 Opérateur représentant une propriété physique

À toute propriété physique mesurable (notons-là \mathcal{A}) du système est associé un opérateur hermitien A agissant sur l'espace \mathcal{E} . En particulier, pour un système formé d'une particule (point matériel dans l'espace), il y a un opérateur associé à la mesure de la position $\mathbf{r} = (x, y, z)$ de la particule, appelé opérateur *position*, et noté \mathbf{R} (en fait trois opérateurs (X, Y, Z) , ne pas confondre les vecteurs de l'espace physique avec ceux de l'espace de Hilbert...). Il y a aussi un opérateur associé à la mesure de l'impulsion \mathbf{p} , appelé opérateur *impulsion* \mathbf{P} (en fait trois opérateurs (P_X, P_Y, P_Z)). Ces opérateurs satisfont aux règles de commutation canonique :

$$\begin{aligned} [X, P_X] &= i\hbar \\ [Y, P_Y] &= i\hbar \\ [Z, P_Z] &= i\hbar \end{aligned} \quad (4.1)$$

Toute quantité mesurable \mathcal{A} est classiquement une fonction $\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$. En mécanique quantique, l'opérateur associé sera défini par la même fonction avec une symétrisation adéquate. Par exemple, $\mathcal{A} = \mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$ deviendra $A = 1/2(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})$. On peut faire ça de manière systématique de la façon suivante (on prend le cas à une dimension d'espace, c.-à-d. avec deux variables p et q , qui se généralise facilement) :

$$A = \frac{1}{(2\pi)^2} \int dr ds e^{i(Qr+Ps)} \int dq dp e^{-i(qr+ps)} \mathcal{A}(q, p) \quad (4.2)$$

C'est ce qu'on appelle la quantification canonique. En fait, la procédure n'est pas univoque (un changement de variables canonique sur la fonction de départ peut ne pas donner le même opérateur à l'arrivée. Essentiellement, cela marche, si q est une coordonnée cartésienne.

Un opérateur hermitique qui représente une quantité physique mesurable est appelé *observable*. On considère en général en physique théorique que tout opérateur hermitique est une observable, laissant à l'imagination des physiciens expérimentateurs le soin de trouver l'expérience qui mesure la quantité en question...

4.1.3 Probabilité de résultat d'une mesure

Quand on mesure la quantité \mathcal{A} et que le système est dans un état $|\psi\rangle$, le résultat d'une mesure ne peut être qu'un élément du spectre de A . Si c'est une valeur propre discrète a_n associée aux vecteurs propres $|n, i\rangle$, la probabilité d'obtenir cette valeur propre est :

$$p_\psi(a_n) = \sum_i |\langle n, i | \psi \rangle|^2 \quad (4.3)$$

Si c'est une valeur propre du spectre continu associée aux kets généralisés $|a, i\rangle$, la densité de probabilité d'obtenir la valeur a est :

$$dp_\psi(a) = \sum_i |\langle a, i | \psi \rangle|^2 \rho(a, i) da \quad (4.4)$$

Exemples

Mesure de la position L'opérateur associé à la mesure est X , de kets propres $|x\rangle$ avec la valeur propre x . Le spectre est continu. la densité d'état vaut $\rho(x) = 1$. La fonction d'onde associée à l'état (c.-a.-d. au ket) $|\psi\rangle$ est définie par $\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$. La densité de probabilité de trouver la particule à la position x est $|\langle x | \psi \rangle|^2$, autrement dit $|\psi(x)|^2$. C'est la formulation basique de l'interprétation probabiliste de la fonction d'onde.

Mesure de l'impulsion L'opérateur associé à la mesure est P , de kets propres $|p\rangle$ avec la valeur propre p . Le spectre est continu. la densité d'état vaut $\rho(p) = 1$, si l'on choisit pour les kets propres en représentation x : $\langle x | p \rangle = \exp(ipx/\hbar)/\sqrt{2\pi\hbar}$ (vérifiez que ces kets sont bien kets propres de l'opérateur de dérivation, et que la normalisation est bien $\langle p | p' \rangle = \delta(p - p')$). La densité de probabilité de trouver l'impulsion p pour la particule est $|\langle p | \psi \rangle|^2$, autrement dit :

$$d\pi_\psi(p) = \left| \int dx \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \psi(x) \right|^2 = |\tilde{\psi}(p)|^2 \quad (4.5)$$

où $\tilde{\psi}(p)$ est la transformée de Fourier (à des facteurs constants près), de la fonction d'onde.

Mesure de l'énergie On suppose que l'énergie est quantifiée, et que l'ensemble des états $|n\rangle$ d'énergie E_n forment une base de l'espace des états. Ces états sont en fait états propres d'un opérateur appelé hamiltonien, qui gouverne l'évolution du système. Pour un état $|\psi\rangle$ qui s'écrit $|\psi\rangle = \sum c_n |n\rangle$, la probabilité de trouver l'énergie E_n est $p_n = |c_n|^2$ (cf. TPO sur l'évolution du paquet d'onde). *NB : On ne peut pas mesurer de valeur de l'énergie autre que l'une des valeurs E_n !*

4.1.4 Réduction du paquet d'onde

Après une mesure de \mathcal{A} , si l'on a trouvé comme résultat la valeur propre a_n , l'état du système est $\sum_i |n, i\rangle \langle n, i | \psi \rangle$, avec une normalisation adéquate. L'état initial $|\psi\rangle$ est projeté

(réduit) sur l'espace de dégénérescence. Pour être sûr de l'état final, il faut soit que a_n ne soit pas dégénérée, soit que l'on fasse d'autres mesures compatibles avec A (c.-à-d. associées à des opérateurs B, C, \dots qui commutent avec A et qui lèvent la dégénérescence de a_n , par exemple si (A, B, C, \dots) est un ECOC).

4.1.5 Valeur moyenne d'une observable

Elle est définie de la manière usuelle en probabilité : si $p(a)$ est la probabilité d'observer la valeur a quand on mesure l'observable A alors que le système est dans l'état $|\Psi\rangle$, on a :

$$\begin{aligned}\langle A \rangle_{|\Psi\rangle} &= \sum a p(a) = \sum_{n,i} a_n \langle \Psi | n, i \rangle \langle n, i | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | A | \Psi \rangle\end{aligned}\tag{4.6}$$

4.2 Évolution temporelle

4.2.1 équation de Schrödinger

L'évolution temporelle de l'état d'un système est liée à un opérateur hermitien particulier H appelé hamiltonien, associé à la variable classique « énergie ». Cette évolution est régie par l'équation différentielle sur \mathcal{E} suivante, appelée équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = H|\psi\rangle\tag{4.7}$$

Si H est lui-même indépendant du temps, on peut diagonaliser H (pour simplifier, on suppose la base continue, mais il y a en général une partie du spectre qui est discrète). Notons la base $|E, i\rangle$. On a alors :

$$|\psi(t)\rangle = \int \sum_j |E, j\rangle e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \langle E, j | \psi(0) \rangle, dE\tag{4.8}$$

Autrement dit, on a :

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle\tag{4.9}$$

où $U(t)$ est un opérateur unitaire appelé opérateur d'évolution satisfaisant à :

$$U(t) = e^{-\frac{iHt}{\hbar}}\tag{4.10}$$

En effet, en utilisant le fait que H est hermitique, on a $U^\dagger(t) = \exp(+iHt/\hbar)$ et donc $U^\dagger U = \mathbb{1}$ ¹.

4.2.2 Représentation de Heisenberg

L'équation de Schrödinger n'est pas la seule manière de représenter l'évolution temporelle. En effet, ce qu'on a besoin de calculer, c'est l'évolution d'éléments de matrice de la forme $\langle \Psi(t) | A | \varphi(t) \rangle$. On peut le calculer à l'aide de l'opérateur d'évolution :

$$\langle \Psi(t) | A | \varphi(t) \rangle = \langle \Psi(0) | U(t)^\dagger A U(t) | \varphi(0) \rangle\tag{4.11}$$

1. Attention! si A et B ne commutent pas, on a en général $\exp(A+B) \neq \exp(A)\exp(B)$. L'égalité a par contre lieu quand $[A, B] = 0$, et c'est ce qu'on utilise ici car iHt commute avec $-iHt$

et si l'on pose $A(t) = U(t)^\dagger A U(t)$, on arrive à un formalisme équivalent où ce sont les kets qui sont fixes et les opérateurs qui évoluent. Ce formalisme s'appelle la représentation d'Heisenberg, l'autre formalisme étant appelé représentation de Schrödinger. On peut vérifier facilement que l'équation d'évolution d'un opérateur A en représentation de Heisenberg est :

$$i\hbar \frac{dA}{dt} = [A, H] \quad (4.12)$$

Chapitre 5

Oscillateur harmonique

5.1 Importance de l'oscillateur harmonique en physique

On ne saurait trop souligner l'importance de l'oscillateur harmonique en physique. De la mécanique classique des systèmes oscillants à la théorie quantique relativiste, l'oscillateur harmonique donne une approximation de base extrêmement puissante. En effet, au voisinage d'un minimum, tout potentiel à une dimension est parabolique, et conduit donc à un oscillateur harmonique. Il est moins évident qu'un potentiel quadratique à plusieurs dimensions puisse se ramener à des oscillateurs harmoniques à une dimension. Il se trouve que c'est la cas, à l'aide d'une décomposition importante appelée *décomposition en modes propres*. Commençons par le cas à une dimension.

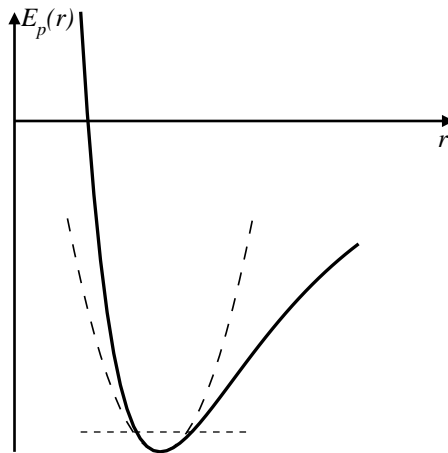


FIGURE 5.1 – Potentiel d'interaction entre deux atomes et approximation par une parabole, valide au voisinage du minimum

5.1.1 Minimum d'un potentiel 1D

Le cas générique est le problème à 2 corps. On rappelle qu'il est possible de se ramener à n'étudier que le mouvement radial d'une particule fictive de masse μ (la masse réduite) dans

une énergie potentielle effective :

$$E_p^{(\text{eff})}(r) = E_p(r) + \frac{L^2}{2mr^2} \quad (5.1)$$

où L est le moment cinétique. Si on trace ce potentiel effectif dans le cas de l'interaction entre deux atomes (c.-à-d. pour une molécule), on obtient en général la figure 5.1. On peut, si l'énergie totale est assez faible, remplacer le potentiel effectif par une parabole centrée sur la position du minimum r_0 . L'énergie est alors (à une constante près) :

$$E_t = \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + k(r - r_0)^2 \quad (5.2)$$

qui est bien l'énergie d'un oscillateur harmonique.

5.1.2 Minimum de potentiel à D dimensions ; modes propres

On considère N points matériels de masses m_1, m_2, \dots, m_N et de positions $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$. La dimension totale du problème est posée égale à $D = 3N$. Les $3N$ coordonnées sont notées $q_1, q_2 \dots q_D$. Au voisinage d'un minimum du potentiel, obtenu à la position $q_{1m}, q_{2m} \dots q_{Dm}$, on définit les coordonnées $x_i = q_i - q_{im}$ d'écart au minimum. Alors l'énergie potentielle au voisinage du minimum s'écrit :

$$E_p = E_{p\text{min}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} x_i x_j \quad (5.3)$$

où la matrice K_{ij} est la matrice des dérivées secondes du potentiel au minimum :

$$K_{ij} = \left. \frac{\partial^2 E_p}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{q_i=q_{im}} \quad (5.4)$$

Dans la suite, comme l'énergie n'est définie qu'à une constante près, on pose $E_{p\text{min}} = 0$. La matrice K_{ij} est symétrique et positive. Elle peut n'être que semidéfinie si E_p est invariant par translation ou rotation.

D'autre part, l'énergie cinétique est de la forme :

$$E_k = +\frac{1}{2} \sum_{i,j} M_{ij} \dot{x}_i \dot{x}_j \quad (5.5)$$

où la matrice M_{ij} est en fait diagonale, et contient la masse m_1 trois fois, puis la masse m_2 trois fois, etc.

Pour établir les équations du mouvement, on part du Lagrangien $L = E_k - E_p$ et on utilise les équations d'Euler-Lagrange :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} &= \frac{\partial L}{\partial x_i} \\ \frac{d}{dt} \sum_j M_{ij} \dot{x}_j &= - \sum_j K_{ij} x_j \\ \sum_j M_{ij} \ddot{x}_j &= - \sum_j K_{ij} x_j \end{aligned} \quad (5.6)$$

C'est un système d'équations différentielles du second ordre à coefficients constants. On utilise la méthode de l'équation caractéristique, c.-à-d. que l'on cherche des solutions de la forme

$x_j = a_j \exp rt$. En fait, on s'aperçoit qu'en définissant le vecteur \mathbf{x} à D composantes, et les matrices \mathbf{M} d'éléments de matrice M_{ij} , et \mathbf{K} d'éléments de matrice K_{ij} , l'équation (5.6) s'écrit :

$$\mathbf{M} \ddot{\mathbf{x}} = -\mathbf{K} \mathbf{x}$$

puis en injectant $\mathbf{x} = \exp(rt)\mathbf{a}$ et en simplifiant

$$r^2 \mathbf{M} \mathbf{a} = -\mathbf{K} \mathbf{a} \quad (5.7)$$

On pose $\mathbf{b} = \sqrt{\mathbf{M}} \mathbf{a}$ et $\mathbf{B} = \sqrt{\mathbf{M}}^{-1} \mathbf{K} \sqrt{\mathbf{M}}^{-1}$. On a alors un problème de diagonalisation classique :

$$-\mathbf{B} \mathbf{b} = r^2 \mathbf{b} \quad (5.8)$$

La matrice \mathbf{B} a les mêmes propriétés que la matrice \mathbf{K} . Elle est symétrique et ses valeurs propres sont positives. On note ω_n^2 ces valeurs propres, et \mathbf{b}_n les vecteurs propres correspondants, que l'on suppose normés. Comme la matrice diagonalisée est symétrique, ces vecteurs forment une base orthonormée :

$$\mathbf{b}_n \cdot \mathbf{b}_p = \delta_{np} \quad (5.9)$$

Comme l'équation (5.8) a D solutions, on a donc $2D$ solutions de la forme $\mathbf{x} = \exp(rt)\mathbf{a}$, correspondant à $r = \pm i\omega_n$, ($n = 1 \dots D$) :

$$\mathbf{x}_n^+(t) = e^{i\omega_n t} \sqrt{\mathbf{M}}^{-1} \mathbf{b}_n \quad \mathbf{x}_n^-(t) = e^{-i\omega_n t} \sqrt{\mathbf{M}}^{-1} \mathbf{b}_n \quad (5.10)$$

La solution générale est une combinaison linéaire de ces $2D$ solutions :

$$\begin{aligned} \mathbf{x}(t) &= \sum_n A_n^+ \mathbf{x}_n^+(t) + A_n^- \mathbf{x}_n^-(t) \\ &= \sum_n (A_n^+ e^{i\omega_n t} + A_n^- e^{-i\omega_n t}) \sqrt{\mathbf{M}}^{-1} \mathbf{b}_n \\ &= \sum_n X_n(t) \sqrt{\mathbf{M}}^{-1} \mathbf{b}_n \quad \text{en posant } X_n(t) = A_n^+ e^{i\omega_n t} + A_n^- e^{-i\omega_n t} \end{aligned} \quad (5.11)$$

On recalcule maintenant l'énergie totale en fonction des variables X_n . L'énergie potentielle est :

$$\begin{aligned} E_p &= \frac{1}{2} \mathbf{x} \cdot \mathbf{K} \mathbf{x} && \text{écriture de (5.3) en notation matricielle} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n,p} X_n X_p \mathbf{b}_n \cdot \sqrt{\mathbf{M}}^{-1} \mathbf{K} \sqrt{\mathbf{M}}^{-1} \mathbf{b}_p \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n,p} X_n X_p \mathbf{b}_n \cdot \mathbf{B} \mathbf{b}_p && \text{or justement } \mathbf{b}_p \text{ est vecteur propre de } \mathbf{B} \\ &= \frac{1}{2} \sum_n \omega_n^2 X_n^2 && \text{car } \mathbf{b}_p \cdot \mathbf{b}_n = \delta_{np} \end{aligned} \quad (5.12)$$

De manière encore plus simple, l'énergie cinétique se calcule par :

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{1}{2} \dot{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{M} \dot{\mathbf{x}} && \text{écriture de (5.5) en notation matricielle} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n,p} \dot{X}_n \dot{X}_p \mathbf{b}_n \cdot \sqrt{\mathbf{M}}^{-1} \mathbf{M} \sqrt{\mathbf{M}}^{-1} \mathbf{b}_p \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n,p} \dot{X}_n \dot{X}_p \mathbf{b}_n \cdot \mathbf{1} \mathbf{b}_p \\ &= \frac{1}{2} \sum_n \dot{X}_n^2 && \text{car } \mathbf{b}_p \cdot \mathbf{b}_n = \delta_{np} \end{aligned} \quad (5.13)$$

Finalement, le hamiltonien est une somme d'oscillateurs harmoniques à une dimension (de masse 1). Chaque variable X_n , qui peut être obtenue par une transformation linéaire à partir des x_i est appelée un mode propre de vibration.

5.1.3 Autres exemples

Les vibrations dans les solides peuvent être représentées par des modes d'oscillateur harmonique. Le champ électromagnétique aussi. En fait, toutes les ondes relativistes (en particulier celles associées aux particules en mécanique quantique relativiste), peuvent être représentées par des oscillateurs harmoniques, tant qu'on peut négliger les interactions entre particules. *à étoffer.*

5.2 Quantification de l'oscillateur harmonique à une dimension

5.2.1 Hamiltonien

L'énergie est de la forme :

$$E = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

où l'on introduit la pulsation $\omega = \sqrt{k/m}$. Le hamiltonien classique est donc :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad (5.14)$$

Pour la quantification, on remplace p et x par les opérateurs P et X , avec la relation de commutation canonique $[X, P] = i\hbar$. On a donc finalement le hamiltonien quantique (noté de la même manière que le hamiltonien classique) :

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2X^2 \quad (5.15)$$

5.2.2 Équation de Schrödinger

Forme abstraite

C'est la forme standard (4.7), que l'on rappelle ici pour fixer les idées.

$$i\hbar \frac{d|\Psi\rangle}{dt} = H|\Psi\rangle \quad (5.16)$$

Nous verrons que les états propres de H sont tous discrets :

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (5.17)$$

Si on suppose qu'au temps $t = 0$, la fonction d'onde est donnée et qu'on connaît son développement sur la base des états propres :

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \text{ avec } c_n = \langle n|\Psi(0)\rangle \quad (5.18)$$

la solution s'écrit :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} |n\rangle \quad (5.19)$$

et le problème se ramène donc à la diagonalisation de H , autrement dit à la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (5.17).

Représentation x

On rappelle que l'on a défini la base des états propres (généralisés) de l'opérateur X :

$$X|x\rangle = x|x\rangle \quad (5.20a)$$

avec

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x') \quad (5.20b)$$

et

$$\int dx |x\rangle\langle x| = \mathbb{1} \quad (5.20c)$$

Pour un ket $|\Psi\rangle$ quelconque, sa projection sur $|x\rangle$ est une fonction de x notée par la même lettre :

$$\langle x|\Psi\rangle = \Psi(x) \quad (5.21)$$

Dans cette représentation, l'opérateur P est l'opérateur de dérivation :

$$\langle x|P|\Psi\rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{d\Psi}{dx} \quad (5.22)$$

Si on note aussi $\langle x|n\rangle = \varphi_n(x)$, l'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi_n}{dx^2} + (E_n - \frac{m\omega^2}{2}x^2)\varphi_n = 0 \quad (5.23)$$

Représentation p

Comme en représentation x , on a la base des états propres (généralisés) de l'opérateur P :

$$P|p\rangle = p|p\rangle \quad (5.24a)$$

avec

$$\langle p|p'\rangle = \delta(p - p') \quad (5.24b)$$

et

$$\int dp |p\rangle\langle p| = \mathbb{1}. \quad (5.24c)$$

Qui plus est :

$$\langle x|p\rangle = \frac{e^{\frac{ipx}{\hbar}}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad (5.24d)$$

Pour un ket $|\Psi\rangle$ quelconque, sa projection sur $|p\rangle$ est une fonction de p :

$$\langle p|\Psi\rangle = \tilde{\Psi}(p) \quad (5.25)$$

Dans cette représentation, l'opérateur X est l'opérateur de dérivation :

$$\langle p|X|\Psi\rangle = i\hbar\frac{d\tilde{\Psi}}{dp} \quad (5.26)$$

Si on note aussi $\langle p|n\rangle = \tilde{\varphi}_n(p)$, l'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$$\frac{\hbar^2 m \omega^2}{2} \frac{d^2 \tilde{\varphi}_n}{dp^2} + (E_n - \frac{1}{2m} p^2) \tilde{\varphi}_n = 0 \quad (5.27)$$

On voit que l'équation en représentation p est identique à celle en représentation x , à l'échange près entre $m\omega^2$ et $1/m$. La méthode proposée ci-dessous pour résoudre l'équation exploite cette symétrie, directement au niveau des opérateurs.

5.2.3 Propriétés des solutions en représentation x

Introduction

Avant de se lancer dans le calcul proprement dit, il est intéressant de faire quelques remarques générales sur la forme des fonctions propres. La première remarque, c'est que le comportement de la fonction est très différent suivant que l'on est dans une région où E_n est supérieure au potentiel $V(x)$, que l'on appelle la *région classiquement permise*, ou dans une *région classiquement interdite* où $V(x) > E_n$. Ce comportement est très général et valable pour tous les potentiels à une dimension.

Comportement « oscillant » dans la région classiquement permise

Dans cette région, on a :

$$\varphi_n''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}[E_n - V(x)]\varphi_n(x) = -\alpha(x)\varphi_n(x)$$

où $\alpha(x) > 0$ est d'autant plus grand que l'énergie E_n est élevée. Le signe de la dérivée seconde est opposé à celui de la fonction. Ainsi, une fonction positive a sa courbure tournée vers le bas, et aura tendance à « revenir » vers l'axe des x . Puis quand elle aura traversé, sa courbure sera vers le haut, et elle reviendra de nouveau. La fonction a donc tendance à osciller de part et d'autre de l'axe des x . Comme la courbure est d'autant plus marquée que la différence entre E_n et $V(x)$ est élevée, les oscillations seront d'autant plus rapides. Or cette différence est l'énergie cinétique. On en déduit que le caractère rapide des oscillations traduit une vitesse élevée. C'est ce que l'on observe sur la figure 5.2, qui représente la fonction d'onde d'un des états propres de l'oscillateur harmonique. On voit effectivement des oscillations dont la fréquence augmente au fur et à mesure que l'on se rapproche de $x = 0$ qui correspond au maximum de vitesse.

Comportement « exponentiel » dans la région classiquement interdite

Dans cette région, on a :

$$\varphi_n''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}[E_n - V(x)]\varphi_n(x) = \beta(x)\varphi_n(x)$$

où $\beta(x) > 0$ est d'autant plus grand que l'énergie E_n est basse. Le signe de la dérivée seconde est du même signe que celui de la fonction. Ainsi, une fonction positive a sa courbure tournée vers le haut, et aura tendance à « se détourner » de l'axe des x . La plupart du temps, ce comportement

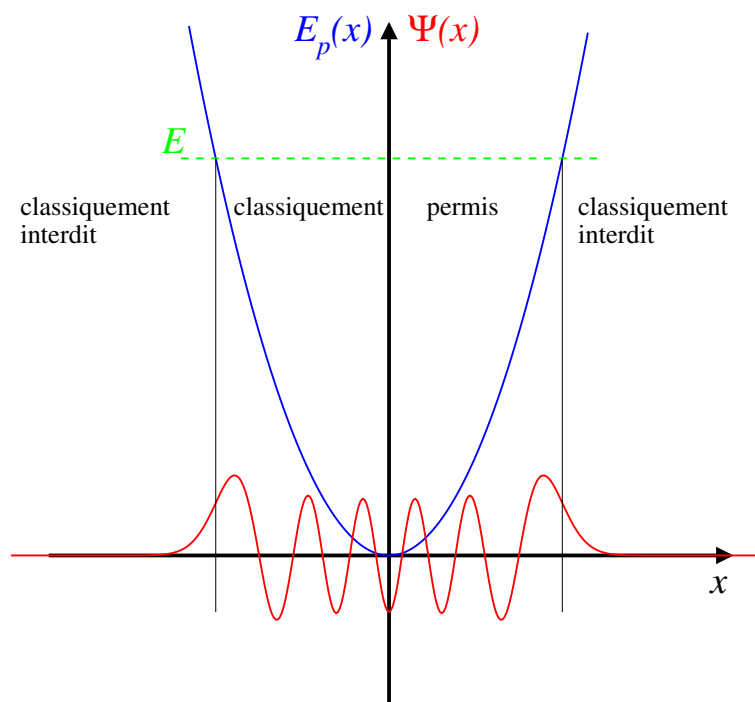


FIGURE 5.2 – Une fonction propre (en rouge) correspondant à l'énergie totale E (en vert) pour un potentiel parabolique (en bleu). On a aussi délimité les régions classiquement permises et interdites.

générera une divergence violente. Toutefois, si les conditions initiales sont choisies de manière appropriée, ce « refus » de l'axe des x fera que la fonction « atterrira » doucement sur l'axe quand $x \rightarrow \infty$. C'est bien sûr le comportement recherché pour les états propres afin que la fonction soit normalisable. Mais il faut que cela arrive aussi bien pour $x \rightarrow +\infty$ et $x \rightarrow -\infty$. Or, même si les conditions initiales sont choisies de manière à ce que la fonction tende vers 0 par exemple quand $x \rightarrow -\infty$, il n'y a en général aucune raison pour que ce soient les mêmes conditions initiales qui donnent une convergence pour $x \rightarrow +\infty$. Pour que la fonction qui s'annule en $x \rightarrow -\infty$ s'annule aussi en $x \rightarrow +\infty$, il faut une condition supplémentaire sur l'énergie, d'où la quantification. Vous verrez en TPO comment ça marche plus en détail.

Notez que si l'énergie est négative, l'axe des x entier est classiquement interdit. À cause de la condition de concavité, la fonction ne peut s'annuler qu'une fois au maximum, et il est donc impossible qu'elle s'annule aux deux extrémités. Il n'y a donc pas d'états propres d'énergie négative. Nous supposons donc dans la suite que l'énergie est positive.

D'autre part, les divergences des solutions de l'équation de Schrödinger quand $x \rightarrow \infty$ sont exponentielles. Donc, non seulement ces fonctions sont non normalisables, mais de plus, leur produit avec une fonction de carré sommable n'est pas intégrable. Ce ne pourra donc même pas être des kets généralisés. Ainsi, soit la fonction converge en $x \rightarrow \pm\infty$, et l'état est un ket propre du hamiltonien, soit elle ne converge, pas, et l'état n'est pas un ket, même généralisé. H n'aura donc que des kets propres vrais (cf. (3.36)).

5.3 Diagonalisation de H

Attention, dans ce paragraphe, il n'y a pas de notation particulière pour les opérateurs. En particulier, on note l'opérateur position x et l'opérateur impulsion p .

5.3.1 variables réduites

Quand on résoud un problème, il est pratique de travailler avec des unités adaptées. Ici, on peut définir les trois unités mécaniques de la manière suivante :

- L'unité de masse est la masse de la particule m . Sa dimension est $[M]$.
- L'unité de temps est l'inverse de la pulsation de l'oscillateur $1/\omega$. Sa dimension est $[T]$.
- L'unité d'action est la constante de Planck \hbar . Sa dimension est $[A]=[M][L]^2[T]^{-1}$.

On peut alors définir une unité de longueur x_0 , qui a la dimension $[A]^{1/2}[T]^{1/2}[M]^{-1/2}$ et vaut donc $x_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$, et une unité d'impulsion p_0 , telle que $x_0 p_0 = \hbar$, soit $p_0 = \sqrt{m\hbar\omega}$.

On définit alors les opérateurs réduits $X = x/x_0$, et $P = p/p_0$ qui donnent respectivement la position et l'impulsion dans ces unités. Avec ces définitions, le hamiltonien s'écrit :

$$H = \hbar\omega \left(\frac{X^2 + P^2}{2} \right) \quad (5.28)$$

et on a la relation de commutation :

$$[X, P] = i \quad (5.29)$$

puisque dans les unités choisies, la constante de Planck est égale à 1.

5.3.2 Opérateurs a et a^\dagger

Si P et X commutent, on pourrait écrire $H = \hbar\omega(X + iP)(X - iP)/2$, ce qui pourrait éventuellement simplifier le traitement, puisque $X + iP$ est un opérateur différentiel du premier ordre. On introduit donc l'opérateur a et son adjoint a^\dagger :

$$a = \frac{X + iP}{\sqrt{2}} \quad (5.30)$$

$$a^\dagger = \frac{X - iP}{\sqrt{2}} \quad (5.31)$$

Ces deux opérateurs ne commutent pas entre eux, mais vérifient :

$$\begin{aligned} [a, a^\dagger] &= \frac{[X + iP, X - iP]}{2} \\ &= \frac{[X, -iP] + [iP, X]}{2} \end{aligned}$$

car le commutateur est bilinéaire et X et P commutent avec eux-mêmes

$$[a, a^\dagger] = \frac{-i \times i + i \times -i}{2}$$

soit finalement :

$$[a, a^\dagger] = 1 \quad (5.32)$$

Ces opérateurs sont ici introduits pour résoudre l'oscillateur harmonique quantique, mais des opérateurs adjoints vérifiant cette relation de commutation interviennent dans un grand nombre de problèmes quantiques, et en particulier en mécanique quantique relativiste.

On peut maintenant calculer H en fonction de a et a^\dagger . On a :

$$X = \frac{a + a^\dagger}{\sqrt{2}}$$

$$P = \frac{a - a^\dagger}{i\sqrt{2}}$$

ce qui donne pour H

$$\begin{aligned} H &= \hbar\omega \left(\frac{X^2 + P^2}{2} \right) \\ &= \hbar\omega \left(\frac{(a + a^\dagger)^2}{4} - \frac{(a - a^\dagger)^2}{4} \right) \\ &= \hbar\omega \left(\frac{aa^\dagger + a^\dagger a}{2} \right) \\ &= \hbar\omega \left(\frac{2a^\dagger a + [a, a^\dagger]}{2} \right) \\ &= \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (5.33)$$

Cette forme du hamiltonien, associée à la relation de commutation (5.32) et à l'exigence que les kets propres aient une norme positive permet de résoudre complètement le problème de la diagonalisation de H .

5.3.3 Diagonalisation de H

Il revient au même de diagonaliser H et de diagonaliser l'opérateur $N = a^\dagger a$. D'après ce que nous avons vu plus haut, il n'y a pas de ket généralisé parmi les solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. On peut donc partir d'un ket propre $|n\rangle$ associé à la valeur propre λ_n :

$$a^\dagger a |n\rangle = \lambda_n |n\rangle \quad \text{avec} \quad \langle n|n\rangle = 1 \quad (5.34)$$

Il se trouve qu'en appliquant a ou a^\dagger aux deux membres de l'équation (5.34) ci-dessus, on obtient de nouveaux états propres, et de proche en proche, tous les états propres.

Application de a^\dagger à l'équation 5.34

$$\begin{aligned} a^\dagger(a^\dagger a)|n\rangle &= \lambda_n a^\dagger |n\rangle \\ a^\dagger(aa^\dagger - 1)|n\rangle &= \lambda_n a^\dagger |n\rangle \\ (a^\dagger a)a^\dagger |n\rangle - a^\dagger |n\rangle &= \lambda_n a^\dagger |n\rangle \\ (a^\dagger a)a^\dagger |n\rangle &= (\lambda_n + 1)a^\dagger |n\rangle \end{aligned}$$

On trouve donc que $a^\dagger |n\rangle$ est état propre de N avec la valeur propre $\lambda_n + 1$. Ainsi, a^\dagger augmente la valeur propre d'une unité. C'est pourquoi a^\dagger est appelé opérateur *création* (sous-entendu,

d'un quantum d'énergie). Calculons la norme de l'état obtenu (rappel : le bra associé au ket $a^\dagger|n\rangle$ est $\langle n|a$) :

$$\begin{aligned}\|a^\dagger|n\rangle\| &= \sqrt{\langle n|aa^\dagger|n\rangle} \\ &= \sqrt{\langle n|a^\dagger a|n\rangle + 1} \\ &= \sqrt{\lambda_n + 1}\end{aligned}$$

Ainsi, le ket $(1/\sqrt{\lambda_n + 1})a^\dagger|n\rangle$ est un ket normé associé à la valeur propre $\lambda_n + 1$, si $|n\rangle$ vérifie (5.34). Remarquons que, comme H doit avoir ses valeurs propres positives, $\lambda_n > 1/2$, et donc $\lambda_n + 1 > 0$.

Application de a à l'équation 5.34

$$\begin{aligned}a(a^\dagger a)|n\rangle &= \lambda_n a|n\rangle \\ (aa^\dagger)a|n\rangle &= \lambda_n a|n\rangle \\ (a^\dagger a + 1)a|n\rangle &= \lambda_n a|n\rangle \\ (a^\dagger a)a|n\rangle &= (\lambda_n - 1)a|n\rangle\end{aligned}$$

On trouve donc que $a|n\rangle$ est état propre de N avec la valeur propre $\lambda_n - 1$. Ainsi, a diminue la valeur propre d'une unité. C'est pourquoi a est appelé opérateur *destruction* (sous-entendu, d'un quantum d'énergie). Calculons la norme de l'état obtenu :

$$\begin{aligned}\|a|n\rangle\| &= \sqrt{\langle n|a^\dagger a|n\rangle} \\ &= \sqrt{\lambda_n}\end{aligned}$$

On s'aperçoit ici qu'il faut que $\lambda_n \geq 0$ pour que cette norme soit définie. On en déduit donc tout de suite que toutes les énergies propres de H seront supérieures ou égales à $\hbar\omega/2$. De plus, avec cette réserve que $\lambda_n > 0$, le ket $(1/\sqrt{\lambda_n})a|n\rangle$ est un ket normé associé à la valeur propre $\lambda_n - 1$.

Que se passe-t-il quand on applique plusieurs fois de suite l'opérateur a ?

Supposons que l'on part d'un état propre $|n\rangle$ de valeur propre λ_n , telle que le plus petit entier supérieur ou égal à λ_n soit p . On a donc $\lambda_n \in]p - 1, p]$. Si on applique p fois a à cet état propre, on arrivera à un état propre de valeur propre $\lambda_n - p$ comprise dans l'intervalle $] - 1, 0]$. Or on a vu ci-dessus qu'aucune valeur propre ne peut être négative. La seule possibilité est donc $\lambda_n - p = 0$, autrement dit $\lambda_n = p$ doit être un entier. Dans ce cas, le vecteur $a^{p+1}|n\rangle$ est de norme nulle, et donc est le ket nul. Ainsi, l'application répétée de a conduit au vecteur nul, et il n'y a pas de possibilité de tomber sur une valeur propre négative.

À partir de maintenant, on identifiera la valeur propre et le numéro de l'état. Comme l'état de valeur propre la plus basse a la valeur propre 0, on note $|0\rangle$ cet état (nous verrons plus bas que les états sont non dégénérés). L'état $|0\rangle$ est donc tel que $a|0\rangle = 0$. Attention, il ne faut pas confondre le ket noté $|0\rangle$, qui est de norme 1 et non nul, avec le ket nul noté simplement 0.

Les états propres sont non dégénérés

On va faire un raisonnement par l'absurde. Supposons qu'une des valeurs propres n de l'opérateur N soit dégénérée. Cela veut dire qu'il y a (au moins) deux vecteurs orthogonaux $|n, 1\rangle$ et $|n, 2\rangle$ de même valeur propre n . En appliquant l'opérateur a à chacun de ces vecteurs, on obtiendra deux vecteurs propres orthogonaux dont la valeur propre est $n - 1$. En effet le produit scalaire de ces vecteurs est $\langle n, 2|a^\dagger a|n, 1\rangle = n\langle n, 2|n, 1\rangle = 0$. On peut donc recommencer l'opération, jusqu'à arriver à deux vecteurs orthogonaux $|0, 1\rangle$ et $|0, 2\rangle$. Ces deux vecteurs doivent donc être annulés tous les deux par l'application de a . Il suffit donc de démontrer que l'équation $a|\psi\rangle = 0$ n'a qu'une solution, à constante multiplicative près. On montre cela en revenant à la représentation x .

État $|0\rangle$ en représentation x

On travaille en variables réduites. En représentation X , on cherche la fonction d'onde $\psi_0(X)$. On a :

$$\langle X|a|0\rangle = X\psi_0(X) + \frac{d\psi_0}{dX} = 0$$

On résout cette équation différentielle par séparation des variables :

$$\begin{aligned}\frac{\psi_0'}{\psi_0} &= -X \\ \ln|\psi_0| &= -\frac{X^2}{2} + \text{cste} \\ \psi_0 &= Ae^{-\frac{X^2}{2}}\end{aligned}$$

où A est une constante arbitraire. Il n'y a donc qu'une seule solution. La normalisation impose que $|A|^2 = 1/\sqrt{\pi}$. On choisit (il y a toujours une phase arbitraire, que l'on choisit nulle) :

$$\psi_0(X) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-\frac{X^2}{2}} \quad (5.35)$$

Donnons aussi cet état dans les unités usuelles. Il ne faut pas oublier qu'à cause de la normalisation, la fonction d'onde a la dimension $[L]^{-1/2}$. On a donc

$$\psi_0(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{x_0}} e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}} = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} \quad (5.36)$$

À partir de cet état fondamental, on peut construire tous les états excités par application répétée de a^\dagger . Les états normalisés sont de la forme :

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle \quad (5.37)$$

On peut démontrer que les fonctions d'onde de ces états sont le produit d'un polynôme de degré n et de la fonction $\exp(-X^2/2)$.

5.3.4 Résumé des formules importantes de l'oscillateur harmonique

position réduite	$X = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$	
impulsion réduite	$P = \sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}}p$	
hamiltonien	$H = \hbar\omega\left(\frac{X^2+P^2}{2}\right)$	
opérateur destruction	$a = \left(\frac{X+iP}{\sqrt{2}}\right)$	
opérateur création	$a^\dagger = \left(\frac{X-iP}{\sqrt{2}}\right)$	
relation de commutation	$[a, a^\dagger] = 1$	(5.38)
niveaux d'énergie	$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (n \in \mathbb{N})$	
état fondamental réduit	$\langle X 0\rangle = \frac{1}{\pi^{1/4}}e^{-\frac{x^2}{2}}$	
état fondamental	$\langle x 0\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$	
états excités	$ n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n 0\rangle$	
création	$a^\dagger n\rangle = \sqrt{n+1} n+1\rangle$	
destruction	$a n\rangle = \sqrt{n} n-1\rangle$	

Pour retenir les deux dernières lignes du tableau, il suffit de remarquer que la quantité sous la racine est la plus haute des deux valeurs de n , que l'on monte ou que l'on descende.

Bibliographie

- [1] M. Le Bellac, *Physique quantique, 2e édition*, Savoirs actuels, EDP Sciences/CNRS éditions (environ 45 Euros).
- [2] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique, t. 1 et 2*, Hermann (environ 100 Euros les 2 tomes).