

# Mécanique quantique

(notes de cours)

Benoît Jubin

Second semestre 2013–2014

## Résumé

Ces notes sont un résumé du cours *Mathématique physique 3 : mécanique quantique* du Bachelor de mathématiques de l'Université de Luxembourg donné aux seconds semestres des années académiques 2012–2013 et 2013–2014.

Les deux sources principales de ce cours sont :

- David J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, second edition, Addison–Wesley, 2004.
- Jean-Louis Basdevant et Jean Dalibard, *Mécanique quantique*, Éditions de l'École polytechnique, 2002.

Le programme couvre à peu près les chapitres 1 à 5 du livre de Griffiths, et les chapitres 1 à 5 et des parties des chapitres 7, 10, 12, 13 et 16 du livre de Basdevant et Dalibard.

# Table des matières

<b>Introduction : l'expérience de la double fente</b>	<b>3</b>
0.1 L'expérience de la double fente . . . . .	3
0.2 Dualité onde-particule et relation de de Broglie . . . . .	5
<b>1 La fonction d'onde et l'équation de Schrödinger</b>	<b>7</b>
1.1 La fonction d'onde . . . . .	7
1.2 Mesure de la position d'une particule . . . . .	8
1.3 Le principe de superposition . . . . .	9
1.4 L'équation de Schrödinger dans le vide . . . . .	9
1.5 Paquets d'ondes libres . . . . .	11
1.6 Impulsion . . . . .	12
1.7 Principe d'incertitude . . . . .	13
1.8 L'équation de Schrödinger . . . . .	13
1.9 Complément : amplitude de probabilité de l'impulsion . . . . .	15
1.10 Complément : structure d'un paquet d'ondes libre . . . . .	15
1.10.1 Paquet d'ondes libre . . . . .	15
1.10.2 Paquet d'ondes gaussien . . . . .	15
<b>2 Mesure en mécanique quantique</b>	<b>18</b>
2.1 Grandeurs physiques et observables . . . . .	18
2.2 Relations de commutation . . . . .	20
2.3 Résultats possibles d'une mesure et effet d'une mesure . . . . .	21
2.4 États stationnaires . . . . .	22
<b>3 L'équation de Schrödinger indépendante du temps et applications</b>	<b>23</b>
3.1 Séparation des variables et équation de Schrödinger indépendante du temps . . . . .	23
3.2 États liés et états de diffusion . . . . .	24
3.3 Coefficients de réflexion et de transmission . . . . .	25
3.4 Propriétés de régularité . . . . .	26
3.5 Potentiels constants par morceaux . . . . .	26
3.5.1 Puits de potentiel . . . . .	27
3.5.2 Marche de potentiel . . . . .	30
3.5.3 Barrière de potentiel et effet tunnel . . . . .	31
3.6 L'oscillateur harmonique unidimensionnel . . . . .	32
3.6.1 L'oscillateur harmonique classique . . . . .	32
3.6.2 L'oscillateur harmonique quantique . . . . .	32
<b>4 L'atome d'hydrogène</b>	<b>35</b>
4.1 Équation de Schrödinger dans un potentiel central . . . . .	35
4.2 L'équation angulaire et les harmoniques sphériques . . . . .	36

4.3	L'équation radiale . . . . .	36
4.4	L'atome d'hydrogène . . . . .	37
<b>5</b>	<b>Principes de la mécanique quantique</b>	<b>39</b>
5.1	Espace des états . . . . .	39
5.2	Notation de Dirac . . . . .	40
5.3	Évolution d'un système . . . . .	40
5.4	Mesure d'une grandeur et effet d'une mesure . . . . .	42
5.5	L'espace de Hilbert d'un système quantique . . . . .	44
5.6	Relations d'incertitude . . . . .	45
5.7	Application : systèmes à deux états . . . . .	46
5.8	Représentation de Heisenberg et théorème d'Ehrenfest . . . . .	48
5.9	Symétries du hamiltonien et constantes du mouvement . . . . .	50
5.10	Retour sur l'oscillateur harmonique . . . . .	50
<b>6</b>	<b>Moment cinétique et spin</b>	<b>53</b>
6.1	L'observable moment cinétique . . . . .	53
6.2	Spin . . . . .	55
<b>7</b>	<b>Particules identiques</b>	<b>57</b>
<b>8</b>	<b>États intriqués, paradoxe EPR et théorème de Bell</b>	<b>58</b>
<b>A</b>	<b>Constantes physiques</b>	<b>59</b>
<b>B</b>	<b>Probabilités</b>	<b>61</b>
B.1	Cas discret . . . . .	61
B.2	Cas général . . . . .	62
<b>C</b>	<b>Espaces de Hilbert</b>	<b>64</b>
C.1	Formes hermitiennes et produits scalaires . . . . .	64
C.2	Projecteurs orthogonaux et bases hilbertiennes . . . . .	65
C.3	Opérateurs dans les espaces de Hilbert . . . . .	66
C.4	Opérateurs non bornés . . . . .	68
<b>D</b>	<b>Transformation de Fourier</b>	<b>69</b>
D.1	Séries de Fourier . . . . .	69
D.2	Transformation de Fourier . . . . .	70
D.3	Transformation de Fourier multidimensionnelle . . . . .	72
<b>E</b>	<b>Ondes planes</b>	<b>74</b>
E.1	Ondes monochromatiques planes . . . . .	74
E.2	Paquets d'ondes . . . . .	75

# Introduction : l'expérience de la double fente

La mécanique quantique est née au début du XX<sup>ème</sup> siècle de questionnements face à un certain nombre de phénomènes physiques inexpliqués par la théorie classique. Depuis, c'est probablement la théorie scientifique qui a été le plus testée, et vérifiée avec le plus de succès et de précision. Contrairement à la plupart des théories physiques, elle n'a pas été créée par une seule personne, mais sa naissance s'étale au contraire sur plusieurs décennies (avec une formalisation autour de 1925–1927) et fait intervenir de nombreux acteurs. Contentons-nous ici de donner certaines dates importantes :

- 1900 : Planck, rayonnement du corps noir
- 1905 : Einstein, effet photo-électrique
- 1913 : Bohr, modèle de l'atome
- 1914 : *Expérience de Franck et Hertz confirmant la quantification des niveaux d'énergie*
- 1922 : *Expérience de Stern et Gerlach montrant l'existence du spin*
- 1923 : de Broglie, dualité onde-particule
- 1924 : Pauli, principe d'exclusion
- 1925 : Heisenberg, mécanique matricielle
- 1926 : Schrödinger, mécanique ondulatoire
- 1927 : Heisenberg, principe d'incertitude
- 1927 : Born, interprétation probabiliste de la fonction d'onde
- 1927 : *Expérience de Davisson et Germer de diffraction des électrons*

## 0.1 L'expérience de la double fente

La dualité onde-particule est un concept central de la mécanique quantique, et sera notre point de départ. Initialement pressentie par Einstein pour la lumière, puis formulée en toute généralité par de Broglie, elle est vérifiée expérimentalement par Davisson et Germer (voir dates ci-dessus). Nous décrivons ici une expérience qui vint la confirmer plus tard, car plus difficile à réaliser en pratique, mais néanmoins plus facile à comprendre, pour voir comment l'observation de la nature nous mène nécessairement à une telle hypothèse.

Un émetteur (laser, canon à électrons, ...) envoie des particules (photons, électrons, ...) vers un écran percé de deux fentes parallèles, et on mesure l'intensité sur un écran placé plus loin (voir figure 1).

FIGURE 1 – Expérience de la double fente

On observe des interférences comme sur la figure 1. On a donc affaire à un phénomène ondulatoire, analogue aux interférences produites par des vagues sur un plan d'eau. Cela pouvait s'expliquer classiquement pour la lumière (avant que l'on découvre le photon), mais ne peut plus s'expliquer classiquement pour des particules de matière comme des électrons, des neutrons, des atomes, voire des molécules, pour lesquels on observe pourtant les mêmes interférences.

De plus, si ces particules sont envoyées une à une, on peut repérer le point précis de l'écran où chacune arrive, mais celui-ci varie de façon apparemment aléatoire (alors que les particules sont identiques et envoyées de la même façon sur les fentes). S'il y a une seule fente, les impacts forment un nuage de points sans structure apparente centré au niveau de la fente. S'il y a une double fente, les impacts forment un nuage de points présentant des interférences (figure 2).

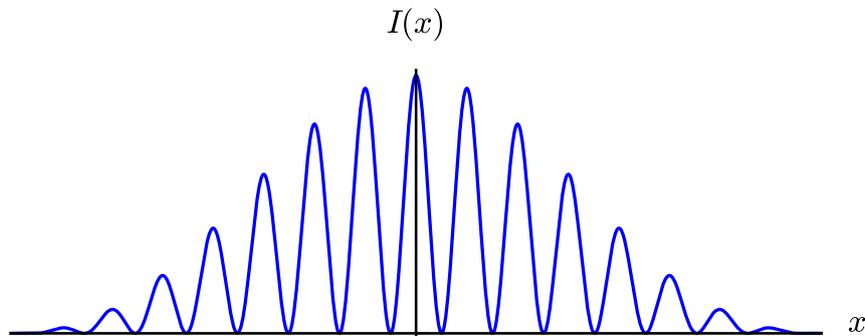


FIGURE 2 – Résultats de l'expérience de la double fente : intensité sur l'écran

Les trois premiers phénomènes (particule individuelle bien repérée, caractère aléatoire, nuage de points sans structure) peuvent s'expliquer par les probabilités classiques, mais pas le quatrième (nuage présentant des interférences). En effet, le résultat dans ce dernier cas devrait être la somme des résultats avec une fente ouverte puis avec l'autre. Or ouvrir une deuxième fente a entraîné des interférences, donc des endroits où *moins* de particules sont arrivées ! Il faut donc **renoncer à la notion classique de trajectoire** d'une particule, puisqu'on ne peut pas obtenir *moins* de particules en ouvrant une fente supplémentaire si on raisonne en termes de trajectoires.

On a donc affaire à un phénomène **ondulatoire et probabiliste**. De plus, on ne peut pas expliquer le phénomène avec des probabilités classiques mais seulement, en analogie avec l'amplitude des ondes, avec des *amplitudes de probabilité*, dont le module-carré donnera la probabilité finale.

Enfin, pour tenter de comprendre comment les interférences apparaissent, on peut décider de faire la même expérience de particules envoyées une à une sur une double fente, mais d'observer par quelle fente chaque particule passe (avec une caméra ou un détecteur par exemple). On se dit qu'en ayant cette information, on pourra considérer d'un côté toutes les particules passées par la fente A (et leurs impacts devront se répartir sans interférences), de l'autre côté toutes les particules passées par la fente B (et leurs impacts devront aussi se répartir sans interférences), et essayer de comprendre pourquoi le résultat final n'est pas la somme des deux résultats individuels, ce qui semble *a priori* impossible. On réalise l'expérience, et on constate qu'il ne se forme plus d'interférences ! En effet, il ne pouvait en être autrement puisque nous pouvions séparer les particules en fonction de la fente par laquelle elles étaient passées. Nous pensions avoir « coïncé » la nature, et nous découvrons en fait un phénomène nouveau : **une mesure perturbe le système mesuré**. L'expérience avec détecteur est une expérience fondamentalement *différente* de l'expérience de départ.

Historiquement, l'expérience a été réalisée avec des ondes lumineuses par Young en 1803 (confirmant la théorie ondulatoire de la lumière développée par Huygens en 1678 et complétée par Fresnel en 1816), puis en basse intensité (donc, avec des photons envoyés un à un) par Taylor en 1909. Elle a ensuite été réalisée avec des électrons en 1957 et 1961, des neutrons en 1985 et 1988, des atomes (néon) en 1992, des molécules simples ( $H_2$ ,  $Li_2$ ,  $Na_2$ , ...) dans les années 1990, et des fullérènes  $C_{60}$  en 1999.

En fait, la diffraction seule (sans les interférences) établit déjà le caractère ondulatoire de la matière et est plus facile à détecter expérimentalement. L'expérience de Davisson et Germer de diffraction d'électrons sur un cristal de nickel a été la première confirmation expérimentale de la dualité onde-particule, en 1927.

## 0.2 Dualité onde-particule et relation de de Broglie

On vient de voir que les particules de matière peuvent se comporter comme des ondes. La longueur d'onde de l'onde associée à une particule s'appelle la **longueur d'onde de de Broglie** de la particule.

On peut déduire la longueur d'onde de de Broglie d'une particule de la distance entre les franges d'interférence. En effet, calculons l'interfrange dans le cas classique d'une onde lumineuse monochromatique. L'onde incidente a la forme  $A_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)}$ , donc l'onde en un point  $x$  de l'écran est la somme (principe de superposition) des ondes étant passées par chacune des deux fentes :

$$A(x, t) = A_0 e^{i(kl_1 - \omega t)} + A_0 e^{i(kl_2 - \omega t)} = A_0 e^{ikl_1} (1 + e^{ik\delta}) e^{-i\omega t}$$

où  $l_1$  et  $l_2$  sont les distances entre chacune des deux fentes et le point  $x$  de l'écran, et  $\delta = l_2 - l_1$  est la différence de ces distances (« différence de chemin optique »). On appelle  $a$  l'écartement entre les deux fentes,  $D$  la distance entre les fentes et l'écran, et on suppose que  $a, x \ll D$  (voir Figure 3).

FIGURE 3 – Schéma de l'expérience de la double fente

Un calcul simple montre alors que  $\delta \simeq \frac{ax}{D}$ . L'intensité en  $x$  est donc

$$\begin{aligned} I(x) &= \left| A_0 e^{ikl_1} (1 + e^{ik\frac{ax}{D}}) \right|^2 \\ &= |A_0|^2 (1 + e^{ik\frac{ax}{D}}) (1 + e^{-ik\frac{ax}{D}}) \\ &= 2|A_0|^2 \left( 1 + \cos\left(\frac{ka}{D}x\right) \right). \end{aligned}$$

On trouve donc bien des interférences, avec un interfrange égal à  $2\pi \frac{D}{ka} = \frac{\lambda D}{a}$ , puisque longueur d'onde  $\lambda$  et nombre d'onde  $k$  sont reliés par  $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ .

L'interfrange dépend de la longueur d'onde de l'onde incidente. La mesure expérimentale de l'interfrange pour des particules d'impulsion connue donne donc la relation de de Broglie, qui relie la longueur d'onde de de Broglie d'une particule à son impulsion (ou quantité de mouvement). Elle s'écrit  $\lambda = \frac{h}{p}$ , ou de façon équivalente, puisque le nombre d'onde  $k$  vérifie  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  et que le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  est manifestement parallèle au vecteur impulsion  $\mathbf{p}$ ,

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$$

(relation de de Broglie)

où  $h$  et

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

(constante de Planck)

sont des constantes appelées respectivement **constante de Planck** et **constante de Planck réduite**<sup>1</sup>. La constante de Planck réduite vaut environ

$$\hbar \simeq 1,05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

1. On appellera parfois  $\hbar$  elle-même constante de Planck.

où  $J$  désigne le joule, unité d'énergie, valant  $1 J = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ . Elle a donc la dimension d'un moment cinétique, ou d'une action. C'est le quantum de moment cinétique (ou d'action).

La relation de de Broglie, valable pour toute particule, avait été découverte par Einstein dans le cas du photon dans son explication de l'effet photo-électrique.

**Exercice 0.1.** Calculer la longueur d'onde de De Broglie d'un proton allant à 1% de la vitesse de la lumière. Quelle doit être l'énergie cinétique d'un électron pour que sa longueur d'onde de De Broglie soit inférieure au rayon de Bohr? Quelle doit être sa vitesse?

# Chapitre 1

## La fonction d'onde et l'équation de Schrödinger

On a vu au chapitre précédent qu'en mécanique quantique, il faut renoncer à la notion de trajectoire d'une particule, ce qui en particulier pose problème quant à la notion de mesure, et on a aussi vu qu'une mesure perturbe le système mesuré. Pour construire la théorie quantique, qui remplace la mécanique classique (newtonienne), il faut donc répondre aux quatre questions suivantes :

1. Comment décrire un système ? (mécanique classique : trajectoire  $\mathbf{x}(t)$ )
2. Quelle est l'équation d'évolution ? (mécanique classique : loi de Newton  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ , ou  $\dot{\mathbf{p}} = -\nabla V$ )
3. Quelles mesures peut-on faire ? (mécanique classique : fonctions de  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{p}$ )
4. Comment une mesure modifie-t-elle le système mesuré ? (pas d'analogie classique)

Nous allons dans ce chapitre répondre à ces quatre questions, et obtenir ainsi quatre principes de la mécanique quantique (auxquels nous donnerons les numéros correspondant aux questions ci-dessus). Dans le chapitre 5, nous reviendrons sur ces questions et donnerons des principes plus généraux.

Dans la suite, nous appelons « particule » un système dont la structure interne est conservée au cours de l'évolution considérée, donc dont on peut ignorer la structure interne pour cette évolution. La notion de particule dépend donc de l'expérience considérée : par exemple, un atome peut être considéré comme une particule pour certaines expériences, comme celle de la double fente, mais non pour d'autres (désintégrations radioactives par exemple).

### 1.1 La fonction d'onde

Commençons par la question de la description d'une particule en mécanique quantique. Nous supposons que la particule évolue dans l'espace  $\mathbb{R}^d$ , où la dimension  $d$  sera le plus souvent 1 ou 3. L'expérience de la double fente nous a montré qu'un bon candidat pour cette description est, à un instant donné, une *amplitude de probabilité* complexe, c'est-à-dire un objet dont le module-carré est une probabilité (mesure positive de masse 1). Cette amplitude de probabilité est donc<sup>1</sup> une fonction  $\psi \in L^2(\mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{C})$ , appelée *fonction d'onde*, et la probabilité associée est  $|\psi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}$ .

On pose donc le principe suivant.

---

1. Pour être précis, une amplitude de probabilité devrait être la « racine carrée d'une mesure ». De tels objets peuvent être définis et s'appellent des *demi-densités*. Nous nous restreindrons ici à des mesures absolument continues (les seules qui semblent avoir un sens physique), et on peut montrer (théorème de Radon-Nikodym) que cela revient à supposer l'existence d'une fonction d'onde comme ci-dessus.

**Principe 1**

L'état d'une particule à un instant  $t$  est complètement décrit par sa **fonction d'onde**  $\psi_t \in L^2(\mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{C})$ . La probabilité de trouver la particule à l'instant  $t$  dans un volume  $d\mathbf{x}$  autour de  $\mathbf{x}$  est donnée par

$$dP(\mathbf{x}, t) = |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d\mathbf{x}.$$

Nous avons utilisé ci-dessus la notation  $\psi_t(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x}, t)$ . L'interprétation probabiliste de la fonction d'onde<sup>2</sup> peut aussi s'écrire : pour tout ensemble mesurable  $V \subseteq \mathbb{R}^d$ , la probabilité de trouver la particule à l'instant  $t$  dans  $V$  est  $P_t(V) = \int_V |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d\mathbf{x}$ . La probabilité totale étant égale à 1, on a donc

$$\int_{\mathbb{R}^d} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d\mathbf{x} = 1 \quad (1.1)$$

à tout instant  $t$ . On dit qu'une fonction d'onde est *normalisée* (à tout instant), puisque cette égalité signifie que la norme  $L^2$  de  $\psi_t$  vaut 1.

Deux fonctions de même module, c'est-à-dire qui ne diffèrent que par une phase, soit  $\psi_1(\mathbf{x}) = e^{i\alpha(\mathbf{x})}\psi_2(\mathbf{x})$  avec  $\alpha$  une fonction réelle, donnent les mêmes probabilités de présence. Nous verrons bientôt que ces fonctions ne décrivent pourtant pas le même état : on peut faire des mesures qui les différencient dès que  $\alpha$  n'est pas constante. En revanche, nous verrons aussi que si  $\alpha$  est constante, c'est-à-dire si les fonctions d'onde ne diffèrent que par une phase globale, alors elles décrivent le même état.

## 1.2 Mesure de la position d'une particule

Comme tout appareil de mesure a une précision finie, le résultat d'une mesure de position est : « à l'instant  $t$ , la particule a été détectée avec certitude dans le volume  $\delta V$  autour de  $\mathbf{x}$  et nulle part ailleurs ». Si l'on connaît l'état  $\psi_t$  de la particule à cet instant, on peut donc *prédire* que la probabilité d'obtenir cette mesure est  $\int_{\delta V} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d\mathbf{x}$ . Pour vérifier cette prédiction (ou inversement pour retrouver la fonction d'onde), il faut donc effectuer beaucoup de mesures, non sur la même particule (puisque chaque mesure va modifier son état, comme on l'a vu), mais sur un grand nombre de particules dans le même état.

La position de la particule à un instant donné est donc une *variable aléatoire*, et on peut calculer son espérance, sa variance, son écart-type (voir annexe B). De façon informelle, on dit qu'une particule est *localisée* à un instant donné si l'écart-type de sa position est petit.

**Exercice 1.1** ( $\sim$ Gr 1.4). Soit  $\psi_0$  la fonction d'onde unidimensionnelle définie par

$$\psi_0(x) = A \begin{cases} 0 & \text{si } x < a, \\ r \frac{x-a}{b-a} & \text{si } a \leq x < b, \\ r \frac{x-c}{b-c} & \text{si } b \leq x < c, \\ 0 & \text{si } c \leq x, \end{cases}$$

où  $a < b < c \in \mathbb{R}$  et  $A > 0$  et  $r \in \mathbb{C}_{\neq 0}$ . Tracer les graphes de  $\psi_0$  et  $|\psi_0|^2$  et déterminer  $A$ . Quelle est la probabilité de trouver la particule entre  $a$  et  $b$ , entre  $b$  et  $c$ ? Examiner les cas  $b \rightarrow a$ ,  $b \rightarrow c$ , et  $b = \frac{a+c}{2}$ . Dans le cas général, calculer  $\langle x \rangle$  et l'écart-type\*.

2. appelée « interprétation de Copenhague » du nom de la ville où travailla Niels Bohr, même si elle est due principalement à Max Born

**Exercice 1.2** (~Gr 1.5). Soit  $\psi$  la fonction d'onde unidimensionnelle définie par  $\psi(x, t) = Ae^{-\lambda|x|}e^{-i\omega t}$  avec  $A, \omega > 0$  et  $\lambda \in \mathbb{R}$ . Montrer que nécessairement  $\lambda > 0$  et calculer  $A$ . Calculer  $\langle x \rangle$  et  $\sigma_x$ . Tracer le graphe de  $|\psi_t|^2$  et indiquer l'intervalle  $[\langle x \rangle - \sigma_x, \langle x \rangle + \sigma_x]$ . Quelle est la probabilité de trouver la particule dans cet intervalle ?

### 1.3 Le principe de superposition

Dans l'expérience de la double fente, on a pu expliquer le phénomène d'interférences en ajoutant deux ondes. C'est une propriété fondamentale, et on pose le principe suivant.

#### Principe de superposition

Toute combinaison linéaire (normalisée) de fonctions d'onde est une fonction d'onde.

Ces combinaisons linéaires peuvent être infinies, et même non dénombrables, comme nous en verrons bientôt des exemples.

Ce principe n'est pas numéroté, et il est en fait plus fondamental que les autres. Comme nous le verrons au chapitre 5, d'autres formulations de la mécanique quantique que la mécanique ondulatoire sont possibles, et les principes 1 à 4 sont changés en conséquence, mais le principe de superposition est toujours le même.

**Exercice 1.3.** Si les  $\psi_i$  sont des fonctions d'onde pour  $i \in I \subseteq \mathbb{Z}$ , à quelle condition sur les  $\alpha_i \in \mathbb{C}$  la combinaison linéaire  $\psi = \sum_{i \in I} \alpha_i \psi_i$  est-elle une fonction d'onde ? On exprimera cette condition à l'aide du produit scalaire sur  $L^2$ . Quelle forme prend-elle si les  $\psi_i$  forment une famille orthonormale ?

### 1.4 L'équation de Schrödinger dans le vide

Puisque pour décrire l'état d'une particule, par rapport à la mécanique classique, la position  $\mathbf{x}(t_0)$  a été remplacée par la fonction d'onde  $\psi_{t_0}$ , il faut aussi trouver un équivalent quantique des lois de Newton, c'est-à-dire une équation sur  $\psi$  qui décrit son évolution.

Examinons à cette aune l'expérience de la double fente. L'onde monochromatique incidente peut s'écrire

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \psi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}.$$

Rappelons la relation de de Broglie  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ . D'autre part, dans son étude du rayonnement du corps noir, Planck a montré que l'énergie d'un photon est liée à sa fréquence par la relation

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (\text{relation de Planck})$$

où la deuxième égalité vient simplement de la relation  $\omega = 2\pi\nu$ . De Broglie a postulé que cette relation reste aussi valable pour (l'onde associée à) toute particule. En utilisant ces deux relations<sup>3</sup>, on peut écrire l'onde incidente sous la forme

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \psi_0 e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - Et)/\hbar}$$

Cherchons une équation aux dérivées partielles « naturelle » satisfaite par cette onde si et seulement si

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (\text{relation énergie-impulsion})$$

3. Ces deux relations peuvent être combinées en une seule : en définissant le quadrivecteur impulsion  $\mathbf{P} = (\frac{E}{c}, \mathbf{p})$  et le quadrivecteur d'onde  $\mathbf{K} = (\frac{\omega}{c}, \mathbf{k})$ , on a la relation de Planck-de Broglie  $\mathbf{P} = \hbar \mathbf{K}$ . Voir aussi l'annexe E.

(cas non relativiste), auquel cas l'onde s'appelle **onde de de Broglie**. On voit que pour « faire sortir du  $p^2$  » de l'onde, il faut la dériver deux fois spatialement, et pour le  $E$ , il faut la dériver une fois en temps. On a, en sous-entendant les variables<sup>4</sup>,  $\Delta\psi = \left(\frac{ip}{\hbar}\right)^2 \psi$  et  $\frac{\partial\psi}{\partial t} = -i\frac{E}{\hbar}\psi$ . L'onde de de Broglie satisfait donc l'équation d'onde

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi.} \quad (\text{équation de Schrödinger dans le vide})$$

C'est l'équation de Schrödinger dans le vide, qui décrit l'évolution de la fonction d'onde d'une particule massive non relativiste dans le vide, c'est-à-dire d'une particule (massive non relativiste) libre. C'est donc l'analogie quantique de la première loi de Newton, ou principe d'inertie, qui dit qu'une particule libre suit un mouvement rectiligne uniforme. De même que le principe d'inertie est le cas  $\mathbf{F} = \mathbf{0}$  de la deuxième loi de Newton, cette équation sera le cas  $V = 0$  de l'équation de Schrödinger.

L'équation de Schrödinger dans le vide est une équation aux dérivées partielles du premier ordre en temps, qui est *linéaire*. Ce point est essentiel, puisqu'il assure que l'ensemble de ses solutions est un espace vectoriel, donc satisfait le principe de superposition.

**Remarque : cas relativiste et équation de Klein–Gordon** Dans le cas relativiste, rappelons la relation<sup>5</sup> énergie-impulsion  $E^2 = p^2c^2 + m^2c^4$ . Suivant le même raisonnement, on calcule  $\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = -\frac{E^2}{\hbar^2}\psi$  et on voit que l'onde vérifie l'équation

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} - \Delta\psi + \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\psi = 0. \quad (\text{équation de Klein–Gordon})$$

C'est l'équation de Klein–Gordon, version relativiste de l'équation de Schrödinger dans le vide (et qui n'est pas à retenir).

**Conservation de la norme** L'équation de Schrödinger dans le vide est une équation d'évolution, et on peut considérer le problème de Cauchy donné par la condition initiale  $\psi(\mathbf{x}, t_0) = \psi_0(\mathbf{x})$  pour une fonction  $\psi_0$  donnée satisfaisant  $\int_{\mathbb{R}^d} |\psi_0(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} = 1$ . Nous allons montrer que toute solution  $\psi$  de ce problème satisfait la condition de normalisation à tout instant, donc est une fonction d'onde.

En effet, l'expression  $\int_{\mathbb{R}^d} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d\mathbf{x}$  est une fonction de  $t$  qui vaut 1 pour  $t = t_0$ . Il suffit donc de montrer qu'elle est constante, donc il suffit de montrer qu'elle est dérivable de dérivée nulle. « Prouvons » cela à la physicienne et en dimension spatiale  $d = 1$  (le cas général n'est guère plus compliqué). Nous omettons les bornes d'intégration, comme nous le ferons souvent lorsqu'elles sont évidentes (ici,  $\pm\infty$ ).

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int |\psi(x, t)|^2 dx &= \int \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) dx = \int \left( \psi^* \frac{\partial\psi}{\partial t} + \frac{\partial\psi^*}{\partial t} \psi \right) dx \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int \left( \psi^* \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2\psi^*}{\partial x^2} \psi \right) dx \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int \frac{\partial}{\partial x} \left( \psi^* \frac{\partial\psi}{\partial x} - \frac{\partial\psi^*}{\partial x} \psi \right) dx \\ &= -\frac{\hbar}{m} \left[ \mathfrak{S} \left( \psi^* \frac{\partial\psi}{\partial x} \right) \right]_{-\infty}^{+\infty} \end{aligned}$$

où pour passer à la deuxième ligne on a utilisé l'équation de Schrödinger et sa conjuguée (le ' $-$ ' apparaît parce que  $i^* = -i$ ). Le terme de la dernière ligne est nul parce que pour tout état réalisable physiquement,  $\psi$  et sa dérivée spatiale première tendent vers 0 à l'infini spatial.

4. On convient que sauf mention du contraire, le vecteur nabla, et donc le laplacien, agissent uniquement sur les dimensions spatiales.

5. Démonstration : en notant  $\gamma = (1 - \frac{v^2}{c^2})^{-\frac{1}{2}}$ , on a  $E = (\gamma m)c^2$  et  $p = (\gamma m)v$ , donc  $E^2 - p^2c^2 = \gamma^2 m^2 c^2 (c^2 - v^2) = m^2 c^4$ .

Pour rendre l'argument rigoureux, il faut justifier l'interversion «  $\frac{d}{dt} \int = \int \frac{\partial}{\partial t}$  » et l'existence de ces expressions. On peut utiliser le théorème de dérivabilité des intégrales dépendant d'un paramètre. Outre les hypothèses naturelles permettant de définir les termes entrant en jeu, l'hypothèse principale est une hypothèse de domination uniforme (puisque la preuve de ce théorème repose sur le théorème de convergence dominée de Lebesgue).<sup>6</sup> Une telle hypothèse de domination est toujours vérifiée en pratique, par exemple si chaque  $\psi_t$  est à support inclus dans un compact indépendant de  $t$ . Dans la suite, nous supposons toujours implicitement qu'une fonction d'onde et les dérivées spatiales dont nous aurons besoin décroissent à l'infini suffisamment rapidement. Autrement dit, nous ne nous soucierons plus de problèmes de convergence à l'infini. Nous avons aussi implicitement supposé que chaque  $\psi_t$  est suffisamment régulière, ici de classe  $C^2$ .<sup>7</sup>

L'équation de Schrödinger dans le vide, dont la justification essentielle n'est pas dans le calcul ci-dessus mais dans la véracité des prédictions, permet d'expliquer rigoureusement (mais par un calcul difficile) l'expérience de la double fente. Il faut pour cela la résoudre en choisissant soigneusement les conditions aux limites que l'onde doit satisfaire.

**Exercice 1.4** (Courant de probabilité,  $\sim$ Gr 1.14). Etant donnée une fonction d'onde  $\psi$ , on définit la densité de courant de probabilité associée  $\mathbf{J}_\psi = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = \frac{1}{m} \Re (\psi^* \frac{\hbar}{i} \nabla \psi) : \mathbb{R}^d \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^d$ . Quelle est la dimension (l'unité) de  $\mathbf{J}_\psi$  en fonction de  $d$ ? Montrer que  $\frac{\partial}{\partial t} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 + \nabla \cdot \mathbf{J}_\psi(\mathbf{x}, t) = 0$ . Cette équation vous rappelle-t-elle une équation vue en mécanique des fluides? Montrer que pour tout volume régulier  $V \subseteq \mathbb{R}^d$ , on a  $\frac{d}{dt} \int_V |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d\mathbf{x} + \int_S \mathbf{J}_\psi(\mathbf{x}, t) \cdot d\mathbf{S} = 0$  où  $S = \partial V$  et  $d\mathbf{S} = \mathbf{n} dS$  où  $\mathbf{n}$  est le vecteur normal sortant. Interpréter cette équation. Quel est le courant de probabilité d'une onde de de Broglie?

## 1.5 Paquets d'ondes libres

Nous avons vu que les ondes de de Broglie sont solutions de l'équation de Schrödinger dans le vide. Par linéarité, toute superposition de telles ondes est aussi solution. Une telle fonction s'écrit

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{d}{2}}} \int_{\mathbb{R}^d} \varphi(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{x} - Et)/\hbar} d\mathbf{p} \tag{paquet d'ondes}$$

avec  $E = \frac{p^2}{2m}$ . C'est donc un paquet d'ondes avec une relation de dispersion quadratique (voir l'annexe E). En particulier, la fonction  $\varphi(\cdot) e^{-iE(\cdot)t/\hbar}$  est la transformée de Fourier (spatiale,  $d$ -dimensionnelle) de la fonction d'onde  $\psi_t$ . L'égalité de Parseval montre que  $\|\psi_t\| = \|\varphi\|$ . On peut donc former des fonctions

6. Pour justifier la dérivation sous l'intégrale, on utilise la conséquence suivante du théorème de convergence dominée de Lebesgue.

**Théorème.** Soit  $X$  un espace mesuré  $\sigma$ -fini et  $I$  un intervalle ouvert de  $\mathbb{R}$  et soit  $\rho : X \times I \rightarrow \mathbb{C}$  telle que  $\rho_t \in L^1(X)$  pour tout  $t \in I$ . Alors on définit la fonction  $F : I \rightarrow \mathbb{C}$  par  $F(t) = \int_X \rho(x, t) dx$ . S'il existe  $h \in L^1(X \rightarrow [0, +\infty])$  et  $N \subseteq X$  négligeable tels que tout  $t \in I$  et tout  $x \in X \setminus N$ , la fonction  $\rho_x$  est dérivable en  $t$  et  $|\frac{\partial \rho}{\partial t}(x, t)| \leq h(x)$  (hypothèse de domination), alors  $F$  est dérivable sur  $I$  et  $F'(t) = \int_X \frac{\partial \rho}{\partial t}(x, t) dx$ .

On veut appliquer ce théorème avec  $\rho = \psi^* \psi$ . Puisque  $\psi_t \in L^2$ , on a  $\rho_t \in L^1$ . Il faut aussi supposer que  $\psi$  est dérivable en  $t$ . Supposons que l'on a trouvé une fonction  $h \in L^1$  comme dans le théorème (remarque : il suffit de trouver une telle fonction pour tout compact  $K \subseteq I$ ). Cela implique en particulier que pour tout  $t$ , on a  $\Im (\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}) \in L^1$ . Le produit de deux fonctions  $L^2$  étant  $L^1$ , on demande souvent que  $\psi_t$  soit dans l'espace de Sobolev  $H^2$ . (Noter cependant qu'une borne indépendante de  $t$  sur la norme  $H^2$  des  $\psi_t$  n'implique pas nécessairement la domination.)

Généralement, on ne procède pas comme cela : les théorèmes qui donnent les hypothèses de domination nécessaires donnent directement la conservation de la norme, donc le calcul présenté ici a surtout une valeur pédagogique.

7. La condition  $C^2$  ne sera pas toujours vérifiée dans la suite (ni même  $C^1$ ). Cependant, les exemples rencontrés seront  $C^2$  par morceaux, continus, avec un courant de probabilité (voir l'exercice 1.4) continu et tendant vers 0 en  $\pm\infty$ , ce qui justifie le calcul ci-dessus.

d'onde (normalisées) en prenant des fonctions  $\varphi$  telles que  $\|\varphi\| = 1$  (alors que les ondes de de Broglie ne sont pas des fonctions d'onde admissibles puisqu'elles ne sont pas dans  $L^2$ ).

On voit sur l'expression ci-dessus que  $\varphi(\mathbf{p})$  représente la contribution de l'onde de de Broglie d'impulsion  $\mathbf{p}$  dans le paquet d'ondes  $\psi_t$ . Par conséquent, une fonction  $\varphi$  très localisée autour de  $\mathbf{p}_0$  est une bonne approximation de l'onde de de Broglie d'impulsion  $\mathbf{p}_0$ . A l'autre extrême, on peut construire des fonctions  $\varphi$  telles que  $\psi_t$  est très localisée autour d'un point  $\mathbf{x}_0$  donné. On peut prendre par exemple pour  $\varphi$  des gaussiennes centrées en  $\mathbf{p}_0$  et d'écart-type très petit dans le premier cas et très grand dans le second.<sup>8</sup>

La vitesse de groupe de ce paquet d'ondes est  $\mathbf{v}_g = \nabla_{\mathbf{p}} E = \frac{\mathbf{p}}{m}$ . Donc si  $\varphi$  est localisée autour de  $\mathbf{p}_0$ , alors le paquet d'ondes se déplace à la vitesse  $\mathbf{v}_0 = \frac{\mathbf{p}_0}{m}$ . On retrouve ainsi l'expression classique de la vitesse.<sup>9</sup>

## 1.6 Impulsion

Puisque la fonction d'onde  $\psi_t$  décrit complètement l'état de la particule à l'instant  $t$ , il devrait être possible d'en extraire l'impulsion. Les résultats de la section précédente montrent que cette impulsion est donnée par la fonction  $\varphi$ , qui est (à un facteur de phase près) la transformée de Fourier de  $\psi_t$ . On devine (et on peut démontrer) que

*la probabilité qu'une particule dans l'état  $\psi_t$  à l'instant  $t$  ait une impulsion dans le « volume »  $d\mathbf{p}$  autour de  $\mathbf{p}$  est donnée par*

$$dP(\mathbf{p}, t) = \left| \widehat{\psi}_t(\mathbf{p}) \right|^2 d\mathbf{p}.$$

Dans le cas classique, on a la relation bien connue  $\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{x}}$ . Voyons ce qu'elle devient en mécanique quantique. Calculons d'abord la dérivée de la position moyenne (pour la coordonnée  $\mathbf{x}_1 = x$ ) :

$$\begin{aligned} \frac{d\langle x \rangle}{dt} &= \frac{d}{dt} \int x |\psi(x, t)|^2 dx = \int x \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right) dx \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int x \left( \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \psi \right) dx \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int x \frac{\partial}{\partial x} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right) dx \\ &= \frac{\hbar}{2im} \int \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right) dx \\ &= \frac{\hbar}{2im} \left( \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx - [\psi^* \psi]_{-\infty}^{+\infty} + \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx \right) \end{aligned}$$

où nous avons réalisé deux intégrations par parties, pour obtenir les quatrième et cinquième lignes. Pour les deux, le terme entre crochet (non écrit pour la première) tend vers 0 comme toujours. En regroupant les trois coordonnées, on obtient

$$m \frac{d\langle \mathbf{x} \rangle}{dt} = \int \psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \nabla \right) \psi d\mathbf{x}.$$

8. La position moyenne sera alors 0, mais il suffit de multiplier  $\varphi$  par le facteur  $e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}_0}$  pour que cela donne une fonction d'onde localisée autour de  $\mathbf{x}_0$ .

9. Dans le cas relativiste, la relation de dispersion du paquet d'ondes s'écrit  $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$ , donc  $\mathbf{v}_g = \frac{\mathbf{p}c^2}{E} = \frac{\gamma m \mathbf{v} c^2}{\gamma m c^2} = \mathbf{v}$ .

Calculons maintenant  $\langle \mathbf{p} \rangle = \int \mathbf{p} \left| \widehat{\psi}_t(\mathbf{p}) \right|^2 d\mathbf{p}$ . On remarque la similarité de l'expression de droite avec les expressions qui interviennent dans l'égalité de Parseval

$$\int f_1(x)^* f_2(x) dx = \int \widehat{f}_1(p)^* \widehat{f}_2(p) dp \quad (\text{égalité de Parseval})$$

et on utilise le fait que la transformation de Fourier échange dérivation et multiplication par la variable. Plus précisément, si  $f_2 = \frac{\partial}{\partial x} f_1$ , alors  $\widehat{f}_2(p) = \frac{ip}{\hbar} \widehat{f}_1(p)$ . Si on pose  $f_2 = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} f_1$  avec  $f_1 = \psi_t$ , alors l'égalité de Parseval s'écrit

$$\int \psi_t^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi_t dx = \int \widehat{\psi}_t^* p \widehat{\psi}_t dp$$

et en regroupant les trois composantes, on obtient

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int \psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \nabla \right) \psi d\mathbf{x} = m \frac{d\langle \mathbf{x} \rangle}{dt}$$

ce qui est l'analogie quantique de la relation classique  $\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{x}}$ . Donc dans ce cas, les valeurs moyennes se comportent de façon classique. Nous prouverons au chapitre 5 ce résultat (théorème d'Ehrenfest) dans le cas général.

## 1.7 Principe d'incertitude

Que la loi de probabilité de l'impulsion soit donnée par la transformée de Fourier de la fonction d'onde (qui donne la loi de probabilité de la position) a une conséquence très importante : le principe d'incertitude. Il est rappelé dans l'annexe D que pour toute fonction  $f$  telle que  $(1 + |x|)f \in L^2(\mathbb{R})$ , on a  $\sigma_f \sigma_{\widehat{f}} \geq \frac{\hbar}{2} \|f\|^2$ . Si on prend pour  $f$  la fonction d'onde  $\psi_t$ , alors ce qui est appelé  $\sigma_f$  dans l'annexe est ici  $\sigma_x$ , et puisque  $\widehat{f} = \widehat{\psi}_t$ , de même  $\sigma_{\widehat{f}}$  est ici  $\sigma_p$ . On a donc, pour tout état  $\psi_t$ , la relation d'incertitude

$$\boxed{\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}} \quad (\text{principe d'incertitude})$$

dans chacune des trois coordonnées. Cela implique qu'une particule ne peut pas être à la fois localisée en position *et* en impulsion.<sup>10</sup>

On entend souvent que ce principe dit qu'on ne peut pas connaître avec précision à la fois la position et l'impulsion d'une particule. Cette interprétation est incorrecte. En effet, on ne peut déjà pas connaître la position seule, puisqu'on ne peut que donner des probabilités. Le principe d'incertitude dit que si on a  $2N$  particules dans un état donné, et si on fait  $N$  mesures de position, donnant un écart-type  $\sigma_x$ , et  $N$  mesures d'impulsion, donnant un écart-type  $\sigma_p$ , alors  $\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$ .

Cela implique aussi qu'une particule libre ne peut être localisée en position à deux instants suffisamment éloignés : si elle est localisée en position au premier instant, alors elle est délocalisée en impulsion, donc elle sera délocalisée en position au second instant.

## 1.8 L'équation de Schrödinger

Venons-en maintenant à l'équation d'évolution dans le cas général. Nous voulons trouver un analogue quantique de la deuxième loi de Newton  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ . Puisqu'en mécanique quantique une particule n'est pas décrite par sa position, la notion de force s'appliquant en un point est difficilement généralisable à ce cadre. C'est donc la notion de *potentiel* que nous allons utiliser. Rappelons qu'en mécanique classique,

10. Évidemment, il est tout-à-fait possible d'être délocalisé en position *et* en impulsion !

un potentiel est un champ scalaire  $V$  qui donne un champ de forces  $\mathbf{F}$  par la relation  $\mathbf{F} = -\nabla V$ . Un potentiel a donc la dimension d'une énergie. Il donne l'énergie potentielle de la particule. La loi de Newton s'écrit alors  $\dot{\mathbf{p}} = -\nabla V$ .

L'équation générale d'évolution est donnée par l'équation de Schrödinger. Celle-ci fait intervenir un potentiel  $V(\mathbf{x}, t)$  à valeurs réelles.

### Principe 2

La fonction d'onde  $\psi$  décrivant l'état d'une particule de masse  $m$  dans un potentiel  $V(\mathbf{x}, t)$  vérifie l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V \psi.$$

L'équation de Schrödinger est une équation aux dérivées partielles du premier ordre en temps, qui est linéaire. Le potentiel  $V$  peut dépendre de la position et du temps, mais pas de l'impulsion de la particule.<sup>11</sup>

**Conservation de la norme** Comme dans le cas sans potentiel, une solution de l'équation de Schrödinger avec condition initiale  $\psi_0 \in L^2$  a une norme  $L^2$  constante.

**Exercice 1.5** (~Gr 1.15). Démontrer la conservation de la norme. Où avez-vous utilisé le fait que  $V$  est réel? Pour un potentiel complexe, comment évolue la probabilité totale? \*Quel genre de système un potentiel complexe pourrait-il servir à modéliser?\*

**Exercice 1.6** (~Gr 1.16). Montrer que si  $\psi_1$  et  $\psi_2$  sont deux solutions  $L^2$  de l'équation de Schrödinger, alors leur produit scalaire est constant.

**Impulsion et principe d'incertitude en présence d'un potentiel** Ce qu'on a écrit plus haut sur l'impulsion et le principe d'incertitude, y compris le calcul de  $\langle \mathbf{p} \rangle$ , ne reposait pas sur l'absence de potentiel,<sup>12</sup> donc cela reste valable en présence d'un potentiel. Le seul calcul où on a utilisé l'équation de Schrödinger dans le vide est celui de  $m \frac{d\langle \mathbf{x} \rangle}{dt}$ . On peut faire le même calcul en présence d'un potentiel et vérifier que le résultat demeure.

**Exercice 1.7.** Faire ce calcul.

**Exercice 1.8** (~Gr 1.9 et 1.17). Pour les quatre fonctions d'onde suivantes, calculer le coefficient  $A > 0$ , les valeurs  $\langle x \rangle$ ,  $\sigma_x$ ,  $\langle p \rangle$ ,  $\sigma_p$  et vérifier le principe d'incertitude : \*les fonctions d'onde des exercices 1.1 et 1.2,\* la fonction d'onde définie à  $t = 0$  par  $\psi_0(x) = A(a^2 - x^2)_+$  où  $a \in \mathbb{R}_{\neq 0}$  et  $y_+ = y$  si  $y \geq 0$  et 0 si  $y < 0$ , et la fonction d'onde d'une particule de masse  $m$  définie par  $\psi(x, t) = A e^{-\frac{\omega}{2}(mx^2/\hbar + it)}$ . Pour quel potentiel cette dernière fonction d'onde est-elle solution de l'équation de Schrödinger?

**Exercice 1.9** (Un cas particulier du théorème d'Ehrenfest, ~Gr 1.7). Montrer que  $\frac{d\langle \mathbf{p} \rangle}{dt} = -\langle \nabla V \rangle$ , donc que la valeur moyenne de  $\mathbf{p}$  se comporte de façon classique.

11. Certains potentiels, comme le potentiel magnétique, dépendent aussi de l'impulsion de la particule. Dans ce cas, il faut utiliser une généralisation de l'équation de Schrödinger, l'équation de Pauli. On peut deviner que cette équation a nécessairement des termes en  $\nabla \psi$  pour tenir compte de l'impulsion.

12. Même si on a deviné que l'amplitude de probabilité de l'impulsion est donnée par la transformée de Fourier de la fonction d'onde sur l'exemple des paquets d'ondes libres, on peut prouver ce fait en toute généralité.

**Exercice 1.10.** Montrer que si  $\psi$  est une solution de l'équation de Schrödinger et que le potentiel est une fonction paire du temps, alors la fonction  $\psi_2$  définie par  $\psi_2(\mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{x}, -t)^*$  est aussi solution de l'équation de Schrödinger pour ce potentiel.

Si  $\psi$  est une solution de l'équation de Schrödinger, pour quel potentiel la fonction  $\psi_2$  définie par  $\psi_2(x, t) = \psi(-x, t)$  est-elle solution? Même question avec les changements  $\mathbf{x} \mapsto -\mathbf{x}$  et  $\mathbf{x} = (x, y, z) \mapsto (-x, y, z)$ . Pourquoi les réponses sont-elles faciles? Cette méthode marche-t-elle dans les cas suivants :  $\mathbf{x} \mapsto \mathbf{x} - \mathbf{x}_0$ ,  $\mathbf{x} \mapsto 2\mathbf{x}$ ,  $(x, y) \mapsto (y, x)$ ? \*Difficile : montrer qu'elle marche pour toute rotation.\*

**Exercice 1.11** (~Gr 1.8). En mécanique classique, ajouter une constante spatiale au potentiel ne change pas la dynamique, puisque  $\nabla V_0 = \mathbf{0}$  si  $V_0$  ne dépend que de  $t$ . Si  $\psi$  est solution de l'équation de Schrödinger pour le potentiel  $V(\mathbf{x}, t)$ , chercher une solution  $\psi_2$  pour le potentiel  $V(\mathbf{x}, t) + V_0(t)$  de la forme  $\psi_2(\mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{x}, t)e^{-i\alpha(t)}$ . Que cela donne-t-il si  $V_0$  est aussi constante dans le temps? Ajouter un potentiel constant dans l'espace change-t-il quelque chose à  $\mathbf{x}$ ? à  $\mathbf{p}$ ?

## 1.9 Complément : amplitude de probabilité de l'impulsion

Dans ce complément, nous prouvons la relation  $dP(\mathbf{p}, t) = |\widehat{\psi}_t(\mathbf{p})|^2 d\mathbf{p}$  que nous avons admise plus haut, c'est-à-dire que la densité de probabilité de l'impulsion est donnée par la transformée de Fourier de la fonction d'onde.

## 1.10 Complément : structure d'un paquet d'ondes libre

Dans ce complément, nous décrivons la position moyenne, la vitesse moyenne, l'écart-type en position et l'écart-type en impulsion d'un paquet d'ondes libre, et nous résolvons explicitement le cas d'un paquet d'ondes gaussien.

La convention de diviser par  $\hbar^{d/2}$  dans la transformation de Fourier entraîne  $\hat{f}(p) = \frac{1}{\sqrt{\hbar}}(\mathcal{F}f)(\frac{p}{\hbar})$  où le membre de droite est la transformée de Fourier usuelle (décrite dans l'appendice D). Pour obtenir  $\mathcal{F}$  à partir de notre transformation de Fourier, il suffit de prendre  $\hbar = 1$ .

### 1.10.1 Paquet d'ondes libre

### 1.10.2 Paquet d'ondes gaussien

On veut calculer l'évolution du paquet d'ondes gaussien centré à  $t = 0$  en  $x_0$ , d'écart-type en position  $\sigma_0$  et d'impulsion moyenne  $p_0$ . On a donc

$$|\psi_0(x)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_0} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_0}{\sigma_0}\right)^2}.$$

On veut une impulsion moyenne  $p_0$ , et on se souvient que la transformée de Fourier de  $x \mapsto e^{i\lambda x/\hbar} f(x)$  est  $p \mapsto \hat{f}(p - \lambda)$ . La condition initiale est donc

$$\psi_0(x) = \sqrt{\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_0}} e^{-\frac{1}{4}\left(\frac{x-x_0}{\sigma_0}\right)^2 + ip_0x/\hbar}.$$

Calculons  $\phi_0 = \widehat{\psi_0}$ . La transformée de Fourier de  $x \mapsto f(\lambda x)$  est  $p \mapsto \frac{1}{\lambda}\hat{f}(\frac{p}{\lambda})$  et celle de  $x \mapsto e^{-x^2/2}$  est  $p \mapsto \frac{1}{\sqrt{\hbar}}e^{-p^2/(2\hbar^2)}$  (puisque  $\mathcal{F}(x \mapsto e^{-x^2/2}) = (p \mapsto e^{-\omega^2/2})$ ). Finalement,  $\psi_0 = \theta_{p_0} \circ \tau_{x_0}(\psi_{0,x_0=0,p_0=0})$  donc  $\phi_0 = \tau_{-p_0} \circ \theta_{-x_0}(\phi_{0,x_0=0,p_0=0})$ . On a donc

$$\phi_0(p) = \sqrt{\frac{2\sigma_0}{\sqrt{2\pi}\hbar}} e^{-\frac{1}{4}\left((p-p_0)\frac{2\sigma_0}{\hbar}\right)^2 - ix_0(p-p_0)/\hbar}$$

d'où la densité de probabilité d'impulsion

$$|\phi_0(p)|^2 = \frac{2\sigma_0}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{p-p_0}{\hbar}\right)^2}$$

comme attendu (c'est une gaussienne, et la relation d'incertitude est une égalité). Calculons d'abord l'évolution de  $\phi_0$ . On a  $i\hbar\frac{\partial\phi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{p}{i\hbar}\right)^2\phi = \frac{p^2}{2m}\phi$ , donc  $\phi(p, t) = e^{-i\frac{p^2}{2m\hbar}t}\phi_0(p)$ , soit

$$\phi(p, t) = \sqrt{\frac{2\sigma_0}{\sqrt{2\pi\hbar}}} e^{-\frac{1}{4}\left(\frac{p-p_0}{\hbar}\right)^2 - ix_0(p-p_0)/\hbar} e^{-i\frac{p^2}{2m\hbar}t}$$

et par conséquent  $|\phi(p, t)|^2 = |\phi_0(p)|^2$ . Nous pouvons maintenant calculer  $\psi(x, t)$  de deux façons : soit en utilisant  $\phi_t = \hat{\psi}_t$ , soit par principe de superposition, et ces deux méthodes conduisent évidemment à la même expression

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \sqrt{\frac{2\sigma_0}{\sqrt{2\pi\hbar}}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{p-p_0}{\hbar}\right)^2 - ix_0(p-p_0)/\hbar} e^{i\left(px - \frac{p^2}{2m}t\right)/\hbar} dp.$$

On peut démontrer la relation  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Ax^2+Bx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{A}} e^{B^2/(4A)}$  pour  $A > 0$  et  $B$  réel en faisant le changement de variable  $y = x - \frac{B}{2A}$ , relation qui reste vraie par prolongement analytique si  $\Re(A) > 0$  et  $B \in \mathbb{C}$ , en prenant la racine carrée de valeur réelle positive. Le polynôme en  $p$  dans l'exponentielle ci-dessus est égal à

$$-\left(\sigma_0^2 + i\frac{\hbar t}{2m}\right)\left(\frac{p}{\hbar}\right)^2 + i\left((x-x_0) - i2p_0\sigma_0^2/\hbar\right)\frac{p}{\hbar} - \left(\frac{p_0\sigma_0}{\hbar}\right)^2 + i\frac{p_0x_0}{\hbar}.$$

Par conséquent on définit

$$\varsigma(t) = \sqrt{\sigma_0^2 + i\frac{\hbar t}{2m}}$$

(la racine carrée de partie réelle positive) de sorte que

$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{\sigma_0}{\sqrt{2\pi}\varsigma(t)^2}} e^{-\frac{1}{4}\left(\frac{(x-x_0) - i2p_0\sigma_0^2/\hbar}{\varsigma(t)}\right)^2 - \left(\frac{p_0\sigma_0}{\hbar}\right)^2 + i\frac{p_0x_0}{\hbar}}.$$

L'exposant<sup>13</sup> est égal à

$$-\frac{1}{4}\left(\frac{x-x_0-v_0t}{\sigma(t)}\right)^2 + i\varphi$$

où  $p_0 = mv_0$  et

$$\sigma(t) = \frac{\varsigma(t)^*\varsigma(t)}{\sigma_0} = \sqrt{\sigma_0^2 + \left(\frac{\hbar t}{2m\sigma_0}\right)^2}$$

donc  $|\varsigma(t)|^2 = \sigma_0\sigma(t)$ . Finalement, on obtient

$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(t)}} \sqrt{\frac{\varsigma(t)^*}{\varsigma(t)}} e^{-\frac{1}{4}\left(\frac{x-x_0-v_0t}{\sigma(t)}\right)^2} e^{i\varphi}$$

et pour le module-carré,

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(t)} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_0-v_0t}{\sigma(t)}\right)^2}$$

13. Pour calculer le module de  $\psi$ , il suffit de calculer la partie réelle de l'exposant.

qui est à tout instant  $t$  une gaussienne centrée en  $x_0 + v_0 t$  d'écart-type  $\sigma(t)$ .

Calcul de  $\varphi$  (qui dépend de  $x$ ).

Remarque : pour simplifier légèrement les calculs, on aurait pu omettre les constantes  $\hbar$  et  $m$  et les remettre dans le résultat final par analyse dimensionnelle. On aurait aussi pu supposer  $x_0 = 0$  et  $p_0 = 0$  par changement de repère galiléen. Les remettre dans le résultat final aurait été un peu plus délicat pour les phases.

## Chapitre 2

# Mesure en mécanique quantique

Dans ce chapitre, nous répondons aux questions 3 et 4 du chapitre précédent, qui sont :

3. Quelles mesures peut-on faire ? (et quels résultats obtient-on ?)
4. Comment une mesure modifie-t-elle le système mesuré ?

Nous répondons partiellement à ces questions dans le cas de la mécanique ondulatoire. Des réponses complètes et plus générales seront données au chapitre 5.

### 2.1 Grandeurs physiques et observables

Nous avons déjà vu deux types de mesures : mesure de position et mesure d'impulsion, et pour les espérances, nous avons trouvé :

$$\langle \mathbf{x} \rangle = \int \psi^* \mathbf{x} \psi d\mathbf{x} \quad \text{et}$$
$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int \psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \nabla \right) \psi d\mathbf{x}.$$

On devrait écrire les dépendances en  $\psi$  et en  $t$  de ces espérances, mais nous les laissons implicites pour alléger les notations. Généralisant ces exemples, nous posons le principe suivant.

#### Principe 3

À toute grandeur physique  $A$  on peut associer un opérateur hermitien  $\hat{A}$  sur  $L^2$  appelé **observable**. L'espérance de la mesure de  $A$  sur un système dans l'état  $\psi$  est donnée par

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\mathbf{x}.$$

Ce principe est valable pour des grandeurs scalaires ou vectorielles, mais toujours réelles. Le fait qu'une observable soit un opérateur hermitien garantit d'ailleurs que l'expression ci-dessus est réelle. Les deux exemples de base montrent que l'observable  $\hat{x}$  (resp.  $\hat{\mathbf{x}}$ ) est la multiplication par  $x$  (resp.  $\mathbf{x}$ ), et que  $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \partial_x$  et  $\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla$ .

Le principe 3 laisse en suspend la question de savoir comment trouver l'observable associée à une grandeur physique. C'est une question difficile en général, et on peut prouver qu'il n'existe pas de méthode générale. Nous reviendrons sur cette question au chapitre 5.

Cette correspondance entre grandeurs et opérateurs doit être linéaire, ce qui donne par exemple  $\hat{\mathbf{v}} = \widehat{\left( \frac{\mathbf{p}}{m} \right)} = \frac{1}{m} \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{im} \nabla$  pour l'observable vitesse. Si une grandeur est un polynôme en  $\mathbf{x}$  seul ou en  $\mathbf{p}$

seul, alors l'observable associée est ce polynôme de  $\hat{\mathbf{x}}$  ou de  $\hat{\mathbf{p}}$ . Plus généralement, pour tout polynôme  $f$  et toute grandeur  $A$ , on a

$$\widehat{f(A)} = f(\hat{A}),$$

relation qui reste vraie pour toute fonction continue mais qui est plus délicate à interpréter dans ce cas. Ceci permet d'utiliser le principe 3 pour calculer non seulement la moyenne, mais aussi la variance et l'écart-type d'une mesure.

Grâce à la méthode ci-dessus, nous pouvons calculer les observables associées à l'énergie potentielle, à l'énergie cinétique, puis par linéarité à l'énergie totale, données dans la table ci-dessous. Enfin, cette méthode « naïve » reste valable pour le moment cinétique  $\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}$ .

grandeur physique	observable
position $x, \mathbf{x}$	multiplication par $x, \mathbf{x}$
impulsion $p_x, \mathbf{p}$	$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \partial_x, \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla$
énergie cinétique $E_c = \frac{p^2}{2m}$	$\hat{E}_c = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$
énergie potentielle $V(\mathbf{x}, t)$	multiplication par $V(\mathbf{x}, t)$
énergie totale $E = E_c + V$	hamiltonien $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V$
moment cinétique $\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}$	$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{x}} \times \hat{\mathbf{p}}$

TABLE 2.1 – Quelques grandeurs physiques et leurs observables

L'opérateur correspondant à l'énergie totale  $E = E_c + V$  s'appelle le **hamiltonien** et se note généralement  $\hat{H}$  au lieu de  $\hat{E}$ . Puisque  $E_c = \frac{p^2}{2m}$ , on a  $\hat{E}_c = \frac{1}{2m} (\frac{\hbar}{i} \nabla)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$ , donc

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

On voit que c'est le membre de droite de l'équation de Schrödinger, qui s'écrit donc

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi. \tag{équation de Schrödinger}$$

Cette « coïncidence » s'explique en fait bien dans le cadre de la mécanique hamiltonienne, mais cela dépasse le cadre de ce cours.

**Exercice 2.1.** Montrer que les opérateurs de la table 2.1 sont hermitiens. On ne se souciera pas des problèmes de régularité et de convergence et on se restreindra au cas unidimensionnel (donc on n'examinera pas l'opérateur moment cinétique). Quelle propriété du potentiel doit-on utiliser ?

**Exercice 2.2** (~Ba 3.3). Montrer que pour une fonction d'onde réelle,  $\langle \mathbf{p} \rangle = \mathbf{0}$ .

**Exercice 2.3.** Montrer que les opérateurs  $i \frac{d}{d\theta}$  et  $\frac{d^2}{d\theta^2}$  sont hermitiens sur  $L^2(\mathbb{S}^1 \rightarrow \mathbb{C})$ . Déterminer leurs éléments propres.

**Exercice 2.4.** Vérifier que la densité de courant de probabilité  $\mathbf{J}_\psi$  définie à l'exercice 1.4 s'écrit  $\mathbf{J}_\psi = \Re \left( \psi^* \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \psi \right)$ .

## 2.2 Relations de commutation

Les grandeurs physiques étant des fonctions scalaires, elles commutent. Par exemple, la vitesse d'une particule fois sa position est évidemment égale à sa position fois sa vitesse. Ce n'est pas le cas des opérateurs, et c'est là une différence fondamentale entre la mécanique classique et la mécanique quantique.

D'une façon générale, si  $A, B \in \mathcal{L}(W)$  sont deux endomorphismes linéaires d'un espace vectoriel  $W$ , on définit leur **commutateur** par

$$[A, B] = AB - BA \quad (\text{commutateur})$$

où l'on a écrit  $AB$  pour  $A \circ B$ . Le commutateur mesure donc le défaut de commutativité de deux endomorphismes, et  $[A, B] = 0$  si et seulement si  $A$  et  $B$  commutent.

**Exercice 2.5** (Algèbre de Lie). Soit  $W$  un  $\mathbb{K}$ -espace vectoriel. Montrer que le commutateur, ou « crochet » est une application bilinéaire de  $\mathcal{L}(W) \times \mathcal{L}(W)$  dans  $\mathcal{L}(W)$ . Cela signifie par définition que  $(\mathcal{L}(W), [\cdot, \cdot])$  est une  $\mathbb{K}$ -algèbre. Montrer que le crochet est alterné, c'est-à-dire que pour tout endomorphisme  $A \in \mathcal{L}(W)$  on a  $[A, A] = 0$ . Montrer qu'une application bilinéaire alternée est antisymétrique. Montrer que pour tous endomorphismes  $A, B, C \in \mathcal{L}(W)$  on a  $[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0$  (identité de Jacobi). Quelle propriété essentielle du produit  $AB$  a-t-on utilisée? Un espace vectoriel muni d'un crochet bilinéaire alterné vérifiant l'identité de Jacobi s'appelle une *algèbre de Lie*. On a donc montré que  $(\mathcal{L}(W), [\cdot, \cdot])$  est une  $\mathbb{K}$ -algèbre de Lie.

**Exercice 2.6** (Algèbre de Poisson). Montrer que pour tous endomorphismes  $A, B, C \in \mathcal{L}(W)$  on a  $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$  (règle de Leibniz<sup>1</sup>). Une algèbre de Lie (voir exercice précédent) avec un produit et qui vérifie aussi la règle de Leibniz est une *algèbre de Poisson* (non commutative). On a donc montré que  $(\mathcal{L}(W), [\cdot, \cdot], \cdot)$  est une algèbre de Poisson. Montrer que pour tout  $n \in \mathbb{N}$ , on a  $[A, B^{n+1}] = \sum_{k=0}^n B^k [A, B] B^{n-k}$  et en particulier, si  $B$  commute avec  $[A, B]$ , alors pour tout polynôme  $f$  on a  $[A, f(B)] = f'(B)[A, B]$ .

Calculons le commutateur de  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$  en dimension 1. Si  $f \in L^2$  est dérivable, alors  $(\hat{x}\hat{p}f)(x) = \frac{\hbar}{i}xf'(x)$  et  $(\hat{p}\hat{x}f)(x) = \frac{\hbar}{i}(xf(x))' = \frac{\hbar}{i}(f(x) + xf'(x))$ . On a donc  $[\hat{x}, \hat{p}]f = i\hbar f$ , c'est-à-dire

$$\boxed{[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \text{id}} \quad (\text{relation de commutation})$$

Cela pose tout de suite un problème quant à la détermination de l'observable associée à une grandeur physique, puisque celles-ci, étant des fonctions scalaires, commutent. Par exemple, l'observable associée à la grandeur  $xp = px$  doit-elle être  $\hat{x}\hat{p}$  ou  $\hat{p}\hat{x}$ ?<sup>2</sup> On n'a pas ce problème pour le moment cinétique puisque par exemple  $L_x = yp_z - zp_y$  et que les observables associées à ces grandeurs commutent. Plus généralement, on a

$$[\hat{x}_j, \hat{x}_k] = [\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0 \quad \text{et} \quad [\hat{x}_j, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{jk} \text{id}.$$

**Exercice 2.7.** Soit  $W$  un espace vectoriel réel ou complexe. Montrer que si  $A, B \in \mathcal{L}(W)$  commutent, alors  $e^A e^B = e^{A+B}$ . Montrer que l'hypothèse que  $A$  et  $B$  commutent est nécessaire. Supposons maintenant que  $A$  et  $B$  commutent avec  $[A, B]$ . On définit  $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathcal{L}(W)$  par  $f(t) = e^{tA} e^{tB}$ . Montrer que  $f'(t) = (A + B + t[A, B])f(t)$  pour tout  $t \in \mathbb{R}$ . En déduire que  $e^A e^B = e^{A+B+[A,B]/2}$ . (indication : intégrer l'équation différentielle). Constater que ce résultat généralise le précédent et donner un exemple où ce dernier résultat est valide, mais pas le premier.

1. La règle de Leibniz s'appelle ainsi car elle exprime que  $[A, \cdot]$  est une dérivation.  
 2. Dans ce cas, le bon opérateur est le symétrisé,  $\frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x})$ .

**Exercice 2.8.** Calculer  $[\hat{H}, \hat{p}_x]$  en remarquant qu'un opérateur commute avec ses puissances. Montrer que  $[\hat{x}, \hat{p}_x^2] = 2i\hbar \hat{p}_x$  (sans faire de calcul de dérivées) puis calculer  $[\hat{H}, \hat{x}]$ . Montrer que

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{x}}] = \frac{\hbar}{i} \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \quad \text{et} \quad [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] = i\hbar \nabla V \text{ id.}$$

Nous verrons pourquoi ces quantités sont importantes au chapitre 5.

### 2.3 Résultats possibles d'une mesure et effet d'une mesure

Dans la section précédente, nous avons décrit comment calculer l'espérance (et la variance, l'écart-type...) d'une mesure, mais cela ne détermine pas *a priori* la densité de probabilité de la grandeur associée (que nous ne connaissons pour l'instant que pour la position et l'impulsion). En particulier, nous ne savons pas encore quels sont les résultats possibles d'une mesure (pour la position, ce sont tous les points où  $\psi$  n'est pas presque nulle). Commençons par montrer le théorème suivant.

**Théorème 1.** *Le résultat d'une mesure de la grandeur  $A$  sur un système dans l'état  $\psi$  donne la valeur  $a$  avec certitude si et seulement si  $\psi$  est un vecteur propre de  $\hat{A}$  pour la valeur propre  $a$ , c'est-à-dire*

$$\hat{A}\psi = a\psi.$$

Remarquons que ce résultat est raisonnable car les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont réelles.

*Démonstration.* Si  $\psi$  est un vecteur propre de  $\hat{A}$  pour la valeur propre  $a$ , alors  $\psi^* \hat{A}\psi = a|\psi|^2$  donc on a bien  $\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A}\psi d\mathbf{x} = a$ . La fonction  $\psi$  est également un vecteur propre de  $\hat{A}^2$  pour la valeur propre  $a^2$ , donc  $\langle A^2 \rangle = a^2 = \langle A \rangle^2$ , donc  $\sigma_A = 0$  et le résultat est certain.

Réciproquement, supposons que  $\psi$  donne le résultat  $a$  avec certitude. Décomposons  $\hat{A}\psi$  sur la somme directe  $L^2 = \mathbb{C}\psi \oplus \psi^\perp$ , soit  $\hat{A}\psi = \lambda\psi + \psi_1$ . Alors  $\psi^* \hat{A}\psi = \lambda|\psi|^2 + \psi^* \psi_1$ , donc  $a = \int \psi^* \hat{A}\psi d\mathbf{x} = \lambda \cdot 1 + 0$ , donc  $\lambda = a$ . D'autre part, puisque  $\hat{A}$  est hermitien,  $\psi^* \hat{A}^2 \psi = (\psi^* \hat{A}^*) (\hat{A}\psi) = (\hat{A}\psi)^* (\hat{A}\psi) = (a\psi^* + \psi_1^*) (a\psi + \psi_1) = a^2|\psi|^2 + |\psi_1|^2 + 2a\Re(\psi_1^* \psi)$ . Puisque  $\psi \perp \psi_1$ , on obtient

$$\langle A^2 \rangle = \int \psi^* \hat{A}^2 \psi d\mathbf{x} = a^2 + \int |\psi_1|^2 d\mathbf{x}$$

donc  $\sigma_A^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \int |\psi_1|^2 d\mathbf{x}$ , donc  $\psi_1 = 0$ , donc  $\hat{A}\psi = a\psi$  (et  $\psi \neq 0$ ), donc  $\psi$  est un vecteur propre de  $\hat{A}$  pour la valeur propre  $a$ . □

On remarque expérimentalement que des mesures (d'une grandeur donnée) répétées à de très courts intervalles sur le même système donnent le même résultat avec quasi-certitude (et de plus en plus certaine plus les mesures sont rapprochées). Cela veut donc dire que juste après la première mesure, et quel que soit son résultat<sup>3</sup>, le système est dans un état qui donne avec certitude le même résultat. D'après le théorème précédent, ce résultat est une valeur propre de l'observable et l'état juste après la mesure est un vecteur propre pour cette valeur propre. On en déduit :

**Principe 3** (suite)  
 Les résultats possibles d'une mesure de la grandeur  $A$  sont les valeurs propres de l'observable  $\hat{A}$ .

---

3. puisqu'après la première mesure, l'observateur est libre de décider s'il fait une seconde mesure ou non

**Principe 4**

Juste après une mesure de la grandeur  $A$  ayant donné le résultat  $a$ , l'état du système est une fonction propre de l'observable  $\hat{A}$  pour la valeur propre  $a$ .

Ces principes sont incomplets. Le principe 3 donne les résultats possibles d'une mesure (et son espérance, etc.), mais non sa loi de probabilité. Le principe 4 ne détermine pas (même à une phase près) l'état du système après une mesure dès que l'espace propre correspondant au résultat de la mesure est de dimension au moins 2. Des principes complets seront donnés au chapitre 5.

## 2.4 États stationnaires

Soit  $\phi \in L^2(\mathbb{R}^d)$  un état d'énergie bien définie, c'est-à-dire dont la mesure de l'énergie donne un résultat certain, soit  $E$ . Un tel état s'appelle un **état stationnaire**. D'après le théorème précédent, cet état est un vecteur propre du hamiltonien pour la valeur propre  $E$ , donc il vérifie

$$\hat{H}\phi = E\phi. \quad (\text{équation aux valeurs propres})$$

Calculons l'évolution de l'état  $\phi$ , c'est-à-dire la solution  $\psi$  de l'équation de Schrödinger  $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$  telle que  $\psi_0 = \phi$ . La solution d'une équation différentielle de la forme  $y' = \hat{A}y$  avec une condition initiale dans un sous-espace stable de  $\hat{A}$  reste dans ce sous-espace. Donc un état stationnaire demeure stationnaire de même énergie. L'équation de Schrödinger s'écrit donc  $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = E\psi$ . Sa solution est

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \phi(\mathbf{x})e^{-iEt/\hbar}. \quad (\text{état stationnaire})$$

L'équation aux valeurs propres s'écrit plus explicitement  $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi + V\phi = E\phi$ , où le seul terme pouvant dépendre de  $t$  est  $V$ . Par conséquent,  $V$  doit être indépendant de  $t$  là où  $\phi$ , donc  $\psi_t$ , ne s'annule pas, c'est-à-dire partout (par définition de « partout »). Il ne peut donc exister des états stationnaires que si le potentiel, donc le hamiltonien, est indépendant du temps.

Justifions maintenant le terme « stationnaire ». Imaginons que l'on mesure la grandeur  $A$  d'un état stationnaire  $\psi$  à un instant  $t$ . Alors  $\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \int \partial_t(\psi^* \hat{A} \psi) d\mathbf{x} = i\frac{E_t}{\hbar}\langle A \rangle + \langle \partial_t A \rangle - i\frac{E_t}{\hbar}\langle A \rangle = \langle \partial_t A \rangle$ . Donc si la grandeur  $A$  ne dépend pas explicitement du temps, alors l'espérance de sa mesure sur un état stationnaire ne dépend pas du temps. En particulier, il n'y a pas de « mouvement global », puisque  $\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{d\langle \mathbf{x} \rangle}{dt} = \mathbf{0}$ .

Notons enfin que si  $\psi_0$  est une superposition (discrète ou continue) d'états stationnaires  $\phi_n$  d'énergie  $E_n$ , soit

$$\psi_0(\mathbf{x}) = \sum_n \lambda_n \phi_n(\mathbf{x}),$$

alors, par linéarité de l'équation de Schrödinger, l'état évoluera en

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \sum_n \lambda_n \phi_n(\mathbf{x}) e^{-iE_n t/\hbar}.$$

Nous verrons au chapitre 5 que, pour un potentiel indépendant du temps, tout état peut s'écrire comme superposition d'états stationnaires, donc nous voyons que rechercher ces états stationnaires et leur énergie suffit à résoudre entièrement le problème d'évolution. C'est ce que nous faisons dans quelques cas simples au chapitre suivant.

## Chapitre 3

# L'équation de Schrödinger indépendante du temps et applications

### 3.1 Séparation des variables et équation de Schrödinger indépendante du temps

Au chapitre 1, nous avons complètement<sup>1</sup> résolu l'équation de Schrödinger dans le vide. Essayons maintenant de résoudre l'équation générale

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V \psi.$$

Nous avons vu au chapitre précédent que, pour un potentiel indépendant du temps, trouver les états stationnaires et leur énergie suffit à résoudre le problème. Retrouvons cela d'une façon plus pédestre. Nous cherchons à résoudre l'équation de Schrödinger par la méthode de séparation des variables. On cherche donc des solutions  $\psi$  à variables séparées, c'est-à-dire de la forme

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \phi(\mathbf{x}) f(t)$$

où  $f$  est sans dimension. L'équation de Schrödinger s'écrit alors  $i\hbar \phi(\mathbf{x}) f'(t) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta \phi)(\mathbf{x}) f(t) + V(\mathbf{x}, t) \psi(\mathbf{x}, t)$  et en divisant par  $\psi$  là où elle ne s'annule pas, on obtient

$$i\hbar \frac{f'(t)}{f(t)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta \phi(\mathbf{x})}{\phi(\mathbf{x})} + V(\mathbf{x}, t).$$

Pour pouvoir séparer les variables, il faut supposer que le potentiel est de la forme  $V(\mathbf{x}, t) = V_1(\mathbf{x}) + V_2(t)$ . On a vu au chapitre 1 qu'un potentiel constant en espace ne change pas la dynamique du système, donc il n'est pas plus restrictif de supposer que  $V(\mathbf{x}, t) = V(\mathbf{x})$ . Dans le reste de ce chapitre, nous nous restreindrons donc à des *potentiels indépendants du temps*. On a alors

$$i\hbar \frac{f'(t)}{f(t)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta \phi(\mathbf{x})}{\phi(\mathbf{x})} + V(\mathbf{x})$$

où le membre de gauche ne dépend pas de  $\mathbf{x}$  et le membre de droite ne dépend pas de  $t$ . Comme ils sont égaux, ils sont constants. Notons cette constante  $E$  (elle a bien la dimension d'une énergie). La fonction  $f$  satisfait alors l'équation différentielle

$$f' + \frac{iE}{\hbar} f = 0 \quad \text{donc} \quad f(t) = f_0 e^{-iEt/\hbar}.$$

---

1. Si l'on admet que toute solution est une superposition d'ondes de de Broglie.

La fonction  $\phi$  satisfait l'équation aux dérivées partielles

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \phi + V \phi = E \phi.} \quad (\text{équation de Schrödinger indépendante du temps})$$

Cette équation aux dérivées partielles linéaire du second ordre s'appelle l'**équation de Schrödinger indépendante du temps**, puisque la variable  $t$  en est totalement absente. Il faut bien noter que dans cette équation,  $E$  est une constante, mais  $V$  dépend de  $\mathbf{x}$ , donc on ne dispose pas de méthode générale de résolution.

Les solutions à variables séparées sont bien sûr des solutions très particulières, mais nous allons voir pourquoi ces solutions sont importantes, et nous allons aussi voir que toute solution peut s'exprimer comme superposition de ces solutions particulières.

### 3.2 États liés et états de diffusion

L'équation de Schrödinger indépendante du temps n'est autre que l'équation aux valeurs propres du hamiltonien. Donc les solutions à variables séparées de l'équation de Schrödinger sont exactement les états stationnaires

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \phi(\mathbf{x})e^{-iEt/\hbar}$$

où nous incluons aussi les solutions avec  $\phi$  (mesurable) non  $L^2$ , que nous appellerons également états stationnaires par abus de langage.

Si  $\phi \in L^2$  (cas d'un « vrai » état, possible pour une particule), on dit que  $\psi$  est un **état lié**. Comme nous l'avons vu, une particule dans cet état n'est pas en « mouvement ». On n'obtient un mouvement qu'en superposant plusieurs états stationnaires.

Si  $\phi$  n'est pas  $L^2$ , on dit que c'est un **état de diffusion**. Ce n'est pas un état physiquement réalisable, mais il peut intervenir dans des superpositions, et en fait on a besoin de ces états pour obtenir tous les états réalisables, comme dans le cas du paquet d'ondes libre, où *tous* les états stationnaires sont des états de diffusion.

Expliquons qualitativement cette distinction entre état lié et état de diffusion par analogie au cas classique. Soit  $V_\infty = \liminf_{\|\mathbf{x}\| \rightarrow +\infty} V(\mathbf{x}) \in \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$ .<sup>2</sup> L'énergie cinétique d'une particule dans ce potentiel est  $E_c = E - V \geq 0$ . Donc si l'énergie d'une particule (qui reste constante au cours du mouvement) est inférieure à  $V_\infty$ , la particule ne peut pas aller à l'infini : c'est un état lié, telle une planète orbitant autour du soleil suivant une ellipse. Si son énergie est supérieure à  $V_\infty$ , alors elle peut (généralement) s'échapper à l'infini : c'est un état de diffusion, telle une comète se déplaçant suivant une hyperbole. En fait, ce n'est pas toujours le cas puisqu'une particule peut rester confinée autour d'un minimum local du potentiel. En mécanique quantique, la distinction est en revanche plus claire : une particule ne peut être confinée autour d'un minimum local. Ce phénomène s'appelle l'effet tunnel et nous en verrons un exemple.

Enfin, dans la plupart des cas, les états liés ont une énergie quantifiée (spectre discret) alors que les états de diffusion peuvent avoir toute énergie supérieure ou égale à  $V_\infty$  (spectre continu ou bandes). Nous verrons plusieurs exemples de ce phénomène.

**Exercice 3.1** (~Gr 2.1). (a) Montrer de deux façons que la constante  $E$  est nécessairement un nombre réel. (b) Montrer qu'il existe une base d'états stationnaires formée de fonctions réelles. (c) Montrer que pour un potentiel pair, il existe une base d'états stationnaires formée de fonctions paires ou impaires. (Indication : il suffit de montrer que tout état stationnaire est la somme d'un état stationnaire pair et d'un impair.)

2. Une limite inférieure égale à  $-\infty$  n'est pas réalisable physiquement puisque cela impliquerait que la particule est presque sûrement à l'infini.

**Exercice 3.2** (~Gr 2.2). Montrer que l'énergie d'un état stationnaire est strictement supérieure à la borne inférieure du potentiel. (Indication : si tel n'était pas le cas, alors  $\phi$  et son laplacien seraient toujours de même signe ; montrer qu'alors  $\phi$  ne peut être normalisable.)

Définissons  $V_{\text{inf}} = \inf_{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^d} V(\mathbf{x}) \in \mathbb{R} \cup \{-\infty\}$ . On a bien sûr  $V_{\text{inf}} \leq V_{\infty}$  avec inégalité stricte si  $V_{\text{inf}} = -\infty$  ou  $V_{\infty} = +\infty$ . Alors l'exercice précédent et les considérations ci-dessus montrent que toute énergie d'un état lié ou de diffusion vérifie

$$V_{\text{inf}} < E_{\text{lié}} < V_{\infty} \leq E_{\text{diff}}.$$

En particulier, si  $V_{\infty} = +\infty$  alors il n'y a pas d'état de diffusion et si  $V_{\text{inf}} = V_{\infty}$  alors il n'y a pas d'état lié.

Enfin, il se peut que plusieurs états stationnaires indépendants aient la même énergie, c'est-à-dire que le sous-espace propre du hamiltonien pour cette énergie est de dimension strictement supérieure à 1. On dit alors que ce niveau d'énergie est **dégénéré**.

**Exercice 3.3.** Montrer qu'il n'y a pas de niveau d'énergie dégénéré pour les états liés des systèmes à une dimension. (Indication : soient  $\phi_1$  et  $\phi_2$  deux états de même énergie  $E$  ; montrer que leur wronskien  $\phi_1\phi_2' - \phi_1'\phi_2$  est constant, donc nul, et conclure.) Donner un exemple de dégénérescence pour un système à une dimension.

### 3.3 Coefficients de réflexion et de transmission

Nous avons vu dans la section précédente que les états de diffusion ne sont pas réalisables physiquement mais sont nécessaires pour pouvoir construire par superposition tous les états réalisables. Une autre interprétation d'un état de diffusion est de le considérer comme représentant un flux de particules. En dimension 1, cela permet de définir les coefficients de réflexion et de transmission d'un potentiel. En dimension supérieure, l'interprétation est beaucoup plus difficile et fait appel à la notion de section efficace (un exemple typique est l'étude des collisions de particules).

*\*\*\*On pourra ignorer le reste de cette section en première lecture, et étudier les coefficients de réflexion et de transmission uniquement sur les exemples traités dans les sections suivantes.\*\*\**

Soit  $V$  un potentiel unidimensionnel. Un potentiel réalisable physiquement a des limites  $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} V(x) = V_{\pm} \in \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$ , et on suppose que  $V_- \leq V_+$ . Supposons que  $V$  a des états de diffusion, donc  $V_- < +\infty$ . En  $\pm\infty$ , les états stationnaires d'énergie  $E > V_+$  seront proches d'ondes de de Broglie  $A_{\pm}e^{k_{\pm}x} + B_{\pm}e^{-k_{\pm}x}$  avec  $\hbar k_{\pm} = \sqrt{2m(E - V_{\pm})}$ . On considère un flux de particules venant de la gauche, et aucun ne venant de la droite, soit  $B_+ = 0$ . On appelle onde incidente le terme correspondant à  $A_-$ , onde réfléchie celui correspondant à  $B_-$  et onde transmise celui correspondant à  $A_+$ . Rappelons (voir l'exercice 1.4) que le courant de probabilité d'une onde de de Broglie  $Ae^{ikx}$  est  $J = |A|^2 \frac{\hbar k}{m}$ , donc les courants de probabilité des ondes incidente, réfléchie et transmise sont respectivement  $J_i = |A_-|^2 \frac{\hbar k_-}{m}$ ,  $J_r = -|B_-|^2 \frac{\hbar k_-}{m}$  et  $J_t = |A_+|^2 \frac{\hbar k_+}{m}$ .

On définit les coefficients de réflexion  $R = -\frac{J_r}{J_i} = \frac{|B_-|^2}{|A_-|^2}$  et de transmission  $T = \frac{J_t}{J_i} = \frac{|A_+|^2 k_+}{|A_-|^2 k_-}$ . Ces coefficients dépendent de l'énergie de l'onde incidente. Ils sont aussi définis pour des énergies  $V_- < E \leq V_+$  (donc en particulier si  $V_+ = +\infty$ ), et alors  $R = 1$  et  $T = 0$ . La conservation du courant de probabilité (exercice 1.4) montre que  $R + T = 1$ . Si  $V_+ \neq +\infty$ , on peut aussi définir ces coefficients pour des ondes « venant de la droite ». Sont-ce les mêmes si  $V_+ = V_-$  ?

### 3.4 Propriétés de régularité

Pour les questions de régularité, on se limite aux problèmes unidimensionnels. On se propose donc de résoudre l'équation différentielle

$$\phi'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\phi = 0$$

pour différents potentiels.

Il sera souvent commode de définir ces potentiels par morceaux, par exemple constants par morceaux. On résout alors l'équation sur chaque morceau, puis on « raccorde » les solutions. A priori, toute solution doit être deux fois dérivable pour pouvoir simplement écrire  $\phi''$ , mais on peut (et souvent on doit) définir des notions de « solution faible » qui ne sont pas nécessairement deux fois dérivables.

Nous nous contentons de donner une preuve « à la physicienne » que toute solution est  $C^1$ , même si  $V$  est discontinu (mais localement borné<sup>3</sup>). Intégrons l'équation différentielle entre  $x_0 - \epsilon$  et  $x_0 + \epsilon$ . En supposant  $x_0 = 0$  pour simplifier, cela donne  $\int_{-\epsilon}^{\epsilon} \phi''(x) dx = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} (V(x) - E)\phi(x) dx$ . Si  $\phi'$  est continue, le membre de gauche vaut  $\phi'(\epsilon) - \phi'(-\epsilon)$ . Dans certaines conditions, cela reste vrai au sens des distributions. Si  $|V|$  est localement bornée par  $V_M$  et  $|\phi|$  par  $\phi_M$ , alors  $\frac{1}{2\epsilon}(\phi'(\epsilon) - \phi'(-\epsilon)) \leq \frac{2m}{\hbar^2}(V_M + |E|)\phi_M$ , donc en faisant tendre  $\epsilon$  vers 0 on voit que  $\phi'$  est continue en  $x_0$ .

La condition que  $V$  soit localement bornée est essentielle. Si par exemple  $V = v\delta$  où  $v \in \mathbb{R}_{\neq 0}$  et  $\delta$  est la distribution de Dirac, alors on obtient  $\phi'(\epsilon) - \phi'(-\epsilon) = \frac{2m}{\hbar^2}v\phi(0)$ , donc  $\phi'$  a un saut de discontinuité en 0 égal à  $\frac{2m}{\hbar^2}v\phi(0)$ . Noter que le courant de probabilité, lui, est bien continu.

Les potentiels discontinus sont des approximations pour simplifier les calculs, mais en pratique tous les potentiels sont continus. Une autre convention est d'autoriser un potentiel  $+\infty$  dans certaines régions. Cela revient à forcer  $\phi(x) = 0$  dans (tout point de densité de) cette région. À la frontière de cette région, la fonction  $\phi$  doit toujours être continue, mais il n'y a plus de restriction sur sa dérivée.

### 3.5 Potentiels constants par morceaux

On étudie dans cette section des potentiels unidimensionnels constants par morceaux. Dans un intervalle où  $V$  est constant, les solutions de l'équation différentielle  $\phi'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\phi = 0$  dépendent du signe de  $E - V$ . Si  $E > V$ , alors

$$\phi(x) = A_+e^{ikx} + A_-e^{-ikx}$$

où  $A_{\pm} \in \mathbb{C}$  et  $k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E - V)}$ , ou de façon équivalente,  $\phi(x) = A_c \cos(kx) + A_s \sin(kx)$ . Si  $E < V$ , alors

$$\phi(x) = B_+e^{\kappa x} + B_-e^{-\kappa x}$$

où  $B_{\pm} \in \mathbb{C}$  et  $\kappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V - E)}$ . Et si  $E = V$  (ce qui n'arrive « presque jamais »), alors  $\phi(x) = Cx + D$  où  $C, D \in \mathbb{C}$ .

Ces solutions sont qualitativement très différentes, puisque les premières sont oscillantes alors que les deuxièmes croissent ou décroissent exponentiellement. Pour ces dernières, pour avoir des fonctions

---

3. Dans le cas général, il faut faire appel à des théorèmes d'analyse avancés. Par exemple : Soient  $V$  et  $\psi$  des distributions et  $E \in \mathbb{C}$  tels que  $(V - E)\psi$  est une mesure (complexe). Alors, si  $\psi$  est une solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour le potentiel  $V$  d'énergie  $E$ , la distribution  $\psi'$  a pour dérivée  $\frac{2m}{\hbar^2}(V - E)\psi$ , qui est une mesure, donc  $\psi'$  est une fonction localement de variation bornée (Schwartz II.4). Par conséquent,  $\psi$  est une fonction absolument continue. Puisque  $\psi'$  est localement de variation bornée, elle est continue sur un ensemble codénombrable et ses discontinuités sont des sauts, donc  $\psi'' = [\psi''] + \sum_i (\psi')'_i \delta_{x_i}$ . Si  $V$  est une mesure, l'équation  $[\psi''] + \sum_i (\psi')'_i \delta_{x_i} = \frac{2m}{\hbar^2}(V - E)\psi$  montre que la partie singulière de  $V$  est nécessairement une somme de fonctions de Dirac (donc est atomique). De plus,  $\psi'$  est absolument continue (et donc  $\psi$  est  $C^1$ ) en-dehors du support atomique de  $V$ . En particulier, si  $V = v\delta$  avec  $v \in \mathbb{R}_{\neq 0}$ , alors le saut de  $\psi'$  en 0 est  $\frac{2m}{\hbar^2}v\psi(0)$ , qui est en particulier indépendant de  $E$ .

acceptables (c'est-à-dire normalisables<sup>4</sup>) sur un intervalle  $[a, +\infty[$ , il faut et il suffit que  $B_+ = 0$ , et de même pour un intervalle infini à gauche,  $B_- = 0$ . La probabilité de présence d'une particule d'énergie  $E$  décroît donc rapidement là où le potentiel est supérieur à  $E$ , mais n'est pas nulle, contrairement au cas classique.

Enfin, noter que si  $V$  est constant sur tout l'espace, on peut le supposer égal à 0, donc nécessairement  $E > 0$ , et on retrouve bien les ondes de de Broglie, puisque la relation donnant  $k$  s'écrit  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$ .

Le reste de cette section est une suite d'exemples de potentiels constants par morceaux qui ne sont évidemment pas à retenir, mais sont à considérer comme des exercices à savoir résoudre (avec l'aide, pour les plus compliqués, de questions intermédiaires).

### 3.5.1 Puits de potentiel

#### 3.5.1.1 Puits infini

Le potentiel est donné par

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 \leq x \leq L, \\ +\infty & \text{sinon.} \end{cases}$$

Toute solution  $\phi$  est nulle en-dehors de  $[0, L]$ , et sur ce segment,  $\phi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx)$  où  $\hbar k = \sqrt{2mE}$ . Les conditions de continuité de  $\phi$  aux limites imposent  $\phi(0) = A = 0$  et  $\phi(L) = A \cos(kL) + B \sin(kL) = 0$ , donc pour avoir des solutions non nulles, il faut  $kL \in \pi\mathbb{Z}_{\neq 0}$ , donc

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 \quad n \in \mathbb{N}_{>0}.$$

On voit donc qu'un état stationnaire ne peut avoir que certaines énergies bien déterminées : l'énergie est quantifiée.

**Exercice 3.4.** Écrire explicitement les fonctions d'onde normalisées  $\phi_1$  et  $\phi_2$  des deux états de plus basse énergie et tracer les graphes de leurs modules-carrés. Comment évolue l'état  $\phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$ ? Tracer le graphe de  $|\psi_t|^2$  à différents instants.

#### 3.5.1.2 Particule dans une boîte

Pour modéliser une particule dans une boîte parallélépipédique de dimension  $d$  et de longueur  $L_i$  dans la direction  $\mathbf{e}_i$  pour  $1 \leq i \leq d$ , on définit le potentiel  $V$  par

$$V(\mathbf{x}) = \begin{cases} 0 & \text{si pour tout } i, 0 \leq x_i \leq L_i, \\ +\infty & \text{sinon.} \end{cases}$$

On cherche des solutions à variables séparées, c'est-à-dire de la forme  $\phi(\mathbf{x}) = \prod_i \phi_i(x_i)$ . L'équation à l'intérieur de la boîte s'écrit alors  $\sum_i \frac{\phi''(x_i)}{\phi_i(x_i)} + \frac{2m}{\hbar^2} E = 0$ . En passant le terme d'indice  $j$  dans le membre de droite, on a un membre de gauche ne dépendant pas de  $x_j$  et un membre de droite ne dépendant que de  $x_j$ , donc les deux sont égaux à une constante  $C_j$ , et  $\phi_j'' + C_j \phi_j = 0$ . Pour que  $\phi_j$  s'annule en 0 et en  $L_j$  sans être identiquement nul, il faut que  $C_j > 0$ , et comme pour le puits infini,  $\phi_j(x_j) = A_j \sin(k_j x_j)$ , avec  $k_j = \sqrt{C_j} = \frac{\pi n_j}{L_j}$ ,  $n_j \in \mathbb{N}_{>0}$  pour que  $\phi_j$  s'annule en 0 et  $L_j$ . Finalement, on a

$$\phi_{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) = A \prod_{i=1}^d \sin\left(\pi n_i \frac{x_i}{L_i}\right) \quad \mathbf{n} \in \mathbb{N}_{>0}^d.$$

4. En fait, on demande seulement qu'on puisse les superposer pour obtenir des fonctions  $L^2$  (sinon il faudrait aussi enlever toutes les solutions oscillantes!) mais on peut montrer que cette condition aussi est équivalente à ne pas avoir d'exponentielle croissante.

Notons que  $E = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i C_i$ , donc

$$E_{\mathbf{n}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^d \left( \frac{n_i}{L_i} \right)^2.$$

On remarque que si certaines paires de dimensions sont commensurables, alors il y a des niveaux d'énergie dégénérés. Par exemple, si  $L_1 = 2L_2$  en dimension 3, alors les nombres quantiques  $\mathbf{n} = (2, 0, 0)$  et  $\mathbf{n} = (0, 1, 0)$  donnent la même énergie.

### 3.5.1.3 Puits carré

Le potentiel est donné par

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } |x| \leq a, \\ V_0 & \text{si } |x| > a, \end{cases}$$

avec  $V_0 > 0$ .

Nous ne nous intéresserons ici qu'aux états liés, c'est-à-dire  $0 < E < V_0$ . (Il est facile de voir que  $E = V_0$  n'est jamais une solution.) Comme on l'a vu, une particule peut « déborder » légèrement du puits. Une solution  $\phi$  est de la forme

$$\phi(x) = \begin{cases} Ae^{\kappa x} & \text{si } x \leq -a, \\ B \cos(kx) + C \sin(kx) & \text{si } -a \leq x \leq a, \\ De^{-\kappa x} & \text{si } a \leq x, \end{cases}$$

avec  $\hbar\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}$  et  $\hbar k = \sqrt{2mE}$ . Noter qu'en particulier,  $k, \kappa > 0$  et  $(\hbar k)^2 + (\hbar\kappa)^2 = 2mV_0$ .

Les conditions de continuité de  $\phi$  et de sa dérivée en  $\pm a$  s'écrivent

$$B \cos(ka) - C \sin(ka) = Ae^{-\kappa a} \tag{1}$$

$$B \cos(ka) + C \sin(ka) = De^{-\kappa a} \tag{2}$$

$$Bk \sin(ka) + Ck \cos(ka) = \kappa Ae^{-\kappa a} \tag{3}$$

$$-Bk \sin(ka) + Ck \cos(ka) = -\kappa De^{-\kappa a}. \tag{4}$$

Les combinaisons linéaires  $((3)-(4))-\kappa((1)+(2))$  et  $((3)+(4))+\kappa((2)-(1))$  donnent respectivement

$$B(k \sin(ka) - \kappa \cos(ka)) = 0 \quad \text{et}$$

$$C(k \cos(ka) + \kappa \sin(ka)) = 0.$$

Donc si  $B \neq 0$ , alors  $\kappa = k \tan(ka)$ , et si  $C \neq 0$ , alors  $\kappa = -k \cot(ka)$ . Les deux ne peuvent pas avoir lieu simultanément, puisque  $\tan$  et  $\cot$  sont inverses l'une de l'autre, donc de même signe. Les états stationnaires sont donc soit pairs ( $B \neq 0, C = 0$  et  $\kappa = k \tan(ka)$ ), soit impairs ( $B = 0, C \neq 0$  et  $\kappa = -k \cot(ka)$ ).

Dans chaque cas, cette relation entre  $k$  et  $\kappa$ , avec la relation  $(ka)^2 + (\kappa a)^2 = \frac{2ma^2V_0}{\hbar^2}$ , permet de calculer (numériquement) les valeurs des couples  $(k, \kappa)$  solutions (voir Figure 3.1), donc les valeurs possibles de  $E$ .

On a donc ici aussi une quantification des énergies possibles. L'état fondamental est pair, et existe toujours, aussi petit que soit le puits (en profondeur  $V_0$  et largeur  $a$ ); c'est le seul état lié si et seulement si  $a^2 V_0 \leq \frac{\hbar^2}{32m}$  (cercle orange sur la figure 3.1).

**Exercice 3.5.** Montrer que la quantification de l'énergie pour le puits infini est un cas limite (lequel?) de celle pour le puits carré.

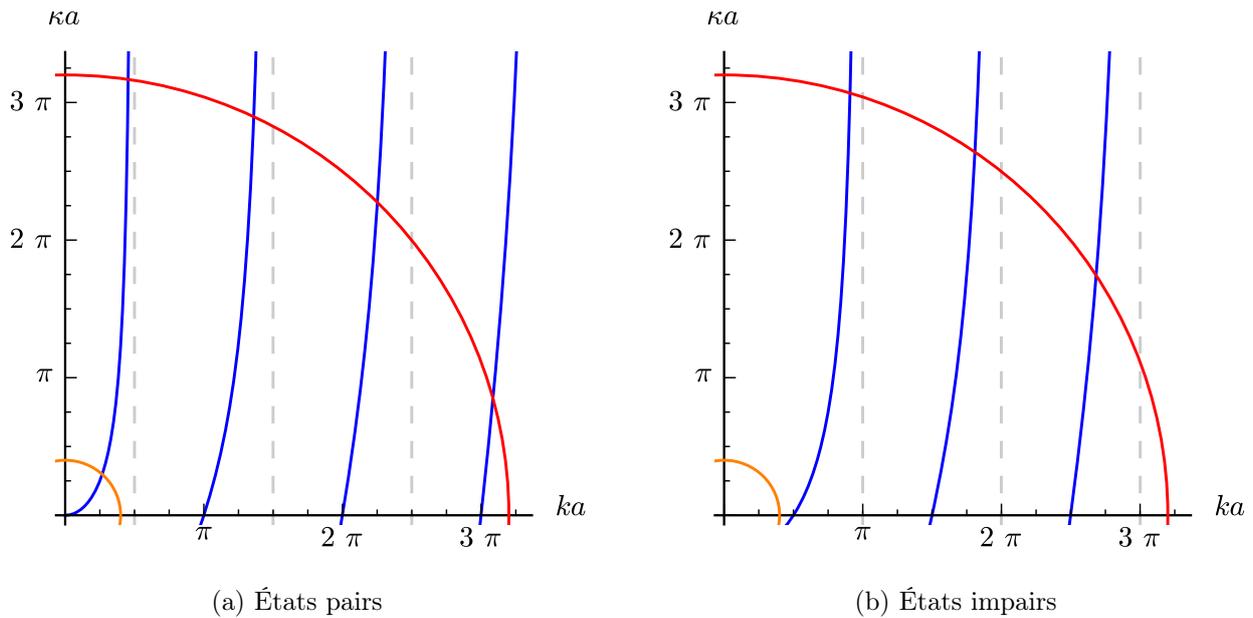


FIGURE 3.1 – Détermination graphique des couples  $(k, \kappa)$  solutions.

**Exercice 3.6** (Effet Ramsauer). On s'intéresse dans cet exercice aux états de diffusion pour le puits carré. Pour faciliter les calculs, on translate le potentiel, de telle sorte qu'il est égal à  $-V_0$  à l'intérieur du puits et est nul en-dehors. Donner la forme générale d'un état de diffusion et écrire les quatre équations de raccordement ; supposer comme on l'a fait en cours que l'onde arrivant de la gauche a une amplitude 1 et qu'aucune onde n'arrive de la droite. Calculer l'amplitude de transmission (c'est un calcul un peu long ; le résultat est  $D = \frac{4k\kappa}{\Delta} e^{-2i(\kappa-k)a}$  où  $k$  et  $\kappa$  sont les nombres d'onde respectivement à l'intérieur du puits et à l'extérieur, et où  $\Delta = (k + \kappa)^2 - e^{4ika}(k - \kappa)^2$ ). Calculer le coefficient de transmission  $T = |D|^2$ . Pour quelles valeurs de  $E$  est-il égal à 1 ? Montrer que  $T \rightarrow 0$  quand  $E \rightarrow 0$ . Quelles sont les différences par rapport au comportement classique ?

### 3.5.1.4 Puits de Dirac

Le potentiel est

$$V = -v\delta$$

avec  $v > 0$ .

On peut le considérer comme un cas limite du puits carré (tel que le potentiel est 0 en-dehors du puits et  $-V_0$  à l'intérieur), avec  $aV_0 = v$  et  $a \rightarrow 0$ .

On peut aussi trouver la condition de raccordement des solutions comme ci-dessus en intégrant l'équation différentielle autour de 0 :  $(\phi'(\epsilon) - \phi'(-\epsilon)) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} (V(x) - E)\phi(x) dx$ , donc si  $\epsilon \rightarrow 0$  on obtient  $(\phi'(0+) - \phi'(0-)) = -\frac{2m}{\hbar^2} v\phi(0)$ .

**Exercice 3.7.** Étudier les états stationnaires (liés et de diffusion) et calculer les coefficients de réflexion et de transmission pour ce potentiel.

### 3.5.1.5 \*Double puits\*

Le potentiel est donné par

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } |x| < a, \\ -V_0 & \text{si } a \leq |x| \leq b, \\ +\infty & \text{si } |x| > b, \end{cases}$$

avec  $V_0 > 0$  at  $0 < a < b$ .

### 3.5.2 Marche de potentiel

Le potentiel est donné par

$$V = vY$$

où  $v > 0$  (pour fixer les idées, le cas  $v < 0$  étant obtenu par  $x \leftrightarrow -x$ ) et  $Y = \mathbf{1}_{[0,+\infty[}$  est la fonction de Heaviside.

Tous les états stationnaires sont d'énergie  $E > 0$ , donc sont des états de diffusion.

**États d'énergie  $E > V_0$**  Une solution  $\phi$  est de la forme

$$\phi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{si } x < 0, \\ Ce^{i\kappa x} + De^{-i\kappa x} & \text{si } x \geq 0, \end{cases}$$

avec  $\hbar k = \sqrt{2mE}$  et  $\hbar \kappa = \sqrt{2m(E - V_0)}$ . En particulier,  $k > \kappa$ .

Les conditions de continuité de  $\phi$  et de sa dérivée en 0 s'écrivent

$$A + B = C + D \tag{1}$$

$$k(A - B) = \kappa(C - D). \tag{2}$$

On a deux équations et quatre inconnues. Il y a donc un espace vectoriel de dimension 2 d'ondes solutions d'énergie donnée (comme pour les ondes libres). Comme mentionné à la section précédente, on considère ces états liés comme des flux de particules. Plus précisément, on considère un flux venant de la gauche d'amplitude 1 ( $A = 1$ ) et aucun flux venant de la droite ( $D = 0$ ). La combinaison linéaire (2) -  $\kappa$ (1) s'écrit alors  $k(1 - B) - \kappa(1 + B) = 0$ , donc  $B = \frac{k - \kappa}{k + \kappa}$  et  $C = 1 + B = \frac{2k}{k + \kappa}$ .

Pour calculer les coefficients de réflexion  $R$  et de transmission  $T$ , on calcule les courant de probabilité des ondes incidente, réfléchie et transmise. On trouve  $J_i = \frac{\hbar k}{m}$ ,  $J_r = \frac{\hbar k}{m}|B|^2$  et  $J_t = \frac{\hbar \kappa}{m}|C|^2$ , donc on a  $R = \frac{J_r}{J_i} = |B|^2$  et  $T = \frac{J_t}{J_i} = \frac{\kappa}{k}|C|^2$ , ce qui donne

$$R = \left( \frac{k - \kappa}{k + \kappa} \right)^2 \quad \text{et} \quad T = \frac{4k\kappa}{(k + \kappa)^2}$$

donc en particulier  $R + T = 1$ , comme il se doit. Remarquons que contrairement au comportement classique,  $R > 0$ .

**États d'énergie  $E < V_0$**  Une solution  $\phi$  est de la forme

$$\phi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{si } x < 0, \\ De^{-\kappa x} & \text{si } x \geq 0, \end{cases}$$

avec  $\hbar k = \sqrt{2mE}$  et  $\hbar \kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}$ . Conformément aux remarques précédentes, on n'a gardé que l'exponentielle décroissante pour  $x \geq 0$ .

Les conditions de continuité de  $\phi$  et de sa dérivée en 0 s'écrivent

$$A + B = D \tag{1}$$

$$ik(A - B) = -\kappa D. \tag{2}$$

On a deux équations et trois inconnues. Comme ci-dessus, on considère un flux de particules venant de la gauche d'amplitude 1 ( $A = 1$ ). La combinaison linéaire (2) +  $\kappa$ (1) s'écrit alors  $ik(1 - B) + \kappa(1 + B) = 0$ , donc  $B = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa}$ , et  $R = \frac{J_r}{J_i} = |B|^2 = 1$  : il y a réflexion totale, comme dans le cas classique. Cependant, les particules peuvent pénétrer dans la région interdite classiquement, sur une profondeur caractéristique  $\kappa^{-1}$ , grandeur qui tend vers 0 si  $\hbar \rightarrow 0$  ou  $m \rightarrow +\infty$  ou  $V_0 - E \rightarrow +\infty$ , qui sont les limites classiques du problème.

**Exercice 3.8.** Calculer les coefficients de réflexion et de transmission « vers la gauche ».

\***Marche infinie\*** Le potentiel est donné par

$$V = (+\infty)Y$$

où  $Y$  est la fonction de Heaviside.

**Exercice 3.9.** Trouver les états stationnaires pour la marche infinie et montrer en quel sens cet exemple est un cas limite du précédent.

### 3.5.3 Barrière de potentiel et effet tunnel

Le potentiel est donné par

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{si } |x| \leq a, \\ 0 & \text{si } |x| > a. \end{cases}$$

avec  $V_0 > 0$ .

**États d'énergie  $E > V_0$**  Une solution  $\phi$  est de la forme

$$\phi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{si } x \leq -a, \\ Ce^{i\kappa x} + De^{-i\kappa x} & \text{si } -a \leq x \leq a, \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} & \text{si } a \leq x, \end{cases}$$

avec  $\hbar k = \sqrt{2mE}$  et  $\hbar \kappa = \sqrt{2m(E - V_0)}$ . En particulier,  $k > \kappa$ .

Les conditions de continuité de  $\phi$  et de sa dérivée en  $\pm a$  permettent de calculer les coefficients de réflexion et de transmission. Contrairement au comportement classique, il y a une réflexion partielle ( $R > 0$ ).

**États d'énergie  $E < V_0$**  Une solution  $\phi$  est de la forme

$$\phi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{si } x \leq -a, \\ Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} & \text{si } -a \leq x \leq a, \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} & \text{si } a \leq x, \end{cases}$$

avec  $\hbar k = \sqrt{2mE}$  et  $\hbar \kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}$ .

Les conditions de continuité de  $\phi$  et de sa dérivée en  $\pm a$  permettent de calculer les coefficients de réflexion et de transmission.

Contrairement au comportement classique,  $T > 0$ , phénomène typiquement quantique qui porte le nom d'effet tunnel : une particule peut traverser une barrière de potentiel même si elle n'a pas l'énergie classiquement nécessaire, comme s'il y avait un tunnel dans cette barrière. Le coefficient  $T$  tend exponentiellement vite vers 0 dans les limites classiques  $\hbar \rightarrow 0$  ou  $m \rightarrow +\infty$  ou  $V_0 - E \rightarrow +\infty$  ou  $a \rightarrow +\infty$ . Cet effet est à la base du fonctionnement du microscope à effet tunnel.

**Exercice 3.10.** Pourquoi ne considère-t-on pas de « barrière infinie » comme dans le cas des puits ? Pourquoi n'y a-t-il pas d'états liés pour la marche de potentiel et la barrière de potentiel ?

**Barrière de Dirac** Le potentiel est

$$V = v \delta$$

avec  $v > 0$ . On peut le considérer comme un cas limite de la barrière de potentiel, avec  $aV_0 = v$  et  $a \rightarrow 0$ .

**Exercice 3.11.** Étudier les états stationnaires et calculer les coefficients de réflexion et de transmission pour ce potentiel (méthodes analogues à celles du puits de Dirac). Pourquoi n'y a-t-il pas d'états liés ?

### 3.6 L'oscillateur harmonique unidimensionnel

#### 3.6.1 L'oscillateur harmonique classique

Un exemple d'oscillateur harmonique classique est donné par une masse  $m$  attachée par un ressort de raideur  $k$  à un point fixe. En prenant comme origine le point d'équilibre, la force exercée par le ressort sur la masse est  $F = -kx$  donc le potentiel harmonique est  $V = \frac{1}{2}kx^2$ . L'équation du mouvement s'écrit  $m\ddot{x} = -kx$ , donc si la masse est lâchée sans vitesse initiale en  $x_0$  à  $t = 0$ , le mouvement s'écrit  $x(t) = x_0 \cos(\omega t)$  avec  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ . La vitesse est  $v(t) = -x_0\omega \sin(\omega t)$  donc l'énergie cinétique est  $E_c(t) = \frac{1}{2}m\dot{x}_0^2 \sin^2(\omega t)$ , et l'énergie potentielle est  $V(x(t)) = \frac{1}{2}kx_0^2 \cos^2(\omega t)$ , donc on a bien  $E = \frac{1}{2}kx_0^2$  constante.

**Exercice 3.12.** Calculer la loi de probabilité de la position pour l'oscillateur harmonique classique.

#### 3.6.2 L'oscillateur harmonique quantique

Par extension, on appelle oscillateur harmonique tout système de masse  $m$  dans un potentiel de la forme

$$V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \quad (\text{potentiel harmonique})$$

où  $\omega$  est un paramètre qui a la dimension d'une pulsation (mais non relié au  $\omega$  de la sous-section précédente). Puisque  $V_\infty = +\infty$ , tous les états sont liés.

L'oscillateur harmonique est très important, car on voit qu'il modélise les petites oscillations autour d'un équilibre stable non-dégénéré de tout potentiel : si  $x_0$  est un tel équilibre pour un potentiel  $W$ , alors  $W'(x_0) = 0$  et  $W''(x_0) > 0$ , donc autour de ce point,

$$W(x_0 + x) - W(x_0) \simeq \frac{1}{2} W''(x_0)(x - x_0)^2$$

qui est bien un potentiel harmonique.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \phi'' + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \phi = E\phi$$

soit

$$\phi'' + \left( \frac{2m}{\hbar^2} E - \left( \frac{m\omega x}{\hbar} \right)^2 \right) \phi = 0.$$

Nous allons, comme souvent en physique, nous ramener à un problème sans dimension. Pour cela, on remarque qu'une énergie caractéristique du problème est  $\hbar\omega$  et une longueur caractéristique est  $a = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ .

On pose donc  $\epsilon = \frac{E}{\hbar\omega}$  et  $y = \frac{x}{a}$ . L'équation différentielle en  $\phi$  devient  $a^2 \phi'' + (2\epsilon - y^2)\phi = 0$ . Finalement, on définit  $\varphi: y \mapsto \sqrt{a}\phi(x)$ , donc  $\varphi''(y) = a^2 \sqrt{a}\phi''(x)$ , donc on obtient l'équation différentielle en  $\varphi$

$$\varphi'' + (2\epsilon - y^2)\varphi = 0.$$

De façon équivalente, on peut partir de l'équation aux valeurs propres  $\hat{H}\phi = E\phi$  avec

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2. \quad (\text{hamiltonien harmonique})$$

Après changement de variable, on a  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 = \frac{E}{2\epsilon} \left( -\frac{d^2}{dy^2} + y^2 \right)$ . Donc  $\hat{H}\phi = E\phi$  si et seulement si  $\hat{K}\varphi = \epsilon\varphi$  avec  $\hat{K} = \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} \right)$ , d'où la même équation, vue comme un problème de

valeurs propres,

$$\left(y^2 - \frac{d^2}{dy^2}\right)\varphi = 2\epsilon\varphi.$$

Pour résoudre cette équation, commençons par trouver le comportement asymptotique de ses solutions. Si  $|y| \gg 1$ , l'équation devient  $\varphi'' = y^2\varphi$ , donc une solution de  $\varphi' = \pm y\varphi$  est un bon candidat. En effet, une telle solution satisfait  $\varphi'' = (\pm y\varphi)' = \pm(y\varphi' + \varphi) = (y^2 \pm 1)\varphi \simeq y^2\varphi$ . Ces solutions sont données par  $\varphi(y) = e^{\pm y^2/2}$ , et on ne retient que la solution  $\varphi_0(y) = e^{-y^2/2}$  pour des questions de normabilité. Notons  $\varphi(y) = \varphi_0(y)f(y)$ . Alors  $f$  est solution de l'équation

$$f'' - 2yf' + (2\epsilon - 1)f = 0$$

et on cherche une solution sous la forme d'une série entière  $f(y) = \sum_{n \geq 0} a_n y^n$ . Le coefficient de  $y^n$  du membre de gauche de l'équation est  $(n+2)(n+1)a_{n+2} - 2na_n + (2\epsilon - 1)a_n$  et doit être nul, d'où la relation de récurrence

$$a_{n+2} = \frac{2n+1-2\epsilon}{(n+1)(n+2)}a_n$$

avec  $a_0$  et  $a_1$  donnés<sup>5</sup>. Puisque le potentiel est pair, on sait (exercice 3.1) qu'il existe une base formée d'états pairs et impairs. Après normalisation, on peut donc se ramener aux cas  $a_0 \neq 0$  et  $a_1 = 0$  (états pairs) et  $a_0 = 0$  et  $a_1 \neq 0$  (états impairs). Étudions le comportement asymptotique des  $a_n$ . Si  $n \gg 1$ , alors  $a_{n+2} \simeq \frac{2}{n}a_n$ . Dans le cas d'états pairs, si aucun  $a_{2n}$  n'est nul, cela implique  $a_{2n} \sim \frac{a_0}{n!}$ , donc  $f(y) \sim a_0 e^{y^2}$  en  $\pm\infty$  (ceci demande une justification laissée en exercice) et  $f(y)e^{-y^2/2} \sim a_0 e^{y^2/2}$  n'est pas normable, donc n'est pas une solution acceptable. Donc dans le cas pair comme dans le cas impair (qui est similaire), il existe un  $n_0 \in \mathbb{N}$  tel que  $a_{n_0+2} = 0$  et  $a_{n_0} \neq 0$ , donc  $\epsilon = n_0 + \frac{1}{2}$  et  $f$  est un polynôme pair de degré  $n_0$ , appelé polynôme de Hermite  $H_{n_0}$  (à un facteur près).

Les niveaux d'énergie sont donc les demi-entiers positifs (non entiers)

$$\epsilon_n = n + \frac{1}{2} \quad n \in \mathbb{N}.$$

et les fonctions correspondantes normalisées sont  $\varphi_n(y) = (\sqrt{\pi}2^n n!)^{-1/2} e^{-y^2/2} H_n(y)$ , appelées fonctions de Hermite, où les  $H_n$  sont les polynômes de Hermite<sup>6</sup> donnés par

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} (e^{-y^2}).$$

**Exercice 3.13** (Polynômes de Hermite). Montrer que  $H_0 = 1$ ,  $H_1(y) = 2y$  et  $H_{n+1}(y) = 2yH_n(y) - 2nH_{n-1}(y)$ . En déduire que chaque  $H_n$  est un polynôme de degré  $n$  à coefficients entiers, pair (resp. impair) si  $n$  est pair (resp. impair), et que son coefficient dominant est  $2^n$ . Calculer  $H_2$  et  $H_3$ . Montrer que  $H'_n = 2nH_{n-1}$  et  $H''_n - 2yH'_n + 2nH_n = 0$ .

En revenant au problème initial avant changement de variable, on obtient

$$\phi_n(x) = (a\sqrt{\pi}2^n n!)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{a}\right)^2} H_n\left(\frac{x}{a}\right)$$

et

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

5. Il est normal qu'on ait deux degrés de liberté pour une équation différentielle linéaire du second ordre.

6. Ce sont les polynômes de Hermite avec la convention « physique » par opposition à la convention « probabiliste ».

**Exercice 3.14.** \*En utilisant les résultats de l'exercice précédent, montrer que pour tout  $n \geq 0$  on a  $\hat{x}\phi_n(x) = \frac{a}{\sqrt{2}} (\sqrt{n}\phi_{n-1}(x) + \sqrt{n+1}\phi_{n+1}(x))$  et  $\hat{p}\phi_n = \frac{1}{a\sqrt{2}} (\sqrt{n}\phi_{n-1} - \sqrt{n+1}\phi_{n+1})$ .\* Écrire les « matrices » de  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$  dans la base hilbertienne formée des  $\phi_n$ . Calculer la « matrice » de  $\hat{H}$  dans cette base.

**Exercice 3.15.** Résoudre par la méthode des séries entières les équations différentielles  $y' - ay = 0$  et  $(t - a)y' + y = 0$  avec  $a \in \mathbb{R}$ .

---

7. Lorsque  $n = 0$ , on ignore les termes  $\sqrt{n}\phi_{n-1}$ .

# Chapitre 4

## L'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène est l'un des seuls systèmes quantiques réels (c'est-à-dire autres que les cas d'école du chapitre précédent) que l'on peut résoudre explicitement. Les atomes et ions hydrogénoïdes, c'est-à-dire ayant un unique électron (ou muon), sont aussi résolubles de façon exacte. Pour les autres atomes, les forces d'interaction entre électrons<sup>1</sup> rendent le système non résoluble de façon exacte, et on a recours à des méthodes d'approximation qui sortent du cadre de ce cours.

Nous présentons ici l'aspect purement spatial (et non-relativiste) du problème, en négligeant les effets dus aux spins de l'électron et du noyau (couplages spin-orbite et spin-spin). Puisque le noyau est beaucoup plus massif que l'électron (environ 1800 fois), on peut le supposer fixe, et considérer que l'électron évolue dans le potentiel créé par le noyau. Si le rapport des masses n'était pas aussi grand, on pourrait quand même se ramener au problème à un corps en passant dans le référentiel barycentrique, comme en mécanique classique.

### 4.1 Équation de Schrödinger dans un potentiel central

Soit  $V$  un potentiel central dans  $\mathbb{R}^d$ , c'est-à-dire tel qu'il existe une fonction  $\tilde{V}$  telle que  $V(\mathbf{x}) = \tilde{V}(\|\mathbf{x}\|)$ . On notera  $\tilde{V} = V$ ,  $\|\mathbf{x}\| = r$ . Il est donc naturel d'exprimer l'équation de Schrödinger, ou de façon équivalente le hamiltonien, en coordonnées sphériques. Pour cela, on écrit le laplacien en coordonnées sphériques  $(r, \vartheta)$  où  $r$  est la coordonnée radiale et  $\vartheta \in \mathbb{S}^{d-1}$  est la coordonnée angulaire. On a

$$\Delta = \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{d-1} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Delta_{\text{ang}} \quad (\text{laplacien en coordonnées sphériques})$$

pour tout  $d \geq 1$ , où  $\Delta_{\text{ang}}$  ne dépend que des variables angulaires. Cette expression généralise les expressions pour  $d = 1$ , où  $\Delta_{\text{ang}} = 0$ , en coordonnées polaires  $(r, \theta)$  pour  $d = 2$ , où  $\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$  et en coordonnées sphériques  $(r, \theta, \phi)$  pour  $d = 3$ , où

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

On cherche des solutions à variables séparées, donc de la forme  $\phi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\vartheta)$ . On a alors

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{d-1} R'(r) \right) Y(\vartheta) + \frac{1}{r^2} R(r) \Delta_{\text{ang}} Y(\vartheta) \right) + (V(r) - E) \phi(\mathbf{r}) = 0$$

donc en multipliant par  $-\frac{2m}{\hbar^2} r^2$  et en divisant par  $\phi(\mathbf{r})$  on obtient

$$\frac{1}{r^{d-3}} \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{d-1} R'(r) \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 (E - V(r)) = -\frac{\Delta_{\text{ang}} Y(\vartheta)}{Y(\vartheta)}$$

---

1. Contrairement au cas de planètes orbitant autour d'une étoile, les forces d'interaction entre électrons ne sont pas négligeables. En effet, alors que les masses des planètes sont en général négligeables devant celle de l'étoile, la charge électrique d'un électron est égale (en valeur absolue) à celle d'un proton.

et par l'argument classique ce nombre est une constante, sans dimension, que l'on note  $K \in \mathbb{C}$ .

La partie angulaire donne

$$\Delta_{\text{ang}} Y(\vartheta) + KY(\vartheta) = 0$$

et la partie radiale donne

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^{d-1} R'(r) \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^{d-1} \left( E - V(r) - \frac{\hbar^2 K}{2m r^2} \right) R(r) = 0.$$

## 4.2 L'équation angulaire et les harmoniques sphériques

L'équation angulaire

$$\Delta_{\text{ang}} Y(\vartheta) + KY(\vartheta) = 0 \quad (\text{équation angulaire})$$

où  $Y$  est une fonction sur la sphère  $\mathbb{S}^{d-1}$ , ne dépend pas du potentiel central. Ses solutions non nulles s'appellent les *harmoniques sphériques*.

Pour  $d = 2$ , les seules harmoniques sphériques sont les constantes non nulles, correspondant à la valeur propre 0 qui est donc non-dégénérée. Dès que  $d \geq 3$ , la théorie devient beaucoup plus riche. Une base hilbertienne de  $L^2(\mathbb{S}^{d-1} \rightarrow \mathbb{C})$  est donnée par des harmoniques sphériques  $Y_{l_1, \dots, l_{d-1}}$  indexées par  $d - 1$  entiers satisfaisant  $|l_1| \leq l_2 \leq \dots \leq l_{d-1}$ . On peut trouver ces harmoniques sphériques par récurrence sur la dimension et par la méthode de séparation des variables. Elles correspondent aux valeurs propres  $-K = -l(l + d - 2)$ , de dégénérescence  $\binom{l+d-1}{d-1} - \binom{l+d-3}{d-1}$  où on a noté  $l = l_{d-1}$ . L'harmonique sphérique fondamentale normalisée est  $Y_{0, \dots, 0} = (\text{Vol}(\mathbb{S}^{d-1}))^{-1/2}$ .

Lorsque  $d = 3$ , on écrit généralement<sup>2</sup>  $l_1 = m$  et  $l_2 = l$  pour les indices, donc  $|m| \leq l$  et les harmoniques sphériques s'écrivent  $Y_{l_1, l_2} = Y_l^m$ , correspondant à la valeur propre  $-K = -l(l + 1)$  de dégénérescence  $2l + 1$ . Leur expression fait intervenir les polynômes de Legendre.

## 4.3 L'équation radiale

L'équation radiale s'écrit

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^{d-1} R'(r) \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^{d-1} \left( E - V(r) - \frac{\hbar^2 K}{2m r^2} \right) R(r) = 0.$$

Pour simplifier, faisons le changement de fonction  $R(r) = r^\alpha u(r)$ . On a donc  $R'(r) = \alpha r^{\alpha-1} u(r) + r^\alpha u'(r)$  et  $\frac{\partial}{\partial r} (r^{d-1} R'(r)) = \alpha(d + \alpha - 2)r^{d+\alpha-3} u(r) + (d + 2\alpha - 1)r^{d+\alpha-2} u'(r) + r^{d+\alpha-1} u''(r)$ . Pour éliminer le terme en  $u'$ , on pose  $\alpha = \frac{1-d}{2}$ , de telle sorte que  $\frac{\partial}{\partial r} (r^{d-1} R'(r)) = \frac{1-d}{2} r^{(d-5)/2} u(r) + r^{(d-1)/2} u''(r)$ , d'où l'équation

$$\frac{1-d}{2} r^{(d-5)/2} u(r) + r^{(d-1)/2} u''(r) + \frac{2m}{\hbar^2} r^{(d-1)/2} \left( E - V(r) - \frac{\hbar^2 K}{2m r^2} \right) u(r) = 0$$

qui se simplifie pour donner

$$-\frac{\hbar^2}{2m} u'' + V_{\text{eff}} u = E u \quad (\text{équation radiale})$$

avec un « potentiel efficace »  $V_{\text{eff}}$  donné par<sup>3</sup>  $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{K+(d-1)(d-3)/4}{r^2}$ . Le terme supplémentaire peut être vu comme un terme centrifuge (on a vu à la section précédente que  $K = K_l \geq 0$ ).

Pour les états liés, il y a donc une condition de quantification pour chaque  $K_l$ , et donc des états stationnaires  $\phi_{n, l_1, \dots, l_{d-1}}(\mathbf{r}) = R_{n, l}(r) Y_{l_1, \dots, l_{d-1}}(\vartheta)$  d'énergie  $E_{n, l}$ . En particulier pour  $d = 3$ , on a des états stationnaires  $\phi_{n, m, l}(\mathbf{r}) = R_{n, l}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$  d'énergie  $E_{n, l}$ .

2. Attention, ce  $m$  n'a rien à voir avec une masse ; c'est juste un indice traditionnellement noté ainsi.

3. Si  $d = 1$ , on a  $\Delta_{\text{ang}} = 0$  donc  $K = 0$  et  $V_{\text{eff}} = V$ .

**Exemple : puits infini sphérique** Le potentiel est donné par  $V(r) = 0$  si  $r < L$  et  $+\infty$  sinon. Le seul cas résoluble explicitement est tel que  $4K + (d-1)(d-3) = 0$ , donc nécessairement  $d = 1$  et  $K = 0$ , ou  $d = 3$  et  $l = 0$ . Le premier cas est le puits infini unidimensionnel traité au chapitre précédent. Dans le deuxième cas,  $u$  satisfait la même équation qu'une solution pour le puits infini unidimensionnel, avec les mêmes conditions aux limites ( $u(L) = 0$  comme dans le cas unidimensionnel, et on admet ici qu'une solution physiquement réalisable satisfait toujours  $u(0) = 0$  si  $V$  est localement borné en 0). On a donc  $\psi_{n,0,0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi L}} \frac{1}{r} \sin(n\pi r/L)$  d'énergie  $E_{n,0} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2$  avec  $n \in \mathbb{N}_{>0}$ . Les états avec  $l > 0$  font intervenir les fonctions de Bessel et de Neumann sphériques.

## 4.4 L'atome d'hydrogène

Le potentiel électrostatique dans lequel se trouve l'électron est donné par

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

où  $e$  est la charge élémentaire (celle du proton et (au signe près) de l'électron) et  $\epsilon_0$  est la constante électrique (ou permittivité du vide).

On utilise des méthodes analogues à celles qu'on a utilisées pour l'oscillateur harmonique (réduction à des variables sans dimension, recherche d'une solution approchée, puis méthode des séries entières) et la condition de quantification de l'énergie pour les états liés apparaît d'une façon très similaire. On trouve

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \quad n \in \mathbb{N}_{>0}$$

avec  $E_1 = -\frac{1}{2}m_e c^2 \alpha^2 \simeq -2,179\,872 \times 10^{-18}$  J. On rappelle que  $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \simeq \frac{1}{137,036}$  est la constante de structure fine, nombre sans dimension.

Un atome peut absorber ou émettre un photon lorsqu'un de ses électrons passe d'un niveau d'énergie à un autre, et la conservation de l'énergie impose que l'énergie de ce photon est  $E = \hbar\omega = E_1 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$  (pour l'hydrogène). Ces niveaux d'énergie, donc de longueur d'onde des photons, s'observent dans les spectres d'émission ou d'absorption des atomes. La formule ci-dessus avait été trouvée expérimentalement par Rydberg (les raies d'absorption se répartissent en séries correspondant à un  $n_1$  donné ; les premières sont les séries de Lyman, Balmer, Paschen... ). Un des grands succès de la mécanique quantique fut l'explication donnée par Bohr de cette formule.

Puisque les  $E_n$  sont des valeurs propres, on voit que la notion mathématique de spectre est intimement liée à celle de spectre atomique. Cette connexion n'est cependant qu'un heureux hasard, puisque ces deux termes existaient avant que la connexion soit établie.<sup>5</sup>

Le calcul donnant  $E_n$  montre que nécessairement  $n > l$ . En fait, les  $E_{n',l}$  trouvés dans le calcul ne dépendent que de  $n' + l$ , et on note  $n = n' + l + 1$ . Le degré de dégénérescence de ce niveau est donc  $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ .

Les fonctions d'onde radiales correspondantes font intervenir les polynômes de Laguerre. Celle correspondant à  $E_1$  est  $R_{1,0}(r) = 2a^{-3/2} e^{-r/a}$  où  $a = \frac{\hbar}{m_e c \alpha} \simeq 0,529\,177\,21 \times 10^{-10}$  m est le **rayon de Bohr**.

Les fonctions d'onde des états liés s'appellent les **orbitales atomiques**. Elles sont de la forme

$$\phi_{n,m,l}(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

d'énergie  $E_n$ , avec  $|m| \leq l < n$  et dégénérescence  $n^2$ . L'état fondamental est

$$\phi_{1,0,0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}.$$

4. Cette énergie est souvent donnée en électron-volt, où  $1 \text{ eV} \simeq 1,602\,18 \times 10^{-19}$  J. On a alors  $E_1 \simeq -13,605\,692 \text{ eV}$ .

5. Le terme « spectre » en mathématiques semble avoir été choisi par Wirtinger en 1897 en vague analogie avec des spectres moléculaires, puis repris par Hilbert. L'analogie s'est révélée beaucoup plus profonde que prévu.

**Exercice 4.1.** Calculer  $\langle r \rangle$  et le rayon le plus probable pour l'état fondamental (attention : nous sommes dans l'espace à 3 dimensions).

## Chapitre 5

# Principes de la mécanique quantique

Dans les chapitres précédents, guidés par l'expérience de la double fente, nous avons étudié la mécanique ondulatoire, forme de la mécanique quantique développée principalement par Schrödinger et de Broglie autour de 1925. Nous avons énoncé quatre principes dans ce cadre, qui permettent de fonder la théorie.

Autour de la même période, Heisenberg et Born développaient la mécanique matricielle, et Dirac en donnait une forme un peu plus générale basée sur les relations de commutation des observables. Schrödinger et Dirac montrèrent l'équivalence de ces deux concepts, et un cadre unificateur fut donné par Hilbert et Von Neumann en 1927. Cette formulation, que nous présentons dans ce chapitre, donne des fondations plus simples et plus cohérentes à la mécanique quantique. Elle permet aussi de traiter des problèmes plus généraux que la mécanique ondulatoire, puisqu'il existe des observables (comme le spin d'une particule, voir Chapitre 6) qui n'ont pas d'analogue classique et qui ne peuvent donc pas être étudiées dans le cadre de la mécanique ondulatoire.

Notre fil directeur reste les quatre questions posées au chapitre 1, auxquelles nous répondons par quatre principes analogues à ceux déjà formulés pour la mécanique ondulatoire mais plus généraux.

### 5.1 Espace des états

L'**espace des états** d'un système est l'espace des états possibles de ce système, où par « état » on entend une description complète du système, qui permet de déterminer son évolution. Pour un système classique de  $n$  particules en dimension  $d$ , l'espace des états est  $\mathbb{R}^{2nd}$  (pour chaque particule, on spécifie ses vecteurs position et vitesse). En mécanique ondulatoire, pour un système d'une particule en dimension  $d$ , l'espace des états est  $L^2(\mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{C})$ . Quelles propriétés demandons-nous à un espace des états ? Nous voulons conserver le principe de superposition, donc il nous faut une structure d'espace vectoriel, ne serait-ce que pour exprimer ce principe. Un espace vectoriel réel ne suffit pas (voir l'exercice 2.2), donc nous demandons un espace vectoriel complexe. Comme nous l'avons vu, la théorie des observables repose grandement sur les notions de produit scalaire et d'opérateur hermitien, donc nous demandons un espace vectoriel préhilbertien. Enfin, la complétude d'un espace métrique est une propriété très importante, et sur laquelle reposent de nombreux théorèmes<sup>1</sup>, ce qui nous amène à poser le principe suivant.

#### Principe I

L'espace des états d'un système quantique est un espace de Hilbert. L'état du système à un instant  $t$  est complètement décrit par son **vecteur d'état**  $\psi(t)$ , qui est un vecteur normé de cet espace.

1. à commencer par le théorème du point fixe pour une contraction et ses conséquences le théorème de Cauchy-Lipschitz et les théorèmes d'inversion locale et des fonctions implicites.

Puisque les vecteurs d'état sont normés, et que deux vecteurs ne différant que par une phase globale représentent le même état, l'espace des états est en fait l'espace projectif de cet espace de Hilbert, mais il est plus simple de considérer l'espace de Hilbert non projectivisé.

## 5.2 Notation de Dirac

Il est courant en mécanique quantique d'utiliser un système de notations dû à Dirac et pouvant se révéler plus commode que la notation classique. Soit  $\mathcal{H}$  est un espace de Hilbert complexe. On note son produit scalaire  $\langle \cdot, \cdot \rangle$ . Un vecteur  $\psi$  de  $\mathcal{H}$  se note  $|\psi\rangle$ . Il définit une forme linéaire continue sur  $\mathcal{H}$  par  $\phi \mapsto \langle \psi | \phi \rangle$ , que l'on note  $\langle \psi |$ . On a donc  $\langle \psi | (|\phi\rangle) = \langle \psi | \phi \rangle$ . Traditionnellement, une forme linéaire  $\langle \psi |$  se nomme un *bra* et un vecteur  $|\phi\rangle$  se nomme un *ket*, puisque leur concaténation est un crochet (« bracket » en anglais). Par exemple, la propriété pour une famille  $(\psi_n)$  de vecteurs de  $\mathcal{H}$  d'être orthonormale s'écrit

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}.$$

Si  $\hat{A} \in \mathcal{L}(\mathcal{H})$ , et  $\psi \in \mathcal{H}$ , on définit  $\langle \psi | \hat{A} : |\phi\rangle \rightarrow \langle \psi | (\hat{A}|\phi\rangle)$  qui est bien une forme linéaire continue. On a donc  $(\langle \psi | \hat{A}) |\phi\rangle = \langle \psi | (\hat{A}|\phi\rangle)$  et on note ce scalaire  $\langle \psi | \hat{A} |\phi\rangle$ . Par définition de l'adjoint, on voit donc que  $\langle \psi | \hat{A}$  est la forme linéaire associée au vecteur  $\hat{A}^* \psi$ .

Si  $\mathcal{H}$  est de dimension finie, ces produits s'interprètent comme produits de matrices lignes, carrées et colonnes. Si  $A$  est la matrice de  $\hat{A}$  dans la base hilbertienne  $(\psi_n)$ , alors  $A_{m,n} = \langle \psi_m | \hat{A} | \psi_n \rangle$ .

En dimension infinie, les mêmes règles restent valables. Il suffit de remarquer qu'on peut considérer

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &: \mathbb{C} \rightarrow \mathcal{H} \\ \langle \psi | &: \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C} \\ \hat{A} &: \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}. \end{aligned}$$

Avec ces identifications,  $\langle \psi |$  est l'adjoint<sup>3</sup> de  $|\psi\rangle$  (voir l'appendice C). La propriété de l'adjoint  $(uv)^* = v^*u^*$  permet donc de calculer les adjoints de ces produits. Par exemple,  $(\lambda \langle \psi | \hat{A} | \phi \rangle)^* = \lambda^* |\phi\rangle^* \hat{A}^* \langle \psi |^* = \lambda^* \langle \phi | \hat{A}^* | \psi \rangle$ .

**Exercice 5.1.** Si  $\phi \in \mathcal{H}$ , que représente  $|\phi\rangle \langle \phi|$ ? Si  $(\phi_n)$  est une base hilbertienne d'un sous-espace vectoriel (fermé) de  $\mathcal{H}$ , que représente  $\sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n|$ ? Si l'opérateur  $\hat{A}$  est diagonal dans une base hilbertienne  $(\phi_n)$  de  $\mathcal{H}$ , donner une écriture simple de  $\hat{A}$  faisant apparaître ses valeurs propres  $a_n$  et vecteurs propres  $\phi_n$ .

D'après l'exercice précédent, si  $(\phi_n)$  est une base hilbertienne de  $\mathcal{H}$ , alors

$$\text{id}_{\mathcal{H}} = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n|$$

donc tout vecteur  $|\psi\rangle$  s'écrit  $|\psi\rangle = \sum_n \langle \phi_n | \psi \rangle |\phi_n\rangle$ , expression qui n'est autre que sa décomposition dans la base  $(\phi_n)$ .

## 5.3 Évolution d'un système

Dans le cadre de la mécanique ondulatoire, l'évolution d'un système est régie par l'équation de Schrödinger, qui est une équation aux dérivées partielles et n'a pas de sens dans le cadre présent. Cependant, nous avons vu que nous pouvons la formuler en termes de l'opérateur hermitien  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V$ . Nous posons donc comme deuxième principe le principe suivant.

2. Rappelons (théorème de Riesz) que toutes les formes linéaires continues sur un espace de Hilbert sont de cette forme.

3. pour le produit scalaire standard sur  $\mathbb{C}$ , c'est-à-dire  $\langle \alpha, \beta \rangle = \alpha^* \beta$ .

**Principe II**

Étant donné un système ayant pour espace des états l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}$ , il existe un opérateur hermitien  $\hat{H}$  sur  $\mathcal{H}$ , appelé **hamiltonien** du système, tel que l'évolution du système vérifie l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle. \quad (\text{équation de Schrödinger})$$

**Conservation de la norme** Comme au chapitre 1, nous devons vérifier qu'un vecteur d'état reste normé au cours de l'évolution. Si  $\psi$  est une solution de l'équation d'évolution, alors

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \|\psi(t)\|^2 &= \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle \\ &= \langle \psi(t) | \frac{d}{dt} \psi(t) \rangle + \langle \frac{d}{dt} \psi(t) | \psi(t) \rangle \\ &= \langle \psi(t) | \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi(t) \rangle + \langle \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi(t) | \psi(t) \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | \hat{H} \psi(t) \rangle - \frac{1}{i\hbar} \langle \hat{H} \psi(t) | \psi(t) \rangle \\ &= 0 \end{aligned}$$

où l'avant-dernière égalité vient de la sesquilinearité du produit scalaire et la dernière égalité vient du caractère hermitien de  $\hat{H}$ . La norme est donc bien conservée. Un calcul similaire montre que le produit scalaire est conservé (ce qui est de toute façon une conséquence de la conservation de la norme comme on le voit par polarisation).

Ce calcul semble plus simple que celui du chapitre 1, où on avait dû faire des hypothèses supplémentaires de convergence et de régularité, alors que le cadre présent est plus général. C'est qu'en fait, toute la difficulté est de prouver qu'un potentiel donné conduit à un opérateur hermitien, donc un hamiltonien valable physiquement.

Nous supposons dorénavant que le hamiltonien est indépendant du temps, c'est-à-dire que le système est isolé. Supposons aussi que  $\hat{H}$  a un spectre discret formé de niveaux d'énergie  $E_n$ . En modifiant le formalisme, les résultats qui suivent restent vrais dans le cas général (en remplaçant sommes par intégrales). Nous décrivons brièvement ce formalisme à la fin de la section suivante.

Notons  $|\phi_n\rangle$  les états stationnaires, c'est-à-dire tels que  $\hat{H} |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle$ . Comme on l'a vu au chapitre 2, ils évoluent en  $|\psi_n(t)\rangle = e^{-iE_n t/\hbar} |\phi_n\rangle$ . Calculons l'évolution d'un état  $|\psi(0)\rangle$ . Puisque les  $|\phi_n\rangle$  forment une base hilbertienne, on peut écrire  $|\psi(0)\rangle = \sum_n \langle \phi_n | \psi(0) \rangle |\phi_n\rangle$ . Par linéarité de l'équation de Schrödinger, on obtient

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \langle \phi_n | \psi(0) \rangle e^{-iE_n t/\hbar} |\phi_n\rangle.$$

On peut aussi chercher  $|\psi(t)\rangle$  sous la forme  $\sum_n \lambda_n(t) |\phi_n\rangle$ . Alors, par liberté topologique de la famille  $(|\phi_n\rangle)$ , l'équation de Schrödinger donne  $i\hbar \frac{d\lambda_n}{dt} = E_n \lambda_n$  pour tout  $n$ , donc  $\lambda_n(t) = \langle \phi_n | \psi(0) \rangle e^{-iE_n t/\hbar}$ . Cela redonne en particulier l'évolution des états stationnaires donnée au chapitre 2 (mais en ayant utilisé qu'ils forment une base hilbertienne). Une troisième méthode est de voir que les  $|\psi_n(t)\rangle$  demeurent une base hilbertienne, donc  $|\psi(t)\rangle = \sum_n \langle \psi_n(t) | \psi(t) \rangle |\psi_n(t)\rangle$ , or l'évolution conserve le produit scalaire, donc  $\langle \psi_n(t) | \psi(t) \rangle = \langle \phi_n | \psi(0) \rangle$ , ce qui donne de nouveau le résultat voulu.

Puisque le hamiltonien est indépendant du temps, l'équation de Schrödinger s'intègre aisément<sup>4</sup> pour donner

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\psi(0)\rangle \quad \text{avec} \quad \hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}.$$

L'opérateur  $\hat{U}(t)$  est appelé **opérateur d'évolution** ou **propagateur**. Les deux expressions précédentes sont les mêmes, puisque d'après l'exercice 5.1,

$$\hat{H} = \sum_n E_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n|$$

donc  $\hat{U}(t) = \sum_n e^{-iE_n t/\hbar} |\phi_n\rangle \langle \phi_n|$ . Les opérateurs  $\hat{U}(t)$  sont unitaires d'après l'exercice C.11, donc on retrouve la conservation de la norme, qui s'exprime aussi en disant que l'évolution est unitaire. Ils vérifient la propriété importante que  $\hat{U}: \mathbb{R} \rightarrow \mathcal{L}(\mathcal{H})$  est un morphisme de groupes, c'est-à-dire  $\hat{U}(s+t) = \hat{U}(s)\hat{U}(t)$  donc en particulier tous les  $\hat{U}(t)$  commutent et  $\hat{U}(-t) = \hat{U}(t)^* = \hat{U}(t)^{-1}$ .

**Exercice 5.2** (Opérateurs de translation et de rotation). On définit l'opérateur  $\hat{T}(x_0) = e^{-ix_0\hat{p}/\hbar}$  sur l'espace des fonctions  $L^2(\mathbb{R}) \cap \mathcal{C}^\infty(\mathbb{R})$ . Calculer  $\hat{T}(x_0)\psi$  si  $\psi$  est analytique sur  $\mathbb{R}$ . Étendre ce résultat en dimension quelconque. Remarquer la similarité avec l'opérateur d'évolution. \*Montrer que  $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \theta}$  et étudier l'opérateur  $\hat{R}(\theta) = e^{-i\theta_0\hat{L}_z/\hbar}$ .\*

**Exercice 5.3.** On a calculé à l'exercice 2.8 les commutateurs de  $\hat{\mathbf{x}}$  et  $\hat{\mathbf{p}}$  avec le hamiltonien de la mécanique ondulatoire. En utilisant les résultats de l'exercice 2.6, montrer qu'en général, si  $\hat{H}$  est une fonction analytique de  $\hat{\mathbf{x}}$  et  $\hat{\mathbf{p}}$ , alors

$$[\hat{H}, \hat{x}_j] = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \hat{H}}{\partial p_j} \quad \text{et} \quad [\hat{H}, \hat{p}_j] = i\hbar \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_j}$$

et retrouver les résultats de l'exercice 2.8.

## 5.4 Mesure d'une grandeur et effet d'une mesure

Commençons par récrire le principe 3 du chapitre 2 dans le formalisme de ce chapitre. Il dit qu'à toute grandeur physique  $A$  on peut associer un opérateur hermitien  $\hat{A}$  sur  $\mathcal{H}$  tel que l'espérance de la mesure de  $A$  sur un système dans l'état  $|\psi\rangle$  est  $\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ . On a aussi supposé (et cela est vérifié expérimentalement) que l'opérateur correspondant à  $A^n$  est  $\widehat{A^n} = \hat{A}^n$ . Nous avons vu que cela implique le théorème suivant que nous redémontrons dans le formalisme présent.

**Théorème.** *Le résultat d'une mesure de la grandeur  $A$  sur un système dans l'état  $|\psi\rangle$  donne la valeur  $a$  avec certitude si et seulement si  $|\psi\rangle$  est un vecteur propre de  $\hat{A}$  pour la valeur propre  $a$ , c'est-à-dire  $\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$ .*

*Démonstration.* Comme  $\hat{A} - \langle A \rangle \text{id}$  est hermitien, on a  $\sigma_A^2 = \langle \psi | (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 | \psi \rangle = \|(\hat{A} - \langle A \rangle)|\psi\rangle\|^2$ , donc  $\sigma_A = 0$  si et seulement si  $|\psi\rangle$  est vecteur propre de  $\hat{A}$  pour la valeur propre  $\langle A \rangle$ .  $\square$

Supposons maintenant que  $\hat{A}$  a un spectre discret  $(a_n)$ . Dans le cas général, les résultats restent vrais mais ont un sens plus compliqué; voir la fin de cette section.

Les opérateurs  $\hat{A}^n$  étant hermitiens et commutant, ils sont simultanément diagonalisables dans une base hilbertienne  $(\psi_k)$ , donc on peut écrire  $\hat{A}^n = \sum_k a_k^n |\psi_k\rangle \langle \psi_k|$ , et pour tout vecteur  $|\psi\rangle$ , on a  $\hat{A}^n |\psi\rangle = \sum_k a_k^n \langle \psi_k | \psi \rangle |\psi_k\rangle$  donc  $\langle A^n \rangle = \sum_k a_k^n |\langle \psi_k | \psi \rangle|^2$ .

4. Ceci reste vrai si le hamiltonien dépend du temps mais tous les  $\hat{H}(t)$  commutent, en définissant  $\hat{U}(t) = e^{-i/\hbar \int_0^t H(s) ds}$ . Chaque  $\hat{U}(t)$  est toujours unitaire, mais  $\hat{U}$  n'est plus un morphisme comme dans un système isolé (voir ci-dessous). Il est alors commode d'introduire les opérateurs  $\hat{U}(t_1, t_0)$  (avec une définition évidente), qui satisfont  $\hat{U}(t_2, t_1)\hat{U}(t_1, t_0) = \hat{U}(t_2, t_0)$ .

On a en fait traité  $A$  comme la variable aléatoire réelle qui donne le résultat de la mesure de la grandeur  $A$  sur le système dans l'état  $|\psi\rangle$ . On connaît donc les moments (qui sont donc finis) de cette variable aléatoire ainsi que ses valeurs possibles (c'est une conséquence du théorème précédent expliquée au chapitre 2). Sous des conditions très faibles et toujours remplies par des grandeurs physiques, il y a au plus une distribution de probabilité qui a des moments donnés. La distribution de probabilité de  $A$  est donc  $\sum_k |\langle\psi_k|\psi\rangle|^2 \delta_{a_k}$ . Remarquons qu'il peut y avoir des valeurs propres dégénérées, c'est-à-dire  $a_j = a_k$  pour  $j \neq k$ . Pour prendre ce cas en compte et énoncer le principe général relatif aux mesures, on introduit les notations suivantes. Si  $a$  est une valeur propre d'un opérateur  $\hat{A}$ , on note  $\hat{P}_{\hat{A},a}$ , ou  $\hat{P}_a$  lorsqu'il n'y a pas de confusion possible, le projecteur orthogonal sur le sous-espace propre de  $\hat{A}$  pour la valeur propre  $a$ . On a donc

$$\hat{A} = \sum_n a_n |\psi_n\rangle \langle\psi_n| = \sum_{a \in \text{Sp}(\hat{A})} a \hat{P}_a.$$

Si  $(\psi_n)_{n \in S}$  est une base hilbertienne du sous-espace propre associé à la valeur propre  $a$ , on a  $\hat{P}_a = \sum_{n \in S} |\psi_n\rangle \langle\psi_n|$  et  $P(A = a) = \sum_{n \in S} |\langle\psi_n|\psi\rangle|^2 = \|\hat{P}_a |\psi\rangle\|^2$ .

**Principe III**

Soit un système ayant pour espace des états l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}$ .

- a) À toute grandeur physique  $A$  on peut associer un opérateur hermitien  $\hat{A}$  sur  $\mathcal{H}$  appelé **observable** représentant  $A$ .
- b) Les résultats possibles d'une mesure de la grandeur  $A$  sont les valeurs propres de l'observable  $\hat{A}$ .
- c) Si le système mesuré est dans l'état  $|\psi\rangle$  au moment de la mesure de  $A$ , la probabilité d'obtenir le résultat  $a$  est

$$P(A = a) = \|\hat{P}_a |\psi\rangle\|^2 = \langle\psi|\hat{P}_a|\psi\rangle.$$

- d) Si le système mesuré est dans l'état  $|\psi\rangle$ , alors juste après une mesure de la grandeur  $A$  ayant donné le résultat  $a$ , l'état du système est

$$|\psi'\rangle = \frac{\hat{P}_a |\psi\rangle}{\|\hat{P}_a |\psi\rangle\|}.$$

L'égalité dans c) vient du fait qu'un projecteur orthogonal est idempotent et hermitien (voir l'exercice C.8), donc  $\langle\psi|\hat{P}_a|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{P}_a^* \hat{P}_a|\psi\rangle = \|\hat{P}_a |\psi\rangle\|^2$ .

Les énoncés b), c) et d) portent les noms respectifs de principe de quantification, principe de décomposition spectrale et principe de réduction du paquet d'ondes.

**\*Spectre non discret\*** Dans le cas général, où le spectre n'est pas nécessairement discret, et où les opérateurs peuvent être non bornés (voir appendice C), on peut montrer que les opérateurs auto-adjoints sont toujours en quelque sorte « diagonalisables » et on peut leur associer une mesure spectrale qui est une « mesure »  $\hat{P}_{\hat{A}}$  sur  $\mathbb{R}$  à valeurs des projecteurs orthogonaux (en modifiant l'axiome d'additivité finie) et telle que  $\langle\psi|\hat{P}_{\hat{A}}|\psi\rangle$  est la distribution de probabilité de  $A$ .

La relation  $\hat{A} = \sum_n a_n |\psi_n\rangle \langle\psi_n| = \sum_{a \in \text{Sp}(\hat{A})} a \hat{P}_a$  devient  $\hat{A} = \int_{\mathbb{R}} t d\hat{P}_{\hat{A}}(t)$  (on est passé d'une somme discrète à une somme continue de projecteurs orthogonaux ; noter que  $\text{Sp}(\hat{A}) \subseteq \mathbb{R}$ ). Quand le spectre de  $\hat{A}$  est discret, on a  $\hat{P}_{\hat{A}} = \sum_a \hat{P}_a \delta_a$ , ce qui fait le lien entre les deux formulations.

Une autre solution est d'étendre le sens des bras et kets au-delà de l'espace de Hilbert.<sup>5</sup> Par exemple, les vecteurs propres pour l'opérateur position  $\hat{x}$  sont les distributions de Dirac  $|x\rangle = \delta_x$ , correspondant à la valeur propre  $x$ , et les vecteurs propres pour l'opérateur impulsion  $\hat{p}$  sont les ondes de de Broglie  $|p\rangle : x \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$ , correspondant à la valeur propre  $p$ .

En utilisant formellement le produit scalaire de  $L^2(\mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C})$ , on trouve  $\langle x | \psi \rangle = \psi(x)$  et  $\langle p | \psi \rangle = \hat{\psi}(p)$ . La relation caractérisant les familles orthonormales s'écrit  $\langle x | x' \rangle = \delta(x - x')$ , et on a l'identité  $\text{id} = \int |x\rangle \langle x| dx$ , donc  $|\psi\rangle = \int |x\rangle \langle x | \psi \rangle dx = \int \psi(x) |x\rangle dx$  et  $\hat{x} = \int x |x\rangle \langle x| dx$ . La mesure spectrale de  $\hat{x}$  est donc donnée par  $\hat{P}_{\hat{x}}(I) = \int_I |x\rangle \langle x| dx$ , ce qui fait le lien avec le paragraphe précédent. La probabilité de mesurer une position  $x$  à  $\Delta x$  près est donc  $\langle \psi | \hat{P}_{\hat{x}}([x, x + \Delta x]) | \psi \rangle = |\langle x | \psi \rangle|^2 \Delta x$ .

On a des relations similaires dans la base des impulsions, en particulier  $|\psi\rangle = \int \hat{\psi}(p) |p\rangle dp$ . D'autre part, la relation  $\langle x | \psi \rangle = \psi(x)$  donne  $\langle x | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$ . La transformation de Fourier apparaît donc comme un changement de base :  $\psi(x) = \langle x | \psi \rangle = \langle x | \int \hat{\psi}(p) |p\rangle dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int e^{ipx/\hbar} \hat{\psi}(p) dp$ .

## 5.5 L'espace de Hilbert d'un système quantique

On a vu que l'espace de Hilbert d'un système formé d'une seule particule en dimension  $d$  est  $L^2(\mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{C})$ . L'espace de Hilbert associé à un système ayant exactement  $n$  états indépendants est  $\mathbb{C}^n$ . Si l'on a deux systèmes ayant pour espaces des états  $\mathcal{H}_1$  et  $\mathcal{H}_2$ , quel est l'espace des états du système composé? Dans le cas de systèmes et  $n_1$  et  $n_2$  états, le système composé doit avoir  $n_1 n_2$  états. Son espace de Hilbert doit donc être le *produit tensoriel* des espaces de Hilbert de chaque sous-système. Par opposition, dans le cas classique, l'espace des états d'un système composé est le produit cartésien des espaces des états des sous-systèmes, puisque les degrés de liberté s'ajoutent (rappelons que  $\mathbb{C}^m \otimes \mathbb{C}^n = \mathbb{C}^{mn}$ , alors que  $\mathbb{C}^m \times \mathbb{C}^n = \mathbb{C}^{m+n}$ ). La complexité croît donc beaucoup plus vite en mécanique quantique (croissance exponentielle) qu'en mécanique classique (croissance géométrique).

### Systèmes composés

L'espace de Hilbert d'un système composé est le produit tensoriel des espaces de Hilbert des sous-systèmes.

Le produit tensoriel algébrique de deux espaces de Hilbert est un espace préhilbertien.<sup>6</sup> On définit donc le produit tensoriel de deux espaces de Hilbert comme le complété de leur produit tensoriel algébrique. Si  $(\phi_m)$  et  $(\psi_n)$  sont des bases hilbertiennes de deux espaces de Hilbert, alors les tenseurs décomposables  $(\phi_m \otimes \psi_n)$  forment une base hilbertienne de leur produit tensoriel.

On a par exemple  $L^2(\mathbb{R}^{d_1}) \otimes L^2(\mathbb{R}^{d_2}) \simeq L^2(\mathbb{R}^{d_1+d_2})$  où l'isomorphisme est donné par  $\psi_1 \otimes \psi_2 \mapsto ((\mathbf{x}, \mathbf{y}) \mapsto \psi_1(\mathbf{x})\psi_2(\mathbf{y}))$  étendu par linéarité. Ce résultat reste vrai pour des espaces mesurés en utilisant la mesure produit. On peut le montrer en utilisant la caractérisation du produit tensoriel hilbertien par les bases hilbertiennes.

Par exemple, l'espace des états d'un système formé de deux particules n'interagissant pas est, avec des notations évidentes,  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ , et le hamiltonien est  $\hat{H} = \hat{H}_1 \otimes \text{id} + \text{id} \otimes \hat{H}_2$ .

On verra plus loin (chapitre 7) que ceci est vrai si les particules ne sont pas identiques. Si elles le sont, le principe d'identité des indiscernables impose de considérer un sous-espace ou un espace quotient du produit tensoriel, et deux cas peuvent se présenter, suivant que la particule est un boson ou un fermion.

5. En les considérant comme des formes (anti)linéaires sur un sous-espace dense de l'espace de Hilbert. C'est la notion de triplet de Gelfand, ou « rigged Hilbert space ».

6. Avec le produit scalaire défini par  $\langle x_1 \otimes x_2 | y_1 \otimes y_2 \rangle = \langle x_1 | y_1 \rangle \langle x_2 | y_2 \rangle$  et étendu par linéarité.

Un système composé n'est pas toujours formé de plusieurs particules. Par exemple, dans le cas d'une particule dans une boîte, le fait que le potentiel était séparable ( $V(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^d V(x_i)$ ) nous a permis de considérer chaque dimension indépendamment, donc on a travaillé dans  $L^2(\mathbb{R}^d) = \bigotimes_{i=1}^d L^2(\mathbb{R})$  avec un hamiltonien comme ci-dessus, et on a trouvé une base hilbertienne formée de tenseurs décomposables. Un autre exemple est un électron considéré comme un système composé d'un système où on ne se soucie que des grandeurs spatiales et d'un système où on ne se soucie que des grandeurs internes (ici, le spin de l'électron, voir chapitre 6). Le système composé s'écrit donc  $\mathcal{H} = \mathcal{H}^{\text{interne}} \otimes \mathcal{H}^{\text{externe}}$  avec  $\mathcal{H}^{\text{externe}} = L^2(\mathbb{R}^d)$  (et pour une particule de spin 1/2,  $\mathcal{H}^{\text{interne}} = \mathbb{C}^2$ ).

En fait, la question cruciale est moins celle de l'espace de Hilbert adapté que celle des observables adaptées (qui contient en quelque sorte la première question). On peut montrer qu'il n'y a pas de méthode générale permettant d'associer de façon naturelle à tout système classique (avec un espace des états classique et des observables classiques qui sont des fonctions sur cet espace) un espace de Hilbert et des observables quantiques (qui sont des opérateurs auto-adjoints sur cet espace). Ces problèmes de *quantification* sont l'objet de recherches actuelles.

### 5.6 Relations d'incertitude

Les principes que nous venons d'énoncer entraînent des relations d'incertitude plus générales que la relation entre position et impulsion du chapitre 1. Cette section va montrer l'importance fondamentale en mécanique quantique de la non commutation des observables, à laquelle nous avons fait allusion au chapitre 2.

Soient donc  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  deux observables et calculons le produit des écart-types de leur mesure sur un système  $|\psi\rangle$ . On définit les observables centrées  $\hat{A}_0 = \hat{A} - \langle A \rangle$  et  $\hat{B}_0 = \hat{B} - \langle B \rangle$ . Alors

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 = \langle \psi | \hat{A}_0^2 | \psi \rangle \langle \psi | \hat{B}_0^2 | \psi \rangle \geq \left| \langle \hat{A}_0 \psi | \hat{B}_0 \psi \rangle \right|^2$$

d'après l'inégalité de Cauchy-Schwarz. D'autre part,

$$\left| \langle \hat{A}_0 \psi | \hat{B}_0 \psi \rangle \right|^2 = \left| \frac{1}{2} \left( \langle \hat{A}_0 \psi | \hat{B}_0 \psi \rangle + \langle \hat{B}_0 \psi | \hat{A}_0 \psi \rangle \right) \right|^2 + \left| \frac{1}{2i} \left( \langle \hat{A}_0 \psi | \hat{B}_0 \psi \rangle - \langle \hat{B}_0 \psi | \hat{A}_0 \psi \rangle \right) \right|^2$$

et

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}_0 \psi | \hat{B}_0 \psi \rangle + \langle \hat{B}_0 \psi | \hat{A}_0 \psi \rangle &= \langle \psi | \{ \hat{A}_0, \hat{B}_0 \} | \psi \rangle \quad \text{et} \\ \langle \hat{A}_0 \psi | \hat{B}_0 \psi \rangle - \langle \hat{B}_0 \psi | \hat{A}_0 \psi \rangle &= \langle \psi | [ \hat{A}_0, \hat{B}_0 ] | \psi \rangle \end{aligned}$$

où on a défini l'anticommutateur  $\{ \hat{A}, \hat{B} \} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ . On a donc  $\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left( \frac{1}{2} \langle \{ \hat{A}_0, \hat{B}_0 \} \rangle \right)^2 + \left( \frac{1}{2i} \langle [ \hat{A}_0, \hat{B}_0 ] \rangle \right)^2$ . Il est facile de voir que  $[ \hat{A}_0, \hat{B}_0 ] = [ \hat{A}, \hat{B} ]$  et  $\{ \hat{A}_0, \hat{B}_0 \} = \{ \hat{A}, \hat{B} \} - 2\langle A \rangle \langle B \rangle$  puisque les opérateurs  $\langle A \rangle$  id et  $\langle B \rangle$  id commutent avec tout opérateur. On obtient donc

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left( \frac{1}{2} \langle \{ \hat{A}, \hat{B} \} \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle \right)^2 + \left( \frac{1}{2i} \langle [ \hat{A}, \hat{B} ] \rangle \right)^2$$

qui est la relation d'incertitude de Schrödinger. Elle implique la relation d'incertitude de Robertson

$$\sigma_A \sigma_B \geq \left| \frac{1}{2i} \langle [ \hat{A}, \hat{B} ] \rangle \right|. \quad \text{(relation d'incertitude)}$$

Cela montre qu'un état ne peut en général<sup>7</sup> être « localisé » ou « déterminé » en deux grandeurs dont les observables ne commutent pas. Ajoutons ici encore que ce principe n'a a priori rien à voir avec une quelconque mesure mais caractérise des données intrinsèques de l'état.

7. Le membre de droite peut être nul pour certains états, même si le commutateur est non nul.

**Exercice 5.4.** Que donne la relation d'incertitude dans le cas des opérateurs  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$ ?

## 5.7 Application : systèmes à deux états

Il est intéressant d'étudier les systèmes quantiques à deux états pour deux raisons. D'une part, ils forment les systèmes (non triviaux) les plus simples à étudier tout en illustrant les principaux phénomènes quantiques. D'autre part, beaucoup de systèmes peuvent être modélisés ainsi, soit de façon exacte (polarisation de la lumière, spin 1/2), soit de façon approchée (tout système où les deux premiers niveaux d'énergie sont non-dégénérés et éloignés des niveaux supérieurs<sup>8</sup>, par exemple les lasers, les masers, ou un électron dans une molécule diatomique). Notons enfin qu'ils forment des exemples entièrement différents de la mécanique ondulatoire, plus intuitive, mais où l'espace de Hilbert est de dimension infinie.

Un **système à deux états** (indépendants) est un système ayant pour espace des états un espace de Hilbert  $\mathcal{H}$  de dimension 2. L'exercice suivant donne une description des observables d'un tel système.

**Exercice 5.5** (Matrices de Pauli). Montrer que les **matrices de Pauli**

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

forment avec la matrice identité une base de l'espace vectoriel réel des matrices hermitiennes complexes de dimension 2. Calculer leurs éléments propres. Calculer leurs produits.

**Exercice 5.6** (Système à deux états). Soient  $\psi_1$  et  $\psi_2$  deux états propres d'un hamiltonien  $\hat{H}$  pour les énergies  $E_1 < E_2$ . On note  $E_2 - E_1 = \hbar\omega$  et on restreint l'espace des états au plan formé par ces deux états. Soit  $\hat{A}$  l'opérateur qui échange  $\psi_1$  et  $\psi_2$ . Montrer que  $\hat{A}$  est une observable et déterminer ses éléments propres. On notera ses vecteurs propres  $\psi_{\pm}$ . Si le système est dans l'état initial  $\psi_+$ , comment évolue-t-il? Comment varient l'espérance d'une mesure de  $A$  sur ce système et la probabilité de trouver pour la mesure de  $A$  une valeur donnée? Écrire le hamiltonien dans la base  $(\psi_{\pm})$ . Comparer ces résultats à ceux de l'exercice 3.4. Quelle est la signification physique de l'observable  $\hat{A}$ ?

**Exercice 5.7** (Système à trois états). L'exercice précédent peut servir à modéliser un électron dans une molécule diatomique (puits double). Pour une molécule triatomique linéaire, on considère le hamiltonien

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 & -a & 0 \\ -a & E_0 & -a \\ 0 & -a & E_0 \end{pmatrix}$$

avec  $a > 0$ , dans la base formée des vecteurs « électron localisé près de l'atome de gauche » (resp. du centre, de droite). Expliquer la signification physique de l'observable

$$\hat{B} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Calculer les éléments propres de  $\hat{H}$ . Quelle est la probabilité de trouver l'électron au voisinage d'un atome donné dans l'état fondamental? Que donne une mesure de l'énergie sur un électron localisé sur « l'atome de gauche » (valeurs possibles, probabilités, espérance, écart-type)?

8. Cette condition implique qu'un système d'énergie proche du fondamental donnée sera dans une superposition où on peut négliger tous les états d'énergie supérieure. On peut expliquer cela rigoureusement en mécanique statistique par la loi de Boltzmann.

**Exercice 5.8** (Deux systèmes à trois états). a) Soit le hamiltonien

$$\hat{H} = \hbar\omega \begin{pmatrix} a & 0 & b \\ 0 & c & 0 \\ b & 0 & a \end{pmatrix}$$

avec  $a, b, c \in \mathbb{R}$  et  $a - c \neq \pm b$ . Écrire l'évolution du système pour un état initial  $|(1, 0, 0)\rangle$  et pour un état initial  $|(0, 1, 0)\rangle$ .

b) Soient le hamiltonien et l'observable

$$\hat{H} = \hbar\omega \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{A} = a \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}.$$

Quels sont leurs éléments propres ? Écrire l'évolution d'un système dans un état initial quelconque et l'évolution de  $\langle A \rangle$ .

## Polarisation de la lumière

Un exemple typique de système à deux états est celui décrivant la polarisation d'un photon. Commençons par la description classique de la polarisation de la lumière. Le champ électromagnétique est transversal (à la direction de propagation). Par exemple, pour une onde monochromatique plane se déplaçant selon l'axe des  $z$ , le champ électrique<sup>9</sup> est une superposition d'ondes de la forme

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = (E_x \cos(kz - \omega t + \phi_x), E_y \cos(kz - \omega t + \phi_y), 0).$$

Chacune de ces composantes est dite *polarisée* (elliptiquement). Le champ électrique d'une onde monochromatique plane polarisée a donc une composante transverse de la forme

$$\mathbf{E}_\perp(\mathbf{x}, t) = E \Re(\psi e^{i(kz - \omega t)})$$

avec

$$\psi = (\cos(\theta)e^{i\phi_x}, \sin(\theta)e^{i\phi_y})$$

et  $E = \sqrt{E_x^2 + E_y^2}$  et  $E_x = E \cos \theta$  et  $E_y = E \sin \theta$ . Le vecteur  $\psi \in \mathbb{C}^2$  (vecteur de Jones) représente l'état de polarisation de l'onde. Si  $\phi_x \equiv \phi_y$ , on dit que la polarisation est *linéaire* de direction  $\theta$ , et si  $\phi_x \equiv \phi_y \pm \frac{\pi}{2}$  et  $\theta \equiv \frac{\pi}{4}$ , qu'elle est *circulaire* (gauche ou droite suivant le signe de  $\phi$ ). Cette terminologie correspond à la courbe que trace dans un plan transverse donné le vecteur  $\mathbf{E}(\mathbf{x}_0, t)$  au cours du temps.

On considère maintenant un système quantique formé d'un seul photon. On a  $\|\psi\| = 1$  et le vecteur  $e^{i\alpha}\psi$  représente le même état de polarisation que  $\psi$ , donc le système est bien décrit par l'espace des états  $\mathbb{C}^2$ . On choisit comme vecteurs de base les états de polarisations linéaires

$$|\rightarrow\rangle = (1, 0) \quad \text{et} \quad |\uparrow\rangle = (0, 1)$$

appelés par convention états de polarisations horizontale et verticale. Cette base est orthonormée, en particulier  $\langle \rightarrow | \uparrow \rangle = 0$ . L'état de polarisation linéaire d'angle  $\theta$  avec l'horizontale est  $|\theta\rangle =$

9. Le champ magnétique est déterminé par le fait que  $(\mathbf{E}, \mathbf{B}, \mathbf{k})$  est orthogonal direct et  $E = cB$ .

$\cos \theta |\rightarrow\rangle + \sin \theta |\uparrow\rangle$ . Les états de polarisations circulaires gauche et droite forment une autre base orthonormée,

$$|G\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\rightarrow\rangle + i|\uparrow\rangle) \quad \text{et} \quad |D\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\rightarrow\rangle - i|\uparrow\rangle).$$

Comment mesurer l'état de polarisation d'un photon ? On peut poser un filtre polarisant sur son chemin, voir s'il passe ou non, et donner une valeur 1 en cas de transmission et 0 dans le cas contraire. Un filtre linéaire transmet la composante de l'onde parallèle à sa direction et absorbe sa composante orthogonale, donc l'observable correspondant à un filtre linéaire de direction  $\theta$  est  $\hat{A}_\theta = |\theta\rangle\langle\theta|$ .

Si le photon est polarisé linéairement, sans perte de généralité  $|\rightarrow\rangle$ , alors la probabilité de transmission est l'espérance de la mesure, donc  $T_\theta = \langle\rightarrow|\hat{A}_\theta|\rightarrow\rangle = |\langle\rightarrow|\theta\rangle|^2 = (\cos \theta)^2$ . Dans le cas d'une onde formée de nombreux photons, cette quantité représente le rapport des amplitudes lumineuses, c'est-à-dire le coefficient de transmission, et est en accord avec la loi empirique de Malus. Pour une polarisation circulaire, on a par exemple  $\langle G|\hat{A}_\theta|G\rangle = |\langle G|\theta\rangle|^2 = \frac{1}{2}$ .

Si on positionne un filtre polarisant vertical puis un horizontal, tous les photons seront absorbés. Si entre ces deux filtres, on en ajoute un troisième suivant la direction  $\theta$ , c'est-à-dire si on ajoute un obstacle supplémentaire, alors l'absorption n'est plus totale ! Du fait de la « réduction du paquet d'ondes » le rapport d'amplitudes sera en effet  $(\sin \theta \cos \theta)^2$ . On voit aussi qu'on ne peut connaître l'état de polarisation d'un photon selon des directions différentes, puisque les  $\hat{A}_\theta$  ne commutent pas pour des directions différentes (et en particulier, l'ordre des filtres est important).

On retrouvera le même genre de phénomène pour des particules de spin non nul (spin 1/2 pour deux états). En fait, la polarisation du photon est une conséquence de son spin égal à 1.<sup>10</sup>

**Exercice 5.9.** Un milieu biréfringent (certains cristaux comme le quartz et la calcite en sont des exemples) est un milieu dans lequel l'indice de réfraction de la lumière dépend de sa polarisation. On prendra l'exemple le plus simple d'un milieu uniaxe, où l'indice de réfraction de la composante « horizontale » de la lumière est  $n_h$  et celui de la composante « verticale » est  $n_v$ . Donner l'opérateur correspondant à la traversée par un photon de ce milieu sur une distance  $d$  (indication : dans le milieu, la composante « horizontale » du champ électrique est  $E_h e^{i(n_h kx - \omega t + \phi_h)}$ ).

## 5.8 Représentation de Heisenberg et théorème d'Ehrenfest

Soit un système d'espace des états  $\mathcal{H}$  et de hamiltonien  $\hat{H}$  indépendant du temps. Soit  $A$  une grandeur physique et  $\hat{A}_S$  l'observable qui lui correspond (l'indice  $S$  est pour « Schrödinger »). Si le système est dans l'état initial  $|\psi(0)\rangle$ , alors on a vu que l'équation de Schrödinger s'intègre en  $|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\psi(0)\rangle$ . L'espérance d'une mesure de  $A$  sur ce système est

$$\langle A \rangle(t) = \langle \psi(t) | \hat{A}_S | \psi(t) \rangle.$$

Nous voulons pouvoir trouver les mêmes résultats en faisant agir un opérateur  $\hat{A}_H(t)$  (l'indice  $H$  est pour « Heisenberg ») sur l'état fixe  $|\psi(0)\rangle$ . On veut donc  $\langle \psi(0) | \hat{A}_H(t) | \psi(0) \rangle = \langle A \rangle(t) = \langle \psi(t) | \hat{A}_S | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | \hat{U}(t)^* \hat{A}_S \hat{U}(t) | \psi(0) \rangle$  pour tout  $|\psi(0)\rangle$ , donc<sup>11</sup>

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}(t)^* \hat{A}_S \hat{U}(t).$$

Donnons maintenant une équation d'évolution pour  $\hat{A}_H$ . Puisque  $\frac{d\hat{U}}{dt}(t) = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \hat{U}(t)$  et  $\hat{U}(t)^* = \hat{U}(t)^{-1}(t)$ , on a  $\frac{d\hat{A}_H}{dt}(t) = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}_H(t)] + \hat{U}(t)^* \frac{\partial \hat{A}_S}{\partial t} \hat{U}(t)$ , donc en définissant  $\frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t}(t)$  comme étant ce dernier terme, on a

$$\frac{d\hat{A}_H}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}_H] + \frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t}. \quad (\text{équation de Heisenberg})$$

10. On devrait donc avoir un système à trois états, mais la masse nulle du photon et une propriété d'invariance de jauge impliquent que la polarisation est transversale, donc on a affaire à un système à deux états.

11. voir l'exercice C.4

Le cas le plus important est celui où  $\hat{A}_S$  ne dépend pas du temps. On a alors

$$\frac{d\hat{A}_H}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}_H].$$

Cette formulation de la mécanique quantique, où les vecteurs d'état restent fixes alors que les observables varient, s'appelle la **représentation de Heisenberg**, par opposition à la **représentation de Schrödinger**, où les vecteurs d'état varient et les observables restent fixes.

Nous calculons maintenant comment l'espérance  $\langle A \rangle$  évolue. En multipliant l'équation de Heisenberg à gauche par  $\langle \psi(0) |$  et à droite par  $|\psi(0)\rangle$  et en remarquant que  $\langle \psi(0) | \frac{d\hat{A}_H}{dt} | \psi(0)\rangle = \frac{d}{dt} \langle \psi(0) | \hat{A}_H | \psi(0)\rangle = \frac{d\langle A \rangle}{dt}$  on obtient en allégeant les notations  $\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}_H] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t} \right\rangle$ . Puisque  $\hat{A}_H(t)$  et  $\hat{A}_S$  sont unitairement conjugués par un opérateur commutant avec  $\hat{H}$  on a aussi  $\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}_S] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}_S}{\partial t} \right\rangle$ . Relevons une subtilité : les crochets des membres de droite représentent les espérances d'une mesure de  $A$  sur l'état considéré, mais cet état est  $|\psi(0)\rangle$  dans la représentation de Heisenberg et  $|\psi(t)\rangle$  dans la représentation de Schrödinger. En se souvenant de ce point, on écrit ces deux équations sous la forme

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle \quad (\text{théorème d'Ehrenfest})$$

valable pour les deux représentations.

**Exercice 5.10.** Montrer le théorème d'Ehrenfest directement à partir de la représentation de Schrödinger (c'est-à-dire sans utiliser  $\hat{U}$  et  $\hat{A}_H$ ).

**Exercice 5.11.** Que donne le théorème d'Ehrenfest pour la mesure de l'énergie ?

**Exercice 5.12.** Expliciter le théorème d'Ehrenfest pour les mesures de position et d'impulsion (en dimension 1). Rappelons qu'on a calculé les commutateurs dont on a besoin dans les exercices du chapitre 2. Vérifier qu'on retrouve ainsi les résultats des exercices 1.8 et 1.9. Montrer que pour le potentiel harmonique,  $\langle \nabla V \rangle = \nabla V(\langle \mathbf{x} \rangle)$ . Qu'en déduisez-vous ?

**Exercice 5.13.** Montrer à l'aide du théorème d'Ehrenfest que les espérances des mesures de grandeurs ne dépendant pas explicitement du temps sur un système dans état stationnaire sont indépendantes du temps.

**Exercice 5.14** (Relation d'incertitude temps-énergie). Le temps est dans notre théorie (mécanique quantique non relativiste) considéré comme un paramètre et n'est pas une observable. Si on considère une grandeur physique  $A$  et un système dans un état donné, on peut néanmoins définir un temps typique d'évolution par  $\sigma_t = \frac{\sigma_A}{\left| \frac{d\langle A \rangle}{dt} \right|}$ . Pourquoi  $\sigma_t$  représente bien un temps typique d'évolution ? Montrer que l'on a  $\sigma_E \sigma_t \geq \frac{\hbar}{2}$ .<sup>12</sup> Que cela donne-t-il pour un état stationnaire ? Pour une superposition de deux états stationnaires (voir l'exercice 5.6) ?

<sup>12</sup>. On s'attend à ce que les grandeurs  $t$  et  $E$  soient reliées par le même genre de relations que  $x$  et  $p$ , puisqu'en relativité restreinte, le quadrivecteur position est  $(ct, \mathbf{x})$  et le quadrivecteur impulsion est  $(E/c, \mathbf{p})$ . L'interprétation de cette inégalité est cependant différente de celle des relations d'incertitude classiques.

**Exercice 5.15** (Théorème du viriel<sup>13</sup>). (On pourra commencer par traiter le cas de la dimension 1) Soit un système ayant pour hamiltonien  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V$ . Appliquer le théorème d'Ehrenfest à la grandeur  $\mathbf{x} \cdot \mathbf{p}$  en se souvenant que l'opérateur associé à cette grandeur est  $\frac{1}{2}(\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{x}})$  (on pourra observer que la relation  $[\hat{H}, [\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{p}}]] = \mathbf{0}$  raccourcit les calculs et que les relations de commutation nécessaires ont été calculées au chapitre 2). En déduire que pour un état stationnaire  $2\langle E_c \rangle = \langle \mathbf{x} \cdot \nabla V \rangle$ . \*Si le potentiel est positivement homogène de degré  $n$  (voir exercice suivant) montrer que pour un état stationnaire  $\langle E_c \rangle = \frac{n}{2}\langle V \rangle$ . En déduire  $\langle E_c \rangle$  et  $\langle V \rangle$  pour les états stationnaires de l'oscillateur harmonique et de l'atome d'hydrogène en fonction des  $E_k$ .\*

**Exercice 5.16** (Fonctions homogènes et théorème d'Euler). Soit  $V$  un espace vectoriel réel. Une fonction  $f: V \setminus \{0\} \rightarrow \mathbb{R}$  est positivement homogène de degré  $n \in \mathbb{C}$  si pour tous  $\mathbf{x} \in V \setminus \{0\}$  et  $t > 0$  on a  $f(t\mathbf{x}) = t^n f(\mathbf{x})$ . Si  $f$  est différentiable, montrer que  $f$  est positivement homogène de degré  $n$  si et seulement si  $\mathbf{x} \cdot \nabla f(\mathbf{x}) = n f(\mathbf{x})$  pour tout  $\mathbf{x} \in V \setminus \{0\}$ .

## 5.9 Symétries du hamiltonien et constantes du mouvement

Nous considérons dans cette section des systèmes isolés (donc des hamiltoniens indépendants du temps). Par analogie avec la mécanique classique, une grandeur physique s'appelle une **constante du mouvement** si l'espérance de sa mesure sur tout état est constante au cours de son évolution.

Le théorème d'Ehrenfest montre qu'une grandeur physique ne dépendant pas explicitement du temps est une constante du mouvement si et seulement si elle commute avec le hamiltonien.

**Exercice 5.17.** Le hamiltonien  $\hat{H}$  commute évidemment avec lui-même. Que ceci implique-t-il ? Montrer que si le potentiel ne dépend pas de  $x_i$ , alors  $\hat{p}_i$  commute avec  $\hat{H}$ . Que ceci implique-t-il ? \*Montrer que si le potentiel est invariant par les rotations d'axe  $(Oz)$ , alors  $\hat{L}_z$  commute avec  $\hat{H}$ , donc si le potentiel est central, alors  $\hat{\mathbf{L}}$  commute avec  $\hat{H}$ . Que ceci implique-t-il ?\*

L'exercice précédent montre qu'à une symétrie du système (ici, par translation dans le temps ou dans l'espace ou par rotation) correspond une constante du mouvement (ici, énergie, quantité de mouvement ou moment cinétique). Les deux premiers cas de l'exercice correspondent respectivement à la symétrie triviale et à la symétrie par translation dans le temps, et les constantes du mouvement associées sont la grandeur triviale 1 et l'énergie. Cette correspondance est un fait général (valable aussi en mécanique classique) et est appelé **théorème de Noether**. Une question importante est donc de construire une observable à partir d'une symétrie donnée.

\*Si c'est une symétrie différentiable  $V_b$  cela veut dire qu'on a une famille différentiable d'opérateurs unitaires  $b \mapsto \hat{V}_b$ , et l'observable sans dimension  $\hat{A}$  correspondante est telle que  $\hat{V}_b = e^{-ib\hat{A}}$ , donc nécessairement  $\hat{A} = i \frac{d\hat{V}}{db}(0)$ . C'est aussi suffisant car la famille  $\hat{V}$  est un morphisme. Cette correspondance bijective reste vraie si la symétrie est seulement continue (théorème de Stone). On a des résultats similaires pour des symétries discrètes. Un exemple est donné dans l'exercice suivant.\*

**Exercice 5.18.** Soit  $V$  un potentiel unidimensionnel, indépendant du temps et pair. Soit  $\hat{P}: L^2(\mathbb{R}) \rightarrow L^2(\mathbb{R}), \psi \mapsto (x \mapsto \psi(-x))$ . Montrer que  $\hat{P}$  est involutif, hermitien et unitaire. Montrer que  $\hat{P}$  commute avec le hamiltonien. En déduire qu'il existe une base d'états stationnaires pairs ou impairs. Montrer de deux façons qu'une fonction (im)paire le reste au cours de son évolution : première façon en utilisant le résultat précédent, et deuxième façon :  $\hat{P}$  commute avec  $\hat{H}$ , donc  $\langle \psi_t | \hat{P} | \psi_t \rangle$  est constant ; si l'état initial est (im)pair, quelle est cette constante, et pourquoi cela implique-t-il que l'état demeure (im)pair ?

## 5.10 Retour sur l'oscillateur harmonique

Le hamiltonien de l'oscillateur harmonique est  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2$ , et l'espace des états est  $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$ . Nous allons résoudre le problème d'évolution par une autre méthode, due à Dirac.

13. « Viriel » est un vieux nom pour « potentiel », du latin « vis » qui veut dire « force ».

Nous avons défini la longueur caractéristique  $a = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$  et l'énergie caractéristique  $\hbar\omega$  puis fait le changement de variable  $y = \frac{x}{a}$ . Ici, nous définissons de façon analogue les opérateurs  $\hat{X} = \frac{\hat{x}}{a}$  et  $\hat{P} = a\frac{\hat{p}}{\hbar}$ , de sorte que  $[\hat{X}, \hat{P}] = i \text{id}$ . Nous obtenons comme précédemment  $\hat{H} = \hbar\omega\hat{K}$  avec

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

Pour étudier  $\hat{K}$ , essayons de le factoriser. Pour les nombres complexes, nous avons  $a^2 + b^2 = (a + ib)(a - ib)$ , donc nous posons

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} + i\hat{P})$$

et puisque  $\hat{X}$  et  $\hat{P}$  sont hermitiens, on a

$$\hat{a}^* = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} - i\hat{P}).$$

Ces opérateurs sont appelés **opérateurs d'échelle**, respectivement l'**opérateur annihilation** et l'**opérateur création**. On définit aussi l'**opérateur nombre**

$$\hat{N} = \hat{a}^* \hat{a}$$

qui est un opérateur positif (exercice C.10). Les valeurs propres de  $\hat{N}$  sont donc positives et  $\ker \hat{N} = \ker \hat{a}$  (même exercice).

On calcule  $\hat{N} = \hat{K} + \frac{i}{2}[\hat{X}, \hat{P}] = \hat{K} - \frac{1}{2}$ . Du fait de la non-commutativité de  $\hat{X}$  et  $\hat{P}$ , on a  $\hat{N} \neq \hat{K}$ , donc on n'a pas factorisé  $\hat{K}$  à proprement parler, mais ce résultat nous suffit. En effet, on voit que  $\hat{N}$  et  $\hat{K}$  ont les mêmes vecteurs propres et que les valeurs propres associées sont simplement décalées de  $\frac{1}{2}$ .

On calcule aisément le commutateur  $[\hat{a}, \hat{a}^*] = -i[\hat{X}, \hat{P}] = \text{id}$  et par conséquent  $[\hat{N}, \hat{a}] = [\hat{a}^*, \hat{a}]\hat{a} = -\hat{a}$  et  $[\hat{N}, \hat{a}^*] = \hat{a}^*[\hat{a}, \hat{a}^*] = \hat{a}^*$ . Cherchons les éléments propres de  $\hat{N}$ . Pour cela, appliquons le résultat de l'exercice suivant aux relations

$$\begin{aligned} [\hat{N}, \hat{a}] &= -\hat{a} & \text{et} \\ [\hat{N}, \hat{a}^*] &= \hat{a}^*. \end{aligned}$$

**Exercice 5.19.** Si  $u$  et  $v$  sont deux opérateurs tels que  $[u, v] = \mu v$  avec  $\mu \in \mathbb{C}$ , alors si on note  $E_\lambda^u$  pour le sous-espace propre de  $u$  pour la valeur propre  $\lambda$  (ou  $\{0\}$  si  $\lambda$  n'est pas valeur propre de  $u$ ), on a  $v(E_\lambda^u) \subseteq E_{\lambda+\mu}^u$ .

L'exercice montre que si  $\psi$  est un vecteur propre de  $\hat{N}$  pour la valeur propre  $\lambda$ , alors  $\hat{a}\psi$  est soit un vecteur propre de  $\hat{N}$  pour la valeur propre  $\lambda - 1$ , soit nul (et alors  $\psi \in \ker \hat{a} \subseteq \ker \hat{N}$  donc  $\lambda = 0$ ), et de même  $\hat{a}^*\psi$  est un vecteur propre de  $\hat{N}$  pour la valeur propre  $\lambda + 1$  (en effet,

$$\|\hat{a}^*\psi\|^2 = \langle \hat{a}^*\psi | \hat{a}^*\psi \rangle = \langle \psi | \hat{a}\hat{a}^*\psi \rangle = \langle \psi | (\hat{N} + \text{id})\psi \rangle = (\lambda + 1)\|\psi\|^2 \neq 0$$

puisque  $\lambda \geq 0$ ).

Cela montre que les valeurs propres de  $\hat{N}$  sont exactement les entiers naturels. En effet, soit  $\lambda$  une valeur propre de  $\hat{N}$  (ce n'est pas évident qu'il en existe une en dimension infinie<sup>14</sup>, mais c'est le cas ici comme la construction ci-dessous le montrera) et  $\psi$  un vecteur propre associé. Alors pour tout  $n \in \mathbb{N}$ ,  $\hat{a}^n\psi$  est soit nul soit un vecteur propre de valeur propre  $\lambda - n$ . Puisque  $\lambda - n \geq 0$ , il y a un  $n_0 \in \mathbb{N}$  tel que  $\hat{a}^{n_0}\psi \neq 0$  et  $\hat{a}^{n_0+1}\psi = 0$ , ce qui implique comme on l'a vu  $\lambda - n_0 = 0$ , donc  $\lambda = n_0 \in \mathbb{N}$ . Réciproquement, pour tout  $n \in \mathbb{N}$ , le vecteur  $(\hat{a}^*)^n(\hat{a}^{n_0}\psi)$  est vecteur propre de  $\hat{N}$  pour la valeur propre

14. Par exemple, l'opérateur  $\hat{p}$  sur  $L^2(\mathbb{R})$  n'a pas de valeur propre (les ondes de de Broglie n'étant pas normalisables).

$n$ , donc tous les entiers naturels sont valeurs propres. En revenant à  $\hat{K}$  puis à  $\hat{H}$ , on retrouve que les valeurs propres de  $\hat{H}$  sont les

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

Puisque pour tout  $n \in \mathbb{N}$ , les opérateurs d'échelle  $E_n^{\hat{N}} \xleftrightarrow[\hat{a}]{\hat{a}^*} E_{n+1}^{\hat{N}}$  vérifient  $\hat{a}\hat{a}^* = (n+1) \text{id}_{E_n^{\hat{N}}}$  et  $\hat{a}^*\hat{a} = (n+1) \text{id}_{E_{n+1}^{\hat{N}}}$ , ce sont des isomorphismes. Les degrés de dégénérescence de chaque valeur propre de  $\hat{N}$  sont donc identiques. On va montrer que ce degré est 1, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de dégénérescence. Calculons en effet le noyau de  $\hat{N}$  (les états fondamentaux). On a vu qu'il est égal au noyau de  $\hat{a}$ . Il est donc formé des solutions de l'équation différentielle  $\varphi' + y\varphi = 0$ , qui sont données par  $\varphi(y) = Ae^{-y^2/2}$  avec  $A \in \mathbb{C}$ . Comme elles forment un espace vectoriel de dimension 1, l'état fondamental, donc tous les niveaux, sont non-dégénérés.

Si  $\psi_n$  est un vecteur propre normé de  $\hat{N}$  pour la valeur propre  $n$ , alors on a vu que  $\|\hat{a}^*\psi_n\| = \sqrt{n+1}$ , et de même

$$\|\hat{a}\psi_n\|^2 = \langle \hat{a}\psi_n | \hat{a}\psi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{a}^* \hat{a} \psi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{N} \psi_n \rangle = n \|\psi_n\|^2 = 1$$

donc  $\|\hat{a}\psi_n\| = \sqrt{n}$ . On peut donc définir<sup>15</sup>  $|\psi_n\rangle = \frac{(a^*)^n}{\sqrt{n!}} |\psi_0\rangle$ , soit

$$|\psi_n\rangle = (2^n n!)^{-\frac{1}{2}} \left(y - \frac{d}{dy}\right)^n |\psi_0\rangle.$$

En normalisant et en retournant au problème initial, on a  $\psi_0(x) = (a\sqrt{\pi})^{-1/2} e^{-\frac{1}{2}(\frac{x}{a})^2}$  donc

$$\psi_n(x) = (a\sqrt{\pi} 2^n n!)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{x}{a} - a \frac{d}{dx}\right)^n \left(e^{-\frac{1}{2}(\frac{x}{a})^2}\right).$$

---

15. On a toujours une liberté sur la phase.

# Chapitre 6

## Moment cinétique et spin

### 6.1 L'observable moment cinétique

Une quantité importante en mécanique classique est le moment cinétique  $\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}$ . C'est par exemple une constante du mouvement dans le cas d'un potentiel central. Le moment cinétique joue un rôle encore plus important en mécanique quantique, et nous allons donc étudier l'observable **moment cinétique** en détail. Tout d'abord, puisque  $[\hat{x}_j, \hat{p}_k] = 0$  si  $j \neq k$ , on peut directement définir

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{x}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (\text{observable moment cinétique})$$

c'est-à-dire par exemple  $\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y$  pour la première composante.

**Exercice 6.1.** \*On rappelle que la densité de courant de probabilité  $\mathbf{J}_\psi$  définie à l'exercice 1.4 s'écrit  $\mathbf{J}_\psi = \Re\left(\psi^* \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \psi\right)$ . Montrer que  $\langle \mathbf{L} \rangle = \int \mathbf{x} \times m \mathbf{J}_\psi d\mathbf{x}$ .\*

**Exercice 6.2.** Montrer que  $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$  et grouper symboliquement cette relation et ses analogues pour les deux autres composantes en

$$\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hbar \hat{\mathbf{L}}.$$

En déduire que l'on a pour tout état

$$\sigma_{L_x} \sigma_{L_y} \geq \frac{\hbar}{2} |\langle L_z \rangle|.$$

Montrer que si l'espace des états est de dimension finie<sup>1</sup> cela implique aussi  $\text{tr}(\hat{\mathbf{L}}) = \mathbf{0}$ .

**Exercice 6.3.** En calculant d'abord  $[\hat{H}, \hat{L}_x]$  puis en rassemblant les trois coordonnées, montrer que

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = \frac{\hbar}{i} \mathbf{x} \times \nabla V(\mathbf{x}) \text{ id.}$$

En déduire que dans un potentiel central, le moment cinétique est une constante du mouvement, comme en mécanique classique.

Une autre observable importante est l'observable **moment cinétique total**, définie par

$$\hat{L}^2 = \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (\text{observable moment cinétique total})$$

1. On a besoin de la dimension finie : penser à l'exemple  $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \text{id}$ .

et qui est manifestement un opérateur positif.

On vérifie facilement que l'observable moment cinétique total commute avec l'observable moment cinétique dans une direction donnée, symboliquement

$$[\hat{L}^2, \hat{\mathbf{L}}] = \mathbf{0}.$$

Les observables  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$ , par exemple, sont donc simultanément diagonalisables. Pour trouver une base commune de vecteurs propres et les valeurs propres associées, nous introduisons les opérateurs d'échelle (qui jouent un rôle analogue à celui des opérateurs annihilation et création pour l'oscillateur harmonique)

$$\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$$

et nous utilisons la même méthode que pour l'oscillateur harmonique. On a bien sûr  $\hat{L}_\pm^* = \hat{L}_\mp$  et  $[\hat{L}^2, \hat{L}_\pm] = 0$ . D'autre part,  $\hat{L}_\pm \hat{L}_\mp = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 \mp i[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 \pm \hbar \hat{L}_z$ . On calcule aisément les trois commutateurs

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{L}_+] &= \hbar \hat{L}_+ \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_-] &= -\hbar \hat{L}_- \\ [\hat{L}_+, \hat{L}_-] &= 2\hbar \hat{L}_z. \end{aligned}$$

Puisque  $\hat{L}^2$  commute avec  $\hat{L}_\pm$ , ses sous-espaces propres sont stables par ces opérateurs. Concentrons donc notre attention sur un sous-espace propre de  $\hat{L}^2$ , disons pour la valeur propre (positive) que nous noterons  $\hbar^2 n(n+1)$  avec  $n \in \mathbb{R}_{\geq 0}$ , et appliquons le résultat de l'exercice 5.19 à ces deux premières relations de commutation.

Si  $\psi$  est vecteur propre de  $\hat{L}_z$  pour la valeur propre  $\hbar\lambda$ , alors  $\hat{L}_+\psi$  est soit nul soit vecteur propre pour  $\hbar(\lambda+1)$ , et  $\hat{L}_-\psi$  est soit nul soit vecteur propre pour  $\hbar(\lambda-1)$ . Pour tout  $\hbar\lambda \in \mathbb{R}$ , les opérateurs d'échelle  $E_{\hbar\lambda}^{\hat{L}_z} \xrightleftharpoons[\hat{L}_-]{\hat{L}_+} E_{\hbar(\lambda+1)}^{\hat{L}_z}$  vérifient (attention au changement d'indice  $\lambda \mapsto \lambda+1$ )

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ = \hbar^2 (n(n+1) - \lambda(\lambda+1)) \text{id}_{E_{\hbar\lambda}^{\hat{L}_z}} \quad \text{et} \quad \hat{L}_+ \hat{L}_- = \hbar^2 (n(n+1) - \lambda(\lambda+1)) \text{id}_{E_{\hbar(\lambda+1)}^{\hat{L}_z}}.$$

Ces opérateurs étant positifs, toute valeur propre  $\hbar\lambda$  de  $\hat{L}_z$  vérifie  $\lambda(\lambda \pm 1) \leq n(n+1)$ , donc  $|\lambda| \leq n$ . Il y a donc une valeur propre maximale, disons  $\hbar l$ , et une minimale, disons  $\hbar l'$ , avec  $l' \leq l$ . Les identités ci-dessus montrent que  $n(n+1) = l(l+1) = l'(l'-1)$ , donc  $l' = l+1$  ou  $l' = -l$ , or  $l' \leq l$ , donc  $l' = -l$ .

Considérons la « chaîne » de sous-espaces propres de  $\hat{L}_z$  pour les valeurs propres  $-l, -l+1, \dots$  jusqu'à une première interruption  $-l+\alpha$ , avec  $\alpha \in \mathbb{N}$ . Alors  $-l+\alpha$  et  $l$  sont racines de l'équation  $\lambda(\lambda+1) = n(n+1)$  (puisque  $\hat{L}_- \hat{L}_+ = 0$  sur ce sous-espace), donc sont égales à  $n$  ou  $-n-1$ , or cette dernière valeur est exclue, donc  $-l+\alpha = l = n$ .

Cela implique  $l \in \frac{1}{2}\mathbb{N}$ . Les valeurs propres de  $\hat{L}_z$  restreint au sous-espace propre de  $\hat{L}^2$  pour  $\hbar^2 l(l+1)$  sont les  $2l+1$  nombres  $-l, -l+1, \dots, l-1, l$ , et les sous-espaces propres correspondants sont isomorphes.

On remarquera la similarité avec l'étude de l'atome d'hydrogène. Elle vient du fait que  $\hat{L}^2$  est  $\hbar^2$  fois le laplacien angulaire du chapitre 4. Les harmoniques sphériques forment donc une base propre simultanée de  $\hat{L}_z$  et  $\hat{L}^2$ . Dans ce cas,  $l$  est entier, car  $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$  en coordonnées sphériques. Une fonction propre de  $\hat{L}_z$  dépend donc de  $\varphi$  comme  $e^{im\varphi}$ , donc on doit avoir  $e^{i2\pi m} = 1$ , donc  $m \in \mathbb{N}$ .

**Exercice 6.4.** Calculer l'espérance et l'écart-type d'une mesure de  $\hat{L}_x$  sur un état propre simultané de  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$ .

La somme de moments cinétiques de plusieurs systèmes vérifie toujours les relations de commutation que nous avons établies. Par analogie, on appelle donc observable **moment cinétique** toute observable vérifiant ces relations. On verra à la prochaine section qu'une telle observable n'est pas nécessairement une somme d'observables de la forme  $\hat{\mathbf{x}} \times \hat{\mathbf{p}}$ . Pour les différencier, on appellera une observable de cette forme **moment cinétique orbital**.

## 6.2 Spin

Des expériences comme celle de Stern et Gerlach et celle de Zeeman montrent que certaines particules peuvent présenter un moment magnétique intrinsèque. Classiquement, le moment magnétique est proportionnel au moment cinétique d'une particule chargée (théorème d'Ampère). On associe donc à ces particules une observable moment cinétique, appelée (observable de) **spin**, pour rendre compte des résultats expérimentaux.

Insistons sur le fait qu'il ne s'agit pas d'un moment cinétique orbital mais d'un moment cinétique intrinsèque, qui n'a pas d'équivalent classique. Par exemple, on peut considérer des moments cinétiques intrinsèques en mécanique (classique) du solide, mais ces moments peuvent toujours s'expliquer par les moments cinétique orbitaux des particules qui la composent. Comme les particules élémentaires n'ont pas *a priori* de structure interne, on ne peut pas expliquer leur spin de cette façon. Du reste, alors que les valeurs propres d'un moment cinétique orbital sont comme on l'a vu nécessairement des entiers, l'expérience montre que les valeurs propres d'une observable de spin peuvent être des demi-entiers, comme le permet la théorie de la section précédente. Il se trouve que pour une particule donnée, l'opérateur spin total est  $\hat{S}^2 = \hbar^2 s(s+1) \text{id}$  où  $s \in \frac{1}{2}\mathbb{N}$  ne dépend que de l'espèce de la particule. Ce demi-entier s'appelle (aussi) le **spin** de la particule. C'est une propriété intrinsèque de la particule, comme sa masse ou sa charge électrique. Voici quelques exemples (toutes les particules élémentaires du modèle standard sont listées) :

- spin 0 : élémentaire : boson de Higgs ; composites : pions, kaons, atome et noyau d'hélium-4,
- spin 1/2 : élémentaires : quarks et leptons (électrons et neutrinos) ; composites : proton, neutron, atome d'hydrogène, de tritium, atome et noyau d'hélium-3,
- spin 1 : élémentaires : bosons de jauge (photon, gluons, bosons  $W$  et  $Z$ ) ; composites : deutérium,
- spin  $\geq 3/2$  : certains noyaux atomiques plus lourds.

La section précédente montre que pour une observable de spin  $\hat{\mathbf{S}}$ , il existe une base orthonormée de vecteurs propres de  $\hat{S}_z$ , soit  $(|\chi_m\rangle)_m$  avec  $m = -s, -s+1, \dots, s$ , et  $\hat{S}_z |\chi_m\rangle = m |\chi_m\rangle$ .

**Exercice 6.5.** Montrer que dans le cas d'un spin 1/2, les matrices des observables de spin dans la base  $(|\chi_+\rangle, |\chi_-\rangle)$  sont données par  $S_j = \frac{\hbar}{2} \sigma_j$  où les  $\sigma_j$  sont les matrices de Pauli définies à l'exercice 5.5.

L'espace de Hilbert d'un système constitué d'une particule de spin  $s$  dans l'espace de dimension  $d$  est  $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^d) \otimes \mathbb{C}^{2s+1}$ . On peut donc représenter le système par une fonction  $\psi(\mathbf{x}, \sigma)$  que nous appellerons aussi « fonction d'onde ». D'une façon générale, si  $V$  est un espace vectoriel sur le corps  $\mathbb{K}$ , on a  $V \otimes \mathbb{K}^n \simeq V^n$ . On voit donc qu'on peut aussi représenter une telle particule par  $2s+1$  fonctions d'onde purement spatiales, et l'expression du produit scalaire dans un produit tensoriel montre que la condition de normalisation est que la somme des intégrales des modules-carrés de ces fonctions d'onde soit égale à 1.

Si  $A$  est un observable purement spatiale (ne dépendant pas du spin), alors l'observable associée sur  $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^d) \otimes \mathbb{C}^{2s+1}$  est  $\hat{A} \otimes \text{id}_{2s+1}$ , et on peut la représenter par une matrice bloc-diagonale avec  $2s+1$  blocs diagonaux égaux à  $\hat{A}$ . De même, l'opérateur  $\hat{\mathbf{S}}$  est en fait  $\text{id} \otimes \hat{\mathbf{S}}$ .

La correspondance entre ces deux représentations est donnée par  $\psi(\mathbf{x}, s) = \psi_s(\mathbf{x})$ .

**Exercice 6.6.** Vérifier qu'en utilisant la représentation avec une seule fonction d'onde, on a  $\hat{S}_1 \psi(\mathbf{x}, \sigma) = \hbar |\sigma| \psi(\mathbf{x}, -\sigma)$  et  $\hat{S}_2 \psi(\mathbf{x}, \sigma) = -i \hbar \sigma \psi(\mathbf{x}, -\sigma)$  et  $\hat{S}_3 \psi(\mathbf{x}, \sigma) = \hbar \sigma \psi(\mathbf{x}, \sigma)$ .

On définit l'opérateur moment cinétique total  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{M}} \otimes \text{id}_{2s+1} + \text{id} \otimes \hat{\mathbf{S}}$ . On vérifie que c'est effectivement un opérateur moment cinétique (c'est-à-dire qu'il satisfait aux mêmes propriétés de commutation). Le spin se manifeste dans un champ magnétique, au travers d'un moment magnétique qui lui est proportionnel (le coefficient de proportionnalité, ou rapport gyromagnétique, dépend uniquement du type de particule). Ce sont d'ailleurs des expériences en champs magnétique (Stern-Gerlach, Zeeman) qui ont conduit à la découverte du spin.

L'expression du hamiltonien (de Pauli) d'une particule de spin donné dans un champ magnétique permet d'expliquer les résultats des expériences citées plus haut et la structure fine de l'atome d'hydrogène (légères corrections aux résultats du chapitre 4).

## Chapitre 7

# Particules identiques

La mécanique quantique obéit au principe d'identité des indiscernables. C'est-à-dire qu'on ne peut distinguer deux particules de même espèce (par exemple deux électrons). En effet, on pourrait classiquement les distinguer par leurs positions, or en mécanique quantique on ne connaît pas la position d'une particule quand on ne la mesure pas. Si par exemple on mesure les positions de deux particules identiques à l'instant  $t_1$  et qu'on trouve les positions  $x_1$  et  $y_1$ , puis à l'instant  $t_2$  et qu'on trouve les positions  $x_2$  et  $y_2$ , alors on ne peut pas savoir si c'est la particule qui était en  $x_1$  qui est maintenant en  $x_2$ , ou si c'est celle qui était en  $y_1$ .

Si  $\mathcal{H}$  est l'espace des états pour un système formé d'une particule, alors on a vu que l'espace des états pour le système formé des deux particules est  $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$ . Introduisons l'opérateur  $\Pi$  d'échange des deux particules, défini par  $\Pi(|\phi\rangle \otimes |\psi\rangle) = |\psi\rangle \otimes |\phi\rangle$  et étendu par linéarité. Le principe d'identité des indiscernables impose que les seuls états  $|\Psi\rangle$  possibles sont tels que  $|\Psi\rangle$  et  $\Pi|\Psi\rangle$  représentent le même état, donc différent par une phase, soit  $\Pi|\Psi\rangle = e^{i\theta}|\Psi\rangle$  pour un  $\theta \in \mathbb{R}$ . Puisque  $\Pi^2 = \text{id}$  et  $\Pi \neq \text{id}$ , les valeurs propres de  $\Pi$  sont  $\pm 1$ , donc  $\Pi|\Psi\rangle = \pm|\Psi\rangle$ , c'est-à-dire que  $|\Psi\rangle$  est un tenseur symétrique ou antisymétrique. Puisque  $\Pi$  est hermitien, c'est aussi une observable, et  $[\hat{H}, \hat{\Pi}] = 0$  (indiscernabilité) entraîne que c'est une constante du mouvement, donc un système demeure soit symétrique soit antisymétrique.

On observe expérimentalement qu'une espèce donnée de particule se comportera toujours de la même manière, et on appelle cette espèce un **boson** si les tenseurs obtenus sont symétriques et un **fermion** s'ils sont antisymétriques.

Un tenseur antisymétrique étant alterné<sup>1</sup>, une conséquence du principe d'identité des indiscernables en mécanique quantique est le **principe d'exclusion** de Pauli : deux fermions identiques ne peuvent être dans le même état quantique.

Tout cela reste valable pour un système formé de  $n$  particules identiques. L'espace des états correspondant peut être décrit soit comme un sous-espace de  $\mathcal{H}^{\otimes n}$  (celui des tenseurs (anti)symétriques), soit comme un espace quotient (produit symétrique  $S^n\mathcal{H}$  ou extérieur  $\bigwedge^n \mathcal{H}$ ).

Un résultat remarquable et difficile de théorie quantique des champs est le **théorème spin-statistique**, qui énonce qu'une particule de spin entier est un boson et une particule de spin non entier est un fermion.

---

1. La caractéristique de  $\mathbb{C}$  est différente de 2.

## Chapitre 8

# États intriqués, paradoxe EPR et théorème de Bell

Un état d'un système composé est représenté par un tenseur. Un **état intriqué** est un état représenté par un tenseur non décomposable. Cela entraîne que les degrés de liberté correspondants sont corrélés.

L'existence de tels états a des conséquences contre-intuitives, par exemple le **paradoxe EPR** (Einstein, Podolsky, Rosen), que nous décrivons maintenant. On prépare un système de deux électrons dans l'état de spin  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ . Les électrons sont envoyés dans des directions opposées. La mesure du spin selon une direction donnée d'un des deux électrons impliquera par réduction du paquet d'onde que l'autre a un spin opposé, donnant l'impression d'une action à distance instantanée (elle doit être instantanée par conservation du moment cinétique). Bien que contre-intuitive, cette action ne viole pas le principe de relativité restreinte, car cet effet ne peut être utilisé pour transmettre une information plus vite que la lumière.

En faisant varier les directions de mesure du spin, John Bell a montré que les prédictions de la mécanique quantique sont incompatibles avec celles d'une théorie locale de variables cachées (une théorie qui respecte le principe de la relativité restreinte et qui admet des « variables cachées » permettant de déterminer complètement l'état du système à tout instant — en un sens plus fort qu'une fonction d'onde, qui donne uniquement des probabilités). Ce fut une grande avancée, car ce qui paraissait être une question philosophique (l'état est-il bien déterminé même lorsqu'on ne le mesure pas ? — comment peut-on répondre à cette question sans justement le mesurer ?) devenait testable expérimentalement. Ces expériences vinrent dans les années 1980, surtout celles d'Aspect, Grangier et Roger en 1982, et tranchèrent en faveur de la mécanique quantique, contre la « réalité locale ».

Les états intriqués et les phénomènes liés sont mis à profit en cryptographie quantique (déjà utilisée) et en informatique quantique (encore spéculative, mais faisant des progrès réguliers).

# Annexe A

## Constantes physiques

Valeurs<sup>1</sup> de quelques constantes fondamentales dans le système international d'unités (SI) :

$c = 299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	(vitesse de la lumière dans le vide)
$N_A = 6,022\,14 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	(constante d'Avogadro)
$h = 6,626\,06 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	(constante de Planck)
$e = 1,602\,18 \times 10^{-19} \text{ C}$	(charge élémentaire)
$k_B = 1,380\,65 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	(constante de Boltzmann)
$\alpha = 1/137,035\,999\,1$	(constante de structure fine)
$G = 6,674 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$	(constante gravitationnelle)

La constante de structure fine  $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$  est un nombre pur (sans dimension), donc a la même valeur dans tout système d'unités. Dans cette dernière expression, le nombre  $\epsilon_0$  est la constante électrique<sup>2</sup>, reliée à la constante magnétique<sup>3</sup> par  $\epsilon_0\mu_0c^2 = 1$ . Les valeurs données ci-dessus permettent de retrouver celles de  $\epsilon_0$  et  $\mu_0$  (et leurs unités, sachant que  $\alpha$  n'a pas de dimension). La constante de Planck réduite  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  vaut environ  $\hbar = 1,054\,57 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ .

En ce qui concerne les grandeurs atomiques, on rappelle l'expression du rayon de Bohr  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{\hbar}{m_e c \alpha}$  et les valeurs

$a_0 = 0,529\,177\,211 \times 10^{-10} \text{ m}$	(rayon de Bohr)
$r_p \simeq 0,8 \times 10^{-15} \text{ m}$	(rayon du proton)
$m_p = 1,672\,622 \times 10^{-27} \text{ kg}$	(masse du proton)
$m_n = 1,674\,927 \times 10^{-27} \text{ kg}$	(masse du neutron)
$m_e = 9,109\,383 \times 10^{-31} \text{ kg}$	(masse de l'électron)
$a_0/r_p \simeq 60\,000$	
$m_p/m_e = 1836,152\,67$	

Il serait bon de retenir les ordres de grandeur des constantes fondamentales ci-dessus ainsi que des grandeurs atomiques (la masse de l'électron est environ  $10^{-30} \text{ kg}$  et le proton et le neutron sont 2000

---

1. La première valeur est exacte. Les quatre suivantes le seront peut-être à la prochaine révision du SI (pas par magie : on définira les unités de base du SI de telle sorte que ces constantes aient ces valeurs, comme c'est déjà le cas pour la seconde, le mètre et le candela, lesquels sont définis respectivement par la durée d'un certain phénomène nucléaire périodique, la vitesse de la lumière dans le vide et l'intensité lumineuse d'une onde monochromatique de fréquence  $540 \times 10^{12} \text{ Hz}$ ).

2. aussi appelée permittivité (diélectrique) du vide

3. aussi appelée perméabilité (magnétique) du vide

fois plus massifs ; la taille d'un atome est de l'ordre de  $10^{-10}$  m et un noyau est environ 100 000 fois plus petit).

**Exercice A.1.** Trouver les exposants  $\alpha, \beta, \gamma$  tels que  $G^\alpha \hbar^\beta c^\gamma$  ait la dimension d'un temps. Ce temps s'appelle le temps de Planck. Écrire explicitement la formule le définissant et en donner une valeur approchée. Faire la même chose avec la longueur de Planck, la masse de Planck et la température de Planck (pour cette dernière, on aura besoin d'une autre constante fondamentale donnée ci-dessus).

**Unités du SI** Les unités de base du SI (système international) sont au nombre de sept : le mètre m (unité de longueur), le kilogramme kg (unité de masse), la seconde s (unité de temps), l'ampère A (unité de courant électrique), le kelvin K (unité de température), la mole mol (unité de quantité de matière) et le candela cd (unité d'intensité lumineuse). Toutes les autres unités en sont dérivées. Les unités dérivées que nous avons utilisées plus haut sont le joule  $J = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$  (unité d'énergie) et le coulomb  $C = A \cdot \text{s}$  (unité de charge électrique). D'autres unités dérivées importantes sont le newton  $N = \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$  (unité de force), le watt  $W = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$  (unité de puissance), le pascal  $\text{Pa} = N \cdot \text{m}^{-2} = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$  (unité de pression) et le hertz  $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$  (unité de fréquence).

# Annexe B

## Probabilités

### B.1 Cas discret

Un **espace de probabilité discret** est la donnée d'un ensemble  $\Omega$  et d'une fonction  $P: \Omega \rightarrow \mathbb{R}_{\geq 0}$  telle que

$$\sum_{a \in \Omega} P(a) = 1. \quad (\text{probabilité})$$

La fonction  $P$  est la probabilité sur  $\Omega$  et sa valeur en  $a \in \Omega$  est la probabilité de  $a$ . La probabilité d'un sous-ensemble de  $\Omega$  est bien-entendu égale à la somme des probabilités de ses éléments. On peut toujours supposer qu'un espace de probabilité discret est dénombrable (fini ou infini) en vertu du résultat suivant.

**Exercice B.1.** Montrer qu'une famille sommable est à support dénombrable.

Une **variable aléatoire** réelle<sup>1</sup> est une fonction  $X: \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ . L'**espérance** (équivalent probabiliste de la valeur moyenne en statistique) d'une variable aléatoire  $X$  est le nombre

$$\mathbb{E}(X) = \langle X \rangle = \sum_{a \in \Omega} X(a)P(a). \quad (\text{espérance})$$

L'espérance est donc une forme linéaire sur l'espace vectoriel des variables aléatoires. On peut former la variable aléatoire  $\Delta X = X - \langle X \rangle$ , qui correspond aux « écarts à la moyenne » en statistique.

**Exercice B.2.** Montrer que l'espérance d'une variable aléatoire constante est égale à cette constante et que l'espérance d'une variable aléatoire positive est positive.<sup>2</sup> Montrer que  $\langle \Delta X \rangle = 0$ .

On appelle **variance** de  $X$  le nombre  $\text{Var}(X) = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle$  (moyenne des carrés des écarts à la moyenne).

**Exercice B.3.** Montrer que  $\langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$  et que c'est un nombre positif.

1. On peut aussi considérer des variables aléatoires complexes et/ou vectorielles. Les résultats donnés ici persistent, en remplaçant les  $X^2$  par  $\overline{X}^T X$ .

2. Plus généralement, si une variable aléatoire a ses valeurs dans un intervalle, alors son espérance appartient à cet intervalle (la propriété importante des intervalles est qu'ils sont convexes).

Finalement, l'**écart-type** de  $X$  est la racine carrée de sa variance, soit

$$\sigma_X = \sqrt{\langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}. \quad (\text{écart-type})$$

**Exercice B.4.** Dans une classe, 3 élèves ont 17 ans, 2 ont 16 ans, 1 a 15 ans, 5 ont 19 ans, et 1 a 21 ans. Quel est l'âge moyen ? Quel est l'écart-type de la distribution des âges ? C'est un exercice de statistique plutôt que de probabilité. Pour en faire un exercice de probabilité, on peut définir la variable aléatoire  $X = \ll \text{âge d'un élève tiré au sort selon un processus non biaisé} \gg$ . Décrire  $\Omega$  et  $P$  (il y a deux solutions naturelles), et calculer  $\langle X \rangle$  et  $\sigma_X$ .

## B.2 Cas général

Pour les définitions d'espace mesurable, de mesure (positive), de mesure  $\sigma$ -finie, d'espace mesuré, on renvoie au cours d'analyse. Si  $A$  et  $B$  sont deux espaces mesurables,  $\mu$  est une mesure sur  $A$  et  $f: A \rightarrow B$  est une fonction mesurable, alors la **mesure image** de  $\mu$  par  $f$  est la mesure  $f_*\mu$  sur  $B$  définie par  $f_*\mu(b) = \mu(f^{-1}(b))$  pour tout ensemble mesurable  $b \subseteq B$ . Alors, une fonction  $g: B \rightarrow \mathbb{R}^d$  est  $f_*\mu$ -intégrable si et seulement si  $g \circ f$  est  $\mu$ -intégrable, et dans ce cas

$$\int_B g d(f_*\mu) = \int_A (g \circ f) d\mu.$$

Sur un espace mesuré, une mesure  $\nu$  est **absolument continue** par rapport à une mesure  $\mu$  si pour toute partie mesurable  $A$ ,  $\mu(A) = 0$  entraîne  $\nu(A) = 0$ . Théorème de Radon-Nikodym : si  $\mu$  et  $\nu$  sont  $\sigma$ -finies et  $\nu$  est absolument continue par rapport à  $\mu$ , alors il existe une fonction positive  $f$  qui est  $\mu$ -intégrable et telle que  $d\nu = f d\mu$ . Cette fonction est unique à une partie  $\mu$ -négligeable près et est appelée la « dérivée de Radon-Nikodym » de  $\nu$  par rapport à  $\mu$  et notée  $f = \frac{d\nu}{d\mu}$ .

Un **espace de probabilité** est la donnée d'un espace mesurable  $\Omega$  et d'une mesure  $\mu$  sur cet espace telle que  $\mu(\Omega) = 1$ . Une **variable aléatoire** est une fonction mesurable  $X: \Omega \rightarrow \mathbb{R}^d$ . La **loi de probabilité** de la variable aléatoire  $X$  est la mesure image  $X_*\mu$  de  $\mu$  par  $X$ . Nous nous intéresserons principalement au cas où cette loi est absolument continue par rapport à la mesure de Lebesgue donc, d'après le théorème de Radon-Nikodym, est donnée par une **densité de probabilité**  $p_X \in L^1(\mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{R}_{\geq 0})$  telle que

$$X_*\mu = p_X dx \quad (\text{densité de probabilité})$$

donc en particulier  $\int_{\mathbb{R}^d} p_X(x) dx = 1$ . L'**espérance** de  $X$  est définie par

$$\langle X \rangle = \int_{\Omega} X(\omega) d\mu(\omega) \quad (\text{espérance})$$

D'après le théorème de changement de variable pour les mesures images, on a  $\int_{\Omega} X d\mu = \int_{\mathbb{R}^d} \text{id}_{\mathbb{R}^d} d(X_*\mu)$ , donc si  $X$  a une densité de probabilité  $p_X$ , on a alors

$$\langle X \rangle = \int_{\mathbb{R}^d} x p_X(x) dx.$$

De même que dans le cas discret, on définit les notions de variance et d'écart-type.

**Exercice B.5.** Écrire ces définitions et résoudre les exercices du cas discret dans le cas d'une densité de probabilité. Montrer précisément comment le cas discret est un cas particulier du cas général.

**Exercice B.6.** Montrer que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \quad (\text{intégrale de Gauss})$$

(indication : justifier que  $\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx\right)^2 = 4 \left(\int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx\right) \left(\int_0^{+\infty} e^{-y^2} dy\right) = 4 \iint_D e^{-(x^2+y^2)} dx dy$  et passer en polaires). En déduire le coefficient  $A$  tel que

$$f(x) = Ae^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-a}{\sigma}\right)^2}$$

avec  $a \in \mathbb{R}$  et  $\sigma > 0$  définisse une densité de probabilité sur  $\mathbb{R}$ , celle de la **loi normale** ou loi gaussienne. Calculer l'espérance et l'écart-type de cette loi. Tracer le graphe de cette densité de probabilité.

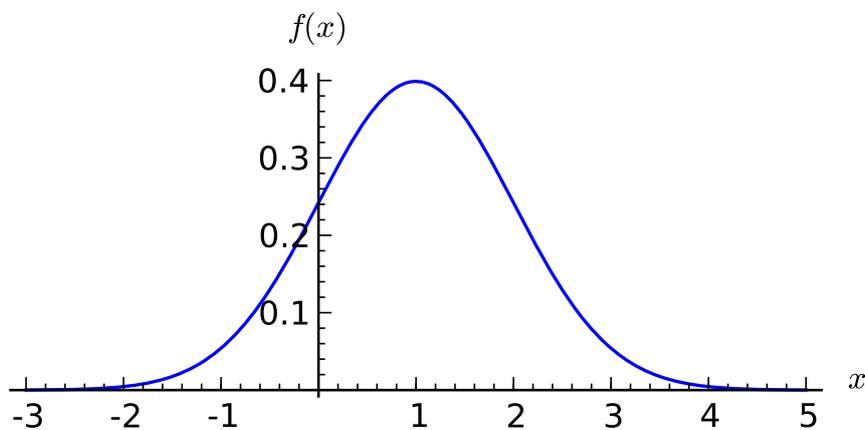


FIGURE B.1 – Gaussienne centrée en 1 d'écart-type 1.

# Annexe C

## Espaces de Hilbert

Dans toute cette annexe, la lettre  $\mathbb{K}$  désigne le corps  $\mathbb{R}$  des nombres réels ou le corps  $\mathbb{C}$  des nombres complexes, et tous les espaces vectoriels sont réels ou complexes.

### C.1 Formes hermitiennes et produits scalaires

Une forme  $f$  sur un espace vectoriel  $V$  est **semilinéaire** si  $f(ax + y) = \bar{a}f(x) + f(y)$  pour tout  $a \in \mathbb{K}$  et  $x, y \in V$ . Cette notion coïncide avec celle de forme linéaire dans le cas réel. Une forme **sesquilinéaire**<sup>1</sup> (à gauche) sur un espace vectoriel  $V$  est une application de deux variables, semilinéaire en la première et linéaire en la deuxième. Dans le cas réel, c'est donc la même notion que celle de forme bilinéaire. Une forme **hermitienne** est une forme sesquilinéaire<sup>2</sup>  $f$  telle que  $f(x, y) = \overline{f(y, x)}$  pour tous  $x, y \in V$ . En particulier, pour une forme hermitienne  $f$ , le scalaire  $f(x, x)$  est toujours réel. Sur un espace vectoriel réel, une forme hermitienne est une forme bilinéaire symétrique.

**Exercice C.1.** Montrer qu'une forme sesquilinéaire complexe  $f$  telle que tout  $f(x, x)$  est réel est hermitienne. (indication : calculer  $f(x + y, x + y)$  et  $f(x + iy, x + iy)$ )

Une forme hermitienne  $f$  est **positive** si  $f(x, x) \geq 0$  pour tout  $x \in V$ , **non-dégénérée** si  $f(x, \cdot) = 0$  entraîne  $x = 0$  et **définie** si  $f(x, x) = 0$  entraîne  $x = 0$ . Une forme hermitienne positive (ou négative) satisfait l'**inégalité de Cauchy-Schwarz**

$$|f(x, y)|^2 \leq f(x, x) f(y, y) \quad (\text{Cauchy-Schwarz})$$

pour tous  $x, y \in V$ . Si de plus  $f$  est définie, il y a égalité si et seulement si  $x$  et  $y$  sont proportionnels.

**Exercice C.2.** On voit qu'une forme hermitienne définie est non-dégénérée. Dédurre de l'inégalité de Cauchy-Schwarz qu'une forme hermitienne positive (ou négative) est définie si et seulement si elle est non-dégénérée (car son noyau est égal à son cône isotrope). Montrer qu'une forme définie est positive ou négative.

Un **produit scalaire** est une forme hermitienne définie positive. Si  $\langle \cdot, \cdot \rangle$  est un produit scalaire, alors l'expression

$$\|x\|^2 = \langle x, x \rangle \quad (\text{norme})$$

définit une norme.<sup>3</sup> L'inégalité de Cauchy-Schwarz s'écrit

$$|\langle x, y \rangle| \leq \|x\| \|y\| \quad (\text{Cauchy-Schwarz})$$

---

1. du grec « sesqui » signifiant « un-et-demi »

2. Du fait de la propriété de symétrie, il suffirait d'imposer que  $f$  soit linéaire en la deuxième variable, ou semilinéaire en la première.

3. Exercice : le montrer, et examiner le cas d'égalité dans l'inégalité triangulaire, dite dans ce cas « de Minkowski ».

et montre que le produit scalaire est 1-Lipschitzien, donc continu, de  $V^2$  dans  $\mathbb{K}$ .

Un espace préhilbertien est un espace vectoriel muni d'un produit scalaire. C'est donc en particulier un espace vectoriel normé. Un **espace de Hilbert** est un espace préhilbertien complet. C'est donc en particulier un espace de Banach.

**Exercice C.3.** Soit  $H$  un espace préhilbertien. Montrer que  $\|u+v\|^2 = \|u\|^2 + \|v\|^2 + 2\Re\langle u, v \rangle$  pour tous  $u, v \in H$ . En déduire les théorèmes de Pythagore et al-Kashi. Montrer l'**identité du parallélogramme**  $2(\|u\|^2 + \|v\|^2) = \|u+v\|^2 + \|u-v\|^2$  pour tous  $u, v \in H$ . Interpréter ce résultat géométriquement dans le cas réel et observer en quoi il constitue une généralisation du théorème de Pythagore. \* Montrer qu'une norme vérifiant l'identité du parallélogramme est induite par un produit scalaire.\* Montrer les identités de polarisation  $2\Re\langle u, v \rangle = \|u+v\|^2 - \|u\|^2 - \|v\|^2 = \|u\|^2 + \|v\|^2 - \|u-v\|^2$  et  $4\Re\langle u, v \rangle = \|u+v\|^2 - \|u-v\|^2$  et dans le cas complexe,  $4\langle u, v \rangle = (\|u+v\|^2 - \|u-v\|^2) - i(\|u+iv\|^2 - \|u-iv\|^2)$ . Cela montre que si l'on connaît la norme d'un espace préhilbertien, on peut retrouver le produit scalaire. En fait, toutes ces identités restent vraies pour une forme hermitienne.

## C.2 Projecteurs orthogonaux et bases hilbertiennes

Deux vecteurs  $x, y$  d'un espace préhilbertien sont **orthogonaux** si  $\langle x, y \rangle = 0$ . L'**orthogonal** d'une partie  $A$  d'un espace préhilbertien est l'ensemble  $A^\perp$  des vecteurs orthogonaux à tous les vecteurs de  $A$ . C'est un sous-espace vectoriel fermé.

Tout sous-espace vectoriel fermé  $E$  d'un espace de Hilbert<sup>4</sup>  $H$ , est en somme directe avec son orthogonal :  $H = E \oplus E^\perp$ . La projection orthogonale  $p_E$  sur  $E$ , qui à  $x \in H$  associe le vecteur  $p_E(x) \in E$  tel que  $x - p_E(x) \in E^\perp$ , est continue de norme 1 et si  $x \in H$ , alors  $\text{dist}(x, E) = \|x - p_E(x)\|$ .

A tout  $x \in H$  on associe la forme linéaire continue  $\langle x, \cdot \rangle$ . Cette association est semilinéaire et est une isométrie (conséquence de Cauchy-Schwarz) vers le dual topologique  $H'$  de  $H$ . C'est en fait un isomorphisme d'espaces de Hilbert si on considère la structure linéaire conjuguée sur  $H'$  et si on y définit un produit scalaire par transport de structure. La surjectivité porte le nom de **théorème de représentation de Riesz**.

Une partie d'un espace vectoriel est **totale** si l'espace vectoriel qu'elle engendre est dense et **topologiquement libre** si aucun de ses points n'est dans l'espace vectoriel fermé engendré par les autres. Une partie topologiquement libre est donc (algébriquement) libre. Une famille orthonormale est topologiquement libre.

Si  $(e_i)$  est une famille orthonormale et  $V$  est le sous-espace qu'elle engendre topologiquement, alors pour tout  $x \in X$  on a

$$\begin{aligned} & \sum_{i \in I} \langle e_i, x \rangle e_i = p_V(x) \\ \text{donc} & \sum_{i \in I} \langle x, e_i \rangle \langle e_i, y \rangle = \langle p_V(x), p_V(y) \rangle \\ \text{et} & \sum_{i \in I} |\langle e_i, x \rangle|^2 \leq \|x\|^2 \qquad \qquad \qquad (\text{inégalité de Bessel}) \end{aligned}$$

L'inégalité de Bessel est une égalité (égalité de Parseval) si et seulement si  $x \in V$ , puisque dans ce cas  $p_V(x) = x$ .

Une **base hilbertienne** est une famille orthonormale totale. Toute famille orthonormale peut être complétée en une base hilbertienne, et en particulier tout espace de Hilbert a une base hilbertienne. Les propriétés ci-dessus montrent que si  $(e_i)_{i \in I}$  est une base hilbertienne d'un espace de Hilbert  $H$ , alors la fonction  $x \mapsto (\langle e_i, x \rangle)_{i \in I}$  est un isomorphisme d'espaces de Hilbert de  $H$  sur  $\ell^2(I)$ .

4. En fait, tout ce paragraphe reste vrai pour un sous-espace vectoriel complet d'un espace préhilbertien.

**Procédé d'orthonormalisation de Gram-Schmidt** Si  $(a_i)_{1 \leq i \leq N}$  avec  $N \in \mathbb{N} \cup \{+\infty\}$  est une famille libre d'un espace préhilbertien, alors il existe une unique famille orthonormale  $(e_i)_{1 \leq i \leq N}$  telle que pour tout  $n \in [1, N]$  on a  $\text{vect}(e_i, 1 \leq i \leq n) = \text{vect}(a_i, 1 \leq i \leq n)$  et  $\langle a_n, e_n \rangle > 0$ . Voir sa construction dans le cours d'analyse.

Si  $x_1, \dots, x_n$  et  $y_1, \dots, y_n$  sont deux familles d'un espace de Hilbert, on peut former la matrice de Gram  $(\langle x_i, y_j \rangle)_{i,j}$ . Son déterminant (déterminant de Gram) vérifie  $|\det(\langle x_i, y_j \rangle)| \leq \|x_1\| \dots \|x_n\| \|y_1\| \dots \|y_n\|$  avec égalité si et seulement si les  $x_i$  et les  $y_j$  sont deux bases orthogonales d'un même sous-espace.

### C.3 Opérateurs dans les espaces de Hilbert

On appelle aussi « opérateur » une application linéaire continue entre espaces de Hilbert. Soient  $E$  et  $F$  des espaces de Hilbert. On note  $\mathcal{L}(E, F)$  l'ensemble des opérateurs (continus) de  $E$  dans  $F$ . C'est un espace de Banach pour la norme  $\|f\| = \sup\{\|f(x)\|_F \mid \|x\|_E \leq 1\}$ , et  $\mathcal{L}(E)$  est une algèbre de Banach pour la composition, c'est-à-dire que  $\|f \circ g\| \leq \|f\| \|g\|$  et  $\|\text{id}_E\| = 1$ .

**Exercice C.4.** Montrer qu'un endomorphisme  $f \in \mathcal{L}(E)$  induit une forme sesquilinéaire  $F: (x, y) \mapsto \langle x, f(y) \rangle$ . Le théorème de représentation de Riesz implique que cette correspondance est bijective. Montrer que  $\ker f = \ker F$ , donc qu'en particulier  $F$  est non-dégénérée si et seulement si  $f$  est injectif. Dans le cas complexe, montrer que  $F(x, x) = 0$  pour tout  $x \in H$  entraîne  $f = 0$ . (indication : calculer  $F(x + y, x + y)$  et  $F(x + iy, x + iy)$ )

L'**adjoint** d'un opérateur  $f \in \mathcal{L}(E, F)$  est l'unique opérateur  $f^* \in \mathcal{L}(F, E)$  tel que

$$\langle f(x), y \rangle_F = \langle x, f^*(y) \rangle_E \quad (\text{adjoint})$$

pour tous  $x \in E$  et  $y \in F$ . L'adjonction est une involution ( $f^{**} = f$ ) semilinéaire  $((\lambda f)^* = \bar{\lambda} f^*)$  isométrique ( $\|f^*\| = \|f\|$ ) unitaire ( $\text{id}_E^* = \text{id}_E$ ) telle que  $(fg)^* = g^* f^*$  et  $\|f^* f\| = \|f f^*\| = \|f\|^2$ . Si  $f$  est bijective et bicontinue, alors  $f^*$  aussi et  $(f^{-1})^* = (f^*)^{-1}$ . D'autre part,  $\ker f^* = (\text{im } f)^\perp$  et  $\ker f = (\text{im } f^*)^\perp$ . Un sous-espace vectoriel fermé est stable par un opérateur si et seulement si son orthogonal est stable par l'adjoint de cet opérateur.

**Exercice C.5.** Montrer qu'en dimension finie, la matrice représentant l'adjoint d'un opérateur dans des bases orthogonales est la transconjugée de la matrice représentant l'opérateur dans ces mêmes bases. On a vu plus haut que le produit scalaire permet d'identifier  $E$  et son dual topologique  $E'$ . Montrer que l'adjoint s'identifie ainsi à la restriction de la transposée d'une application.

**Notation de Dirac** On a l'identification canonique  $\mathcal{L}(\mathbb{K}, E) \rightarrow E, f \mapsto f(1)$ . Si  $x \in E$ , alors son adjoint en tant qu'opérateur dans  $\mathcal{L}(\mathbb{K}, E)$  est la forme  $x^* = \langle x, \cdot \rangle \in E'$  vue plus haut. En particulier,  $x^* y = \langle x, y \rangle$ . De même, si  $\lambda \in \mathbb{K}$ , on peut considérer  $\lambda = \lambda \text{id}_E \in \mathcal{L}(E)$  et son adjoint est alors  $\bar{\lambda}$ . On retrouve ainsi la notation de Dirac : un élément de  $H$  est noté  $|x\rangle$  et un élément de  $H'$  est noté  $\langle x|$ . Puisqu'on a interprété tous les produits comme compositions de fonctions, on voit qu'ils sont associatifs, donc on peut écrire des expressions comme  $\langle x|A|y\rangle$ , avec  $A \in \mathcal{L}(E)$ , sans parenthèses, et  $\langle x|A|y\rangle^* = \langle y|A^*|x\rangle$ .

Un opérateur  $f \in \mathcal{L}(E, F)$  est **unitaire** si  $f^* f = \text{id}_E$  et  $f f^* = \text{id}_F$  (même si  $E = F$ , les deux égalités sont nécessaires en dimension infinie). Les opérateurs unitaires sont donc exactement les isomorphismes d'espaces de Hilbert, et en particulier sont de norme 1. Un opérateur  $f \in \mathcal{L}(E)$  est **hermitien** (resp. antihermitien) si  $f = f^*$  (resp.  $f = -f^*$ ). Dans le cas réel, « hermitien » est synonyme de « symétrique ». Les opérateurs hermitiens et les endo-opérateurs unitaires sont **normaux**, c'est-à-dire qu'ils commutent avec leur adjoint :  $f^* f = f f^*$ .

Les endomorphismes unitaires forment un groupe. Les opérateurs (anti)hermitiens et normaux forment des sous-espaces vectoriels. Le produit d'opérateurs hermitiens est hermitien si et seulement si ceux-ci commutent. Un produit d'opérateurs normaux qui commutent est normal (plus difficile).

**Exercice C.6.** Montrer qu'un opérateur  $f$  est hermitien si et seulement si la forme sesquilinéaire associée  $F: (x, y) \mapsto \langle x, f(y) \rangle$  est hermitienne.

**Exercice C.7.** Montrer qu'un opérateur est unitaire si et seulement si il conserve la norme, si et seulement si il conserve le produit scalaire.

**Exercice C.8** (Projecteurs). Montrer qu'un projecteur dans un espace vectoriel (« sur un sous-espace  $F$  parallèlement à un sous-espace supplémentaire  $G$  ») est la même chose qu'un opérateur idempotent, c'est-à-dire tel que  $P^2 = P$ . Quelles sont les valeurs propres d'un projecteur (il y a trois cas) ? Dans un espace préhilbertien, montrer qu'un projecteur est orthogonal si et seulement si il est hermitien.

**Théorème 2.** Les valeurs propres d'un opérateur hermitien (resp. unitaire) sont réelles (resp. de module 1). Les sous-espaces propres d'un opérateur hermitien ou unitaire sont orthogonaux.

*Démonstration.* Dans le cas hermitien, si  $u(x) = \lambda x$ , alors  $\lambda \|x\|^2 = \langle x, u(x) \rangle = \langle u(x), x \rangle = \bar{\lambda} \|x\|^2$ , donc si  $x \neq 0$ , alors  $\lambda \in \mathbb{R}$ . Si  $u(x) = \lambda x$  et  $u(y) = \mu y$ , alors  $\mu \langle x, y \rangle = \langle x, u(y) \rangle = \langle u(x), y \rangle = \bar{\lambda} \langle x, y \rangle = \lambda \langle x, y \rangle$ , donc si  $\lambda \neq \mu$ , alors  $\langle x, y \rangle = 0$ . Dans le cas unitaire, les calculs sont les mêmes en remplaçant pour chacun la deuxième occurrence de  $u$  par  $u^{-1}$  et  $\bar{\lambda}$  par  $\bar{\lambda}^{-1}$ , ce qui montre respectivement  $|\lambda| = 1$  et  $(\lambda - \mu) \langle x, y \rangle = 0$ .  $\square$

**Exercice C.9** (Généralisation du théorème précédent aux opérateurs normaux). Montrer qu'un opérateur  $f$  est normal si et seulement si  $\|f(x)\| = \|f^*(x)\|$  pour tout  $x \in H$  (indice : considérer la forme hermitienne  $g(x, y) = \langle (ff^* - f^*f)(x), y \rangle$  et utiliser les identités de polarisation). Soit  $f$  un opérateur normal. Montrer que  $\ker f = \ker f^*$ . En appliquant cela à  $f - \lambda \text{id}$ , en déduire que si  $f$  est normal, alors on a l'égalité de sous-espaces propres  $E_\lambda(f) = E_{\bar{\lambda}}(f^*)$ . En déduire que les sous-espaces propres d'un opérateur normal sont orthogonaux. Montrer aussi que  $\text{im } f = \text{im } f^*$  et  $\ker f = (\text{im } f)^\perp$ .

**Exercice C.10** (Opérateurs positifs). Un opérateur  $u$  est (défini) **positif** s'il est hermitien et sa forme sesquilinéaire associée  $(x, y) \mapsto \langle x, u(y) \rangle$  est (définie) positive. La condition d'être hermitien est automatique dans le cas complexe. Montrer que les valeurs propres d'un opérateur positif sont réelles positives (la réciproque est vraie si on considère le spectre d'un opérateur). Montrer que pour tout opérateur  $v$ , l'opérateur  $v^*v$  est positif (en fait, tous les opérateurs positifs peuvent s'écrire ainsi). Montrer que  $\ker v^*v = \ker v$  (et que c'est le cône isotrope de la forme sesquilinéaire associée à  $v^*v$ ).

**Exercice C.11** (Exponentielle d'un opérateur). Puisque  $\mathcal{L}(E)$  est une algèbre normée, on peut définir l'exponentielle d'un opérateur. Montrer que si  $u$  est hermitien, alors  $\exp(iu)$  est unitaire (utiliser la relation  $e^{u+v} = e^u e^v$  lorsque  $u$  et  $v$  commutent). Montrer que les valeurs propres d'un opérateur unitaire sont de module 1 en utilisant le fait qu'un tel opérateur est de norme 1. Déduire des deux résultats précédents que les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont réelles.

**Théorème 3** (Diagonalisation simultanée). Une famille d'opérateurs diagonalisables de rang fini est simultanément diagonalisable si et seulement si ses éléments commutent.

**Théorème 4** (Théorème spectral). Un opérateur hermitien de rang fini est diagonalisable dans une base hilbertienne.

On déduit de ces deux théorèmes qu'une famille d'opérateurs hermitiens de rang fini est simultanément diagonalisable dans une base hilbertienne si et seulement si ses éléments commutent.

Si un opérateur hermitien est compact, c'est-à-dire que l'image de tout ensemble borné a une adhérence compacte,<sup>5</sup> alors ces résultats restent vrais et de plus les valeurs propres ne peuvent

5. Pour les opérateurs vers un espace de Hilbert, l'ensemble des opérateurs compacts est l'adhérence de l'ensemble des opérateurs de rang fini (pour la norme que nous avons définie).

s'accumuler qu'en 0. Pour des opérateurs hermitiens (ou plus généralement normaux lorsque  $\mathbb{K} = \mathbb{C}$ ) quelconques, ces résultats restent vrais en modifiant légèrement la notion de diagonalisabilité.

## C.4 Opérateurs non bornés

Certains opérateurs qui interviennent en mécanique quantique ne sont pas continus, ni même définis sur tout l'espace de Hilbert ; par exemple, l'opérateur impulsion  $\hat{p}$ , qui comporte une dérivation.<sup>6</sup>

On appelle **opérateur non borné** une application linéaire d'un sous-espace d'un espace de Hilbert vers un espace de Hilbert. On peut définir l'adjoint d'un opérateur non borné dont le domaine de définition est dense, mais le domaine de définition de cet adjoint n'est pas nécessairement dense. Un opérateur non borné  $u$  est **symétrique** si  $\langle x, u(y) \rangle = \langle u(x), y \rangle$  pour tous  $x, y \in \text{dom}(u)$  et **auto-adjoint** s'il est densément défini et égal à son adjoint, ce qui suppose en particulier qu'ils ont même domaine (dense) de définition. Donc auto-adjoint entraîne densément défini symétrique, mais la réciproque est fautive. Pour les opérateurs non bornés auto-adjoints, les principales propriétés des opérateurs (bornés) hermitiens persistent, notamment le théorème spectral.

Les opérateurs intervenant en mécanique quantique sont symétriques et densément définis. La question de savoir quand ils ont une extension auto-adjointe et quand celle-ci est unique (on dit alors que l'opérateur est essentiellement auto-adjoint) est difficile.

---

6. En fait, il n'y a pas d'opérateurs (continus et définis partout)  $u$  et  $v$  réalisant la relation de commutation fondamentale de la mécanique quantique,  $[u, v] = 1$ . Preuve (Wielandt) : dans une algèbre normée, si  $[u, v] = 1$ , alors pour tout  $n \geq 1$ ,  $u^n v - v u^n = n u^{n-1}$  et en prenant la norme,  $n \|u^{n-1}\| \leq 2 \|u^{n-1}\| \|u\| \|v\|$ , ce qui est absurde.

## Annexe D

# Transformation de Fourier

### D.1 Séries de Fourier

Soit  $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$  une fonction localement intégrable  $T$ -périodique,  $T > 0$ . On peut donc considérer  $f \in L^1(\mathbb{R}/(T\mathbb{Z}))$ . On cherche à écrire  $f$  sous la forme

$$f(x) \sim \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{i\frac{2\pi}{T}nx}$$

où  $c_n \in \mathbb{C}$ , c'est-à-dire à décomposer  $f$  en une somme d'exponentielles complexes (une série trigonométrique).

Les relations d'orthogonalité

$$\frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} e^{-i\frac{2\pi}{T}mx} e^{i\frac{2\pi}{T}nx} dx = \delta_{m,n}$$

entraînent que si  $f$  se décompose comme ci-dessus, alors

$$c_n = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} e^{-i\frac{2\pi}{T}nx} f(x) dx.$$

Ces nombres s'appellent les **coefficients de Fourier** de  $f$  et on les note  $\hat{f}(n) = c_n(f)$ .

Si  $f \in L^1(\mathbb{R}/(T\mathbb{Z}))$ , alors  $\lim_{n \rightarrow \pm\infty} \hat{f}(n) = 0$  (lemme de Riemann–Lebesgue). On en déduit par intégration par parties (exercice : le faire) que si  $f$  est de classe  $C^k$ , alors  $\hat{f}(n) = o_{n \rightarrow \pm\infty}(1/|n|^k)$ . C'est-à-dire : plus la fonction est régulière, plus ses coefficients de Fourier décroissent rapidement (exercice : y réfléchir et voir en quoi c'est plutôt intuitif). Noter aussi que  $|\hat{f}(n)| \leq \|f\|_{L^1}$  pour tout  $n \in \mathbb{Z}$ .

Il y a de nombreux théorèmes de convergence des séries de Fourier (différentes hypothèses sur  $f$  et différentes sortes de convergence). Donnons deux résultats non optimaux mais plus faciles à retenir et à démontrer : si  $f$  est de classe  $C^1$  par morceaux, alors sa série de Fourier converge simplement vers sa régularisée<sup>1</sup> (théorème de Dirichlet), et si de plus  $f$  est continue alors il y a convergence uniforme vers  $f$ .

La famille  $\left(x \mapsto e^{i\frac{2\pi}{T}nx}\right)_{n \in \mathbb{Z}}$  de l'espace vectoriel  $L^1(\mathbb{R}/(T\mathbb{Z}))$  est libre. Si la famille  $\left(\hat{f}(n)\right)_{n \in \mathbb{Z}}$  est à support fini, alors on a vraiment la décomposition de  $f$  dans cette base (du sous-espace vectoriel qu'elle engendre). La fonction  $f$  s'appelle alors un polynôme trigonométrique.

**Exercice D.1.** On peut aussi chercher à écrire  $f$  comme somme de sinus et de cosinus. Appeler les coefficients des cosinus  $a_n$  et ceux des sinus  $b_n$  pour  $n > 0$ , et le terme constant  $\frac{a_0}{2}$ . Écrire les relations

---

1. La régularisée de  $f$  est définie par  $f_{\text{reg}}(x) = \frac{1}{2}(f(x-) + f(x+))$ .

entre d'une part les  $c_n$  et d'autre part les  $a_n$  et les  $b_n$  (remarquer que c'est en fait un « changement de base » que l'on explicitera, et donner les relations de passage dans les deux sens). Écrire toutes les formules données ici pour les  $c_n$  dans ce cas. Si  $f$  est réelle (resp. paire, impaire), quelles conséquences cela a-t-il sur les  $a_n$ ,  $b_n$  et  $c_n$  ?

**Exercice D.2.** Si  $f$  est translatée, comment varient ses coefficients de Fourier ? Exprimer les coefficients de Fourier de la conjuguée et de la dérivée d'une fonction en fonction de ceux de cette fonction. Montrer que les coefficients de Fourier du produit de deux fonctions sont obtenus par produit de convolution de ceux de ces deux fonctions.

Puisque  $\mathbb{R}/(T\mathbb{Z})$  est de mesure finie,  $L^2(\mathbb{R}/(T\mathbb{Z})) \subseteq L^1(\mathbb{R}/(T\mathbb{Z}))$ . Si l'on restreint la transformation de Fourier à ce sous-espace, elle prend une interprétation géométrique simple. En effet,  $L^2(\mathbb{R}/(T\mathbb{Z}))$  est un espace de Hilbert avec le produit scalaire

$$\langle f, g \rangle = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \overline{f(x)} g(x) dx$$

et si on définit  $e_n: x \mapsto e^{i\frac{2\pi}{T}nx}$ , alors  $(e_n)_{n \in \mathbb{Z}}$  en est une base hilbertienne (d'après les relations d'orthogonalité ci-dessus, et la totalité est une conséquence du théorème de Weierstrass trigonométrique). La formule donnant les coefficients de Fourier s'écrit alors  $\hat{f}(n) = \langle e_n, f \rangle$ , donc on voit que les sommes partielles  $\sum_{n=-N}^N \hat{f}(n)e_n$  sont les projections orthogonales de  $f$  sur les sous-espaces formés des  $2N + 1$  fonctions  $e_n$  correspondantes. D'après l'inégalité de Bessel, les coefficients de Fourier forment donc une série de carré sommable. L'espace des séries de carré sommable  $\ell^2(\mathbb{Z})$  est aussi un espace de Hilbert avec le produit scalaire usuel, et le théorème fondamental (de Riesz–Fischer) est le suivant : la transformée de Fourier est un isomorphisme (isométrique) d'espaces de Hilbert

$$\begin{aligned} L^2(\mathbb{R}/(T\mathbb{Z})) &\longrightarrow \ell^2(\mathbb{Z}) \\ f &\longmapsto (\hat{f}(n))_{n \in \mathbb{Z}} \end{aligned}$$

et en particulier la conservation de la norme (précisément, de son carré) s'écrit

$$\frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} |f(x)|^2 dx = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} |\hat{f}(n)|^2. \quad (\text{égalité de Parseval})$$

**Exercice D.3.** Écrire l'égalité de Parseval en utilisant les coefficients  $a_n$  et  $b_n$ . Dédire le lemme de Riemann–Lebesgue de l'égalité de Parseval (d'abord pour les fonctions  $L^2$ , puis par densité de celles-ci dans  $L^1$  pour la norme  $L^1$ ).

**Exercice D.4.** Montrer l'inégalité de Wirtinger : si  $f: [0, T] \rightarrow \mathbb{C}$  est continue et  $C^1$  par morceaux et  $f(0) = f(T)$ , alors  $\int_0^T |f|^2 \leq \frac{1}{T} \left| \int_0^T f \right|^2 + \left(\frac{T}{2\pi}\right)^2 \int_0^T |f'|^2$ , avec égalité si et seulement si il existe  $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$  tels que  $f(x) = \alpha \cos(\frac{2\pi}{T}x) + \beta \sin(\frac{2\pi}{T}x)$  pour tout  $x \in [0, T]$ . (indication : appliquer l'égalité de Parseval à  $f$  et à  $f'$ )

## D.2 Transformation de Fourier

De même que pour les séries de Fourier, nous voulons décomposer des fonctions en sommes d'exponentielles complexes. Mais cette fois, les fonctions de départ ne sont plus périodiques.

**Exercice D.5.** Donner un exemple de fonction dans  $L^1(\mathbb{R}/\mathbb{Z}) \setminus L^2(\mathbb{R}/\mathbb{Z})$ . Donner des exemples de fonctions continues sur  $\mathbb{R}$  qui sont  $L^1$  mais pas  $L^2$ , et  $L^2$  mais pas  $L^1$ . Montrer que la seule fonction de  $L^1$  ou  $L^2$  qui est périodique est la fonction nulle<sup>2</sup>. Donner un exemple de fonction continue dans  $L^1 \cap L^2$  qui ne tend pas vers 0 en  $\pm\infty$ .

Soit  $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$  une fonction intégrable, c'est-à-dire  $f \in L^1(\mathbb{R})$ . On cherche à écrire  $f$  sous la forme

$$f(x) \sim \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i2\pi px/h} g(p) dp$$

où  $h$  est un paramètre réel positif fixé (souvent fixé à 1 ou  $2\pi$  en mathématiques et à la constante de Planck  $h = 2\pi\hbar$  en mécanique quantique) et  $g: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$ , c'est-à-dire comme superposition non plus discrète mais continue d'exponentielles complexes.

Si  $f$  se décompose ainsi, alors  $g$  a la forme

$$g(p) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i2\pi px/h} f(x) dx.$$

Cette fonction s'appelle la **transformée de Fourier** de  $f$ , ou son spectre de fréquences, et on la note  $\hat{f}$ . Noter la similarité de ces deux expressions et la différence de signe dans l'exponentielle. De même que pour les séries de Fourier, on peut montrer que  $\lim_{p \rightarrow \pm\infty} \hat{f}(p) = 0$  (lemme de Riemann–Lebesgue), et que  $\hat{f}$  est continue, donc  $\hat{f} \in C_0^0$ , et que  $\|\hat{f}\|_\infty \leq \|f\|_{L^1}$ . Plus généralement, et comme pour les séries de Fourier, plus une fonction est régulière et plus sa transformée de Fourier décroît rapidement à l'infini (et inversement).

On veut avoir une théorie similaire à celle des séries, cette fois dans l'espace de Hilbert  $L^2(\mathbb{R})$  avec le produit scalaire

$$\langle f, g \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{f(x)} g(x) dx$$

mais on a besoin pour définir la transformée de Fourier d'une fonction que cette fonction soit  $L^1$ . On montre donc que la transformation de Fourier est une isométrie du sous-espace  $L^1(\mathbb{R}) \cap L^2(\mathbb{R})$  de l'espace de Hilbert  $L^2(\mathbb{R})$  sur lui-même (théorème de Plancherel), et comme ce sous-espace est dense, la transformation de Fourier se prolonge de manière unique en un automorphisme (isométrique) de  $L^2(\mathbb{R})$ . De plus, les formules ci-dessus montrent que la transformation de Fourier est presque une involution. La préservation de la norme s'écrit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{f}(p)|^2 dp.$$

La théorie  $L^1$  est plus délicate parce que la transformée de Fourier d'une fonction  $L^1$  n'est pas nécessairement  $L^1$ . Toutefois, si c'est le cas, la formule d'inversion reste valide (dans  $L^1$ , c'est-à-dire presque partout).

**Exercice D.6.** Que dire de la transformée de Fourier d'une fonction paire (resp. impaire, réelle et paire, réelle et impaire, imaginaire pure et paire, imaginaire pure et impaire)? Calculer la transformée de Fourier de la translatée, de la conjuguée, de la contractée, de la dérivée d'une fonction. Montrer que la transformée de Fourier du produit de deux fonctions est le produit de convolution des transformées de Fourier de ces fonctions (si on définit celui-ci avec un facteur  $h^{-1/2}$ ).

**Exercice D.7.** Calculer la transformée de Fourier d'une gaussienne, de la distribution de Dirac et de la fonction indicatrice du segment  $[-1, 1]$ .

2. « nulle » dans  $L^1$  ou  $L^2$ , c'est-à-dire nulle presque partout

D'une façon générale, plus une fonction est « éparpillée » plus son spectre (sa transformée de Fourier) est ramassé (et inversement, puisque la transformée de Fourier est presque une involution). L'exemple extrême de ce phénomène est une fonction constante (fonction la plus éparpillée possible), dont la transformée de Fourier est un multiple de la distribution de Dirac (fonction la plus ramassée possible). La formulation rigoureuse de ce phénomène s'énonce en termes d'écart-type : si  $(1 + |x|)f \in L^2(\mathbb{R})$ , on définit  $\sigma_f = \left( \int (x^2 - \bar{x}^2) |f(x)|^2 dx \right)^{1/2}$ . Alors  $\sigma_f \sigma_{\hat{f}} \geq \frac{\hbar}{4\pi} \|f\|^2 = \frac{\hbar}{2} \|f\|^2$ , avec égalité si et seulement si  $f$  est une gaussienne. Si on prend pour  $f$  une fonction d'onde, alors avec les notations du chapitre 1 on a  $\sigma_f = \sigma_x$  et  $\sigma_{\hat{f}} = \sigma_p$ , et on obtient le **principe d'incertitude**,<sup>3</sup> qui est donc une conséquence de la mécanique ondulatoire : plus la position est précisément déterminée, moins l'impulsion l'est.

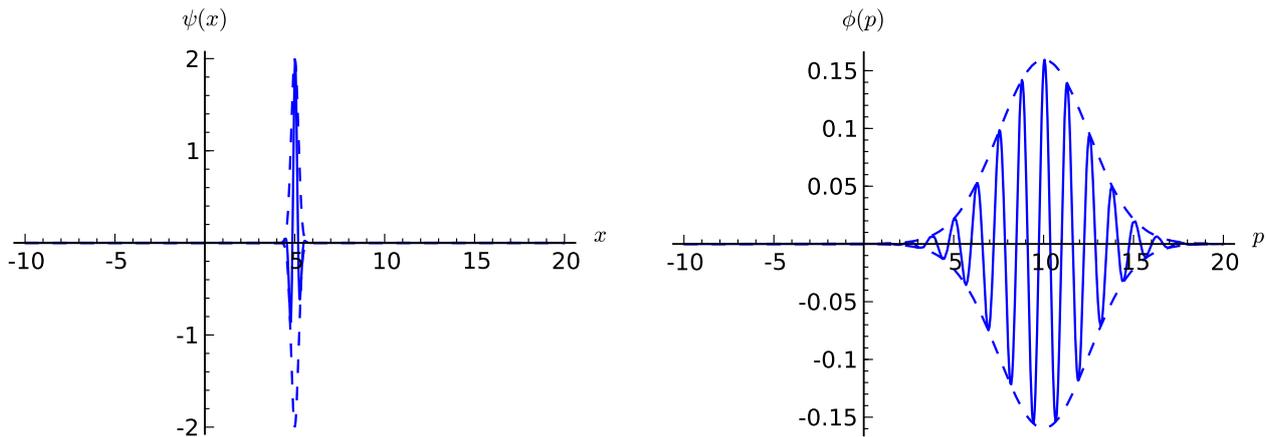


FIGURE D.1 – Une fonction d'onde gaussienne et sa transformée de Fourier (partie réelle et module).

**Espace de Schwartz** L'espace de Schwartz  $\mathcal{S}(\mathbb{R})$  est l'ensemble des fonctions  $C^\infty$  qui décroissent plus rapidement que toute fonction  $|x|^{-k}$ ,  $k \in \mathbb{N}$  ainsi que toutes leurs dérivées. C'est un sous-espace vectoriel stable pour la dérivation (par construction), et stable par produit avec toute fonction  $C^\infty$  à croissance polynomiale ainsi que toutes ses dérivées et par produit de convolution avec toute fonction  $C^\infty$  à support compact. Il est aussi stable pour la transformation de Fourier. L'espace de Schwartz est bien sûr inclus dans tous les espaces  $L^p(\mathbb{R})$ ,  $0 \leq p \leq \infty$ . Pour des fonctions dans cet espace, on n'aura donc jamais à se soucier de problèmes de convergence des intégrales.

**Exercice D.8.** Montrer que pour tout polynôme  $P$  et tout réel  $a > 0$ , la fonction  $x \mapsto P(x)e^{-ax^2}$  est dans l'espace de Schwartz. En particulier, les gaussiennes sont dans l'espace de Schwartz.

La formule d'inversion montre que la transformation de Fourier  $\mathcal{F}$  vérifie  $\mathcal{F}^4 = \text{id}$  (et  $\mathcal{F}^2 \neq \text{id}$ ). Elle a donc pour valeurs propres  $\pm 1$  et  $\pm i$ . Une base hilbertienne de fonctions propres est donnée par les fonctions de Hermite  $\varphi_n : x \mapsto \left(2^n n! \sqrt{\pi \hbar}\right)^{-1/2} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{\sqrt{\hbar}}\right)^2} H_n\left(\frac{x}{\sqrt{\hbar}}\right)$  introduites dans l'étude de l'oscillateur harmonique. On a  $\widehat{\varphi_n} = i^n \varphi_n$ .

### D.3 Transformation de Fourier multidimensionnelle

La transformation de Fourier sur  $\mathbb{R}$  se généralise sans difficulté aux fonctions définies sur  $\mathbb{R}^d$ . Si  $f \in L^1(\mathbb{R}^d)$ , alors sa transformée de Fourier est définie par

$$\hat{f}(\mathbf{p}) = \frac{1}{h^{d/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i2\pi \mathbf{p} \cdot \mathbf{x} / h} f(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

3. Sous cette forme, il est dû à Kennard et Weyl, après un argument heuristique donné par Heisenberg.

et si  $\hat{f} \in L^1(\mathbb{R}^d)$  alors on a la formule d'inversion

$$f(\mathbf{x}) = \frac{1}{h^{d/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i2\pi\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/h} \hat{f}(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$$

Les autres formules et résultats, dont la relation d'incertitude (avec  $\frac{\hbar}{2}$  remplacé par  $\frac{d}{2}\hbar$ ) et la définition de l'espace de Schwartz, restent valables avec les modifications évidentes.

La forme générale d'une gaussienne est un peu plus générale : elle s'écrit dans le cas non dégénéré

$$f(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^d \det A}} e^{-\frac{1}{2}(\mathbf{x}-\mathbf{m})^T A (\mathbf{x}-\mathbf{m})}$$

où  $\mathbf{m} \in \mathbb{R}^d$  est la moyenne de la densité de probabilité associée et  $A \in \mathbf{S}_n^+(\mathbb{R})$  est une matrice symétrique définie positive (égale à l'inverse de la matrice de covariance de la densité de probabilité associée). Pour fixer les idées, considérer le cas où  $A$  est la matrice diagonale  $A = \text{diag}(1, 2)$  : cela correspond à une gaussienne deux fois plus étalée dans l'axe des  $x$  que dans celui des  $y$ .

**Exercice D.9.** \*Calculer la transformée de Fourier d'une gaussienne non dégénérée.\*

# Annexe E

## Ondes planes

### E.1 Ondes monochromatiques planes

La forme générale d'une onde monochromatique plane est

$$A(\mathbf{x}, t) = A_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} \quad (\text{omp})$$

où le nombre complexe  $A_0$  est l'**amplitude** de l'onde et  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t$  est sa **phase**. Le vecteur réel  $\mathbf{k}$  est son **vecteur d'onde**, sa norme  $k$  son **nombre d'onde**, le nombre réel  $\omega$  sa **pulsation**<sup>1</sup>.

Pour une onde, « plane » signifie que les **fronts d'onde** (ensembles connexes de points où l'onde à  $t$  donné a une phase donnée) sont des plans et « monochromatique » signifie que l'onde a une **fréquence**  $\nu$ , ou une pulsation  $\omega = 2\pi\nu$ , ainsi qu'un nombre d'onde  $k$  bien définis<sup>2</sup>.

La **période**  $T$  de l'onde est la période temporelle. Puisque la période de l'exponentielle est égale<sup>3</sup> à  $2i\pi$ , la période de l'onde est égale à  $T = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{1}{\nu}$ . La **longueur d'onde**  $\lambda$  est la période spatiale.

On voit qu'elle est égale à  $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ .

L'expression de l'onde plane montre que les fronts d'onde sont des plans orthogonaux au vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ . Le nombre d'onde  $k$  a la dimension inverse d'une longueur et s'exprime en radians par mètre, puisque la phase est en radians. La fréquence a la dimension inverse d'un temps (et s'exprime en Hertz, avec  $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$ ), de même que la pulsation (mais celle-ci s'exprime en radians par seconde).

La **vitesse de phase**<sup>4</sup>  $v_\phi$  de l'onde est la vitesse à laquelle la phase se propage, et n'a pas nécessairement de signification physique. On voit sur l'expression ci-dessus qu'elle est égale à  $v_\phi = \frac{\omega}{k} = \lambda\nu = \frac{\lambda}{T}$ .

En relativité restreinte, on définit le quadrivecteur d'onde  $\mathbf{K} = \left(\frac{\omega}{c}, \mathbf{k}\right)$ , le quadrivecteur position  $\mathbf{X} = (ct, \mathbf{x})$  et le produit scalaire  $\mathbf{X} \cdot \mathbf{Y} = -x_0 y_0 + \mathbf{x} \cdot \mathbf{y}$ . L'onde s'écrit alors  $A(\mathbf{X}) = A_0 e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{X}}$ .

1. parfois appelée fréquence angulaire ou vitesse angulaire

2. Une des deux conditions suffit pour les ondes lumineuses dans le vide, puisque l'on a alors  $\omega = kc$ . Le terme « monochromatique » vient de cet exemple, puisque la couleur (chroma) d'une onde lumineuse est fonction de sa fréquence.

3. C'est en fait la définition usuelle du nombre  $\pi$ .

4. parfois appelée célérité

Tout ceci reste évidemment valable pour une onde réelle de la forme  $A_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)$  avec  $A_0$  réel.

## E.2 Paquets d'ondes

Un paquet d'ondes (planes) est une superposition (combinaison linéaire continue) d'ondes monochromatiques planes de pulsations différentes. Sa forme générale est

$$A(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{d}{2}}} \int_{\mathbb{R}^d} C(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega(\mathbf{k})t)} d\mathbf{k} \quad (\text{po})$$

en dimension  $d$ , où le facteur  $(2\pi)^{\frac{d}{2}}$  n'est là que pour simplifier des formules à venir. La pulsation  $\omega$  est une fonction de  $\mathbf{k}$ , qui s'appelle la **relation de dispersion** de l'onde. On remarque que la fonction  $C(\cdot)e^{-i\omega(\cdot)t}$  est la transformée de Fourier (spatiale, multidimensionnelle) de la fonction  $A_t = A(\cdot, t)$ .

On étudiera principalement le cas où toutes les ondes monochromatiques superposées ont la même direction de propagation (tous les vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$  sont parallèles, donc le paquet lui-même est plan). On peut supposer  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{e}_x$  et écrire

$$A(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} B(k) e^{i(kx - \omega(k)t)} dk \quad (\text{po})$$

où  $x = \mathbf{x} \cdot \mathbf{e}_x$ , et on voit que la fonction  $B(\cdot)e^{-i\omega(\cdot)t}$  est la transformée de Fourier (spatiale, unidimensionnelle) de la fonction  $A_t$ .

**Exercice E.1.** Montrer qu'un paquet d'ondes est solution de l'équation d'onde  $(\frac{1}{c^2} \partial_t^2 - \Delta)f = 0$  si et seulement si sa relation de dispersion est de la forme  $\omega(\mathbf{k})^2 = c^2 k^2$ , c'est-à-dire si et seulement si toutes ses composantes monochromatiques ont la même vitesse de phase  $c$  (mais elles peuvent se déplacer dans différentes directions, créant une onde non plane).

En général, la vitesse de phase  $v_\phi = \frac{\omega(\mathbf{k})}{k}$  dépend de  $\mathbf{k}$ , et ne correspond pas à la vitesse de propagation du paquet. Le développement limité de  $\omega$  au premier ordre au voisinage d'un vecteur d'onde  $\mathbf{k}_0$  est

$$\omega(\mathbf{k}) = \omega_0 + \mathbf{v}_g \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) + O(\|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0\|^2)$$

où  $\omega_0 = \omega(\mathbf{k}_0)$  et  $\mathbf{v}_g = \nabla\omega(\mathbf{k}_0)$  est appelée la **vitesse de groupe** du paquet d'ondes (au vecteur d'onde

$\mathbf{k}_0$ ). Dans le cas unidimensionnel, on a bien sûr  $v_g = \frac{d\omega}{dk}(k_0)$ . Si la fonction  $C$  est localisée autour de  $\mathbf{k}_0$ , alors

$$\begin{aligned} A(\mathbf{x}, t) &\simeq \frac{1}{(2\pi)^{\frac{d}{2}}} \int_{\mathbb{R}^d} C(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega_0 t - \mathbf{v}_g \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)t)} d\mathbf{k} \\ &\simeq \frac{1}{(2\pi)^{\frac{d}{2}}} \int_{\mathbb{R}^d} C(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - t\mathbf{v}_g) - \omega_0 t + \mathbf{v}_g \cdot \mathbf{k}_0 t)} d\mathbf{k} \\ &\simeq e^{i(\mathbf{v}_g \cdot \mathbf{k}_0 - \omega_0)t} A(\mathbf{x} - t\mathbf{v}_g, 0) \end{aligned}$$

donc  $|A(\mathbf{x}, t)|^2 \simeq |A(\mathbf{x} - t\mathbf{v}_g, 0)|^2$ , ce qui signifie que la densité d'énergie (pour des ondes acoustiques ou électromagnétiques), ou la probabilité de présence (pour les fonctions d'onde) se déplace à la vitesse de groupe  $\mathbf{v}_g$ .