Cours de Mécanique quantique et Applications

Filière Sciences de la Matière Physique

Parcours : Physique et Applications

WWW.TALIB24.COM

Chapitre1. Formalisme mathématique de la mécanique quantique

1. Introduction

* L'état quantique d'une particule = fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r},t)$ € espace $\mathcal{F}$, sous-espace des fonctions de carré sommable $\mathcal{L}^2$.
* Il ést possible de décomposer cette fonction sur l'ensemble des fonctions d'onde propre associée à chaque valeur propre = principe de décomposition linéaire.
L'idée : affecter à chaque fonction d'onde un vecteur = ***vecteur d'état*** , appartenant à l'ensemble $\mathcal{E}$ des états du système.
Dans la suite = développer un calcul vectoriel dans l'espace $\mathcal{E}$.
* *notation de P. Dirac*, très commode.

2. Vecteurs "kets" et Vecteurs "bras"

2.1. Eléments de $\mathcal{E}$

2.1.a. Notations

Un élément de $\mathcal{E}$= *vecteur-ket* ou *ket* noté: $|\psi\rangle$

Ainsi, on a l'association : $\Psi(\mathbf{r},t) \in \mathcal{F} \qquad \Rightarrow \qquad |\Psi\rangle \in \mathcal{E}_r$

Il existe plusieurs bases dans l'espace des états $\mathcal{E}$, par exemples une base relative à la position **r**, une base relative à l'impulsion **p**.

2.1.b. Produit scalaire

Le produit scalaire entre deux kets $|\varphi\rangle$ et $|\psi\rangle$ par l'opération notée $(|\varphi\rangle,|\psi\rangle)$ = quantité scalaire complexe.

WWW.TALIB24.COM

2.2. Eléments de $\mathcal{E}^*$

2.2.a. Notations

Un élement quelconque de l'ensemble $\mathcal{E}^*$ est appelé *vecteur-bra* ou *bra* que l'on note: $\langle\varphi|$

L'ensemble $\mathcal{E}^*$ est appelé *ensemble dual* de $\mathcal{E}$.

2.2.b. Correspondance entre kets et bras

L'existence d'un produit scalaire dans $\mathcal{E}$, noté $(|\varphi\rangle,|\psi\rangle)$, entraîne la définition du bra $\langle\varphi|$.

* Le bra est le vecteur définissant la fonctionnelle linéaire qui, appliqué au ket $|\psi\rangle$, conduit à une quantité complexe, c'est à dire au produit scalaire. On a alors :

$$\langle\varphi|\psi\rangle = (|\varphi\rangle,|\psi\rangle)$$

* *tout vecteur ket correspond un vecteur bra*.

On montre que cette correspondance est *antilinéaire*. Soit un complexe λ et un ket $|\psi\rangle$.

*Au ket $\lambda|\psi\rangle$ notée également $|\lambda\psi\rangle$ correspond le bra $\langle\lambda\psi|$ tel que :

$$\lambda|\psi\rangle = |\lambda\psi\rangle \qquad \Rightarrow \qquad \langle\lambda\psi| = \lambda^*\langle\psi|$$

où λ^* est le complexe conjugué de λ.

* **Propriétés du produit scalaire dans $\mathcal{E}$:**

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle^*$$

$$\langle\varphi|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle = \lambda_1\langle\varphi|\psi_1\rangle + \lambda_2\langle\varphi|\psi_2\rangle$$

$$\langle\lambda_1\varphi_1 + \lambda_2\varphi_2|\psi\rangle = \lambda_1^*\langle\varphi_1|\psi\rangle + \lambda_2^*\langle\varphi_2|\psi\rangle$$

WWW.TALIB24.COM

2.3. Opérateur linéaire

2.3.a. Définition

Un opérateur linéaire A fait correspondre à tout ket $A|\psi\rangle = |\psi'\rangle$ de $\mathcal{E}$ un autre ket tel que :

$$A|\psi\rangle = |\psi'\rangle$$

On peut également appliquer l'opérateur à la fonction d'onde elle-même, soit :

$$A\psi(r,t) = \psi'(r,t)$$

2.3.b. Propriétés

- ***Linéarité***

La correspondance est linéaire :

$$A\left(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle\right) = \lambda_1 A|\psi_1\rangle + \lambda_2 A|\psi_2\rangle$$

- ***Commutation***

Le produit de deux opérateurs AB:

$$(AB)|\psi\rangle = A\left(B|\psi\rangle\right)$$

En général, $AB \neq BA$.
Par définition, le commutateur de A et de B s'écrit :

$$[A,B] = AB - BA$$

Deux opérateurs *commutent si et seulement si* $[A,B] = 0$.

* l'opérateur linéaire différentiel $p_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$ ne commute pas avec *x* car en général,

$$\left[x, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right]\varphi(x) = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial x}\varphi(x) - \frac{\partial}{\partial x}\left[x\varphi(x)\right]\right) \neq 0$$

2.3.c. Projecteur

WWW.TALIB24.COM

Soit $|\psi\rangle$ un vecteur normé:

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1$$

et considérons l'opérateur $\mathrm{P}_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$.

L'opérateur P_ψ est la *projection orthogonale* sur le ket $|\psi\rangle$.

Remarquons que:

$$\mathrm{P}_\psi^2|\varphi\rangle = \mathrm{P}_\psi\left(\mathrm{P}_\psi|\varphi\rangle\right) = \mathrm{P}_\psi\left(\lambda_\psi|\psi\rangle\right) = \lambda_\psi \mathrm{P}_\psi\left(|\psi\rangle\right) = \lambda_\psi\left(|\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\right)$$

$$\mathrm{P}_\psi^2|\varphi\rangle = \lambda_\psi|\psi\rangle = \mathrm{P}_\psi|\varphi\rangle \qquad \Rightarrow \qquad \mathrm{P}_\psi^2 = \mathrm{P}_\psi$$

2.3.d. Eléments de matrice

Supposons une base de ket $\{|\psi_i\rangle\}$. On peut alors exprimer l'opérateur A sous forme d'une matrice dont les éléments se calculent avec :

$$\langle\psi_i|\left(A|\psi_j\rangle\right)$$

On dit que $\langle\psi_i|\left(A|\psi_j\rangle\right)$ est *l'élément de matrice* de A entre $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_j\rangle$.

2.4. Conjugaison hermitique

2.4.a. Opérateur adjoint d'un opérateur A

il est possible d'appliquer un opérateur à un bra :

$$\langle\varphi|A' = \langle\varphi'|$$

On sait qu'à tout ket $|\psi\rangle$ correspond un bra $\langle\psi|$. On dira alors qu'il existe un opérateur A^+ tel que si :

$$|\psi'\rangle = A|\psi\rangle \qquad \text{alors} \qquad \langle\psi'| = \langle\psi|A^+$$

L'opérateur A^+ est appelé *conjugué ou adjoint* de A.

2.4.b. Correspondance entre l'opérateur et son adjoint

En remarquant que $\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle^*$, on a :

WWW.TALIB24.COM

$$\left.\begin{array}{l}\langle\psi'|\varphi\rangle = \langle\psi|A^{+}|\varphi\rangle \\ \langle\varphi|\psi'\rangle^{*} = \langle\varphi|A|\psi\rangle^{*}\end{array}\right\} \Rightarrow \boxed{\langle\psi|A^{+}|\varphi\rangle = \langle\varphi|A|\psi\rangle^{*}}$$

Calculons l'opérateur $\left(A^{+}\right)^{+}$. On a :

$$\langle\psi|\left(A^{+}\right)^{+}|\varphi\rangle = \langle\varphi|A^{+}|\psi\rangle^{*} = \left(\langle\psi|A|\varphi\rangle^{*}\right)^{*} = \langle\psi|A|\varphi\rangle$$

D'où :

$$\boxed{\left(A^{+}\right)^{+} = A}$$

Egalement, on démontre aisément que :

$$\boxed{(\lambda A)^{+} = \lambda^{*} A^{+}}$$

et

$$\boxed{(A+B)^{+} = A^{+} + B^{+}}$$

Enfin, calculons $(AB)^{+}$. Considérons le ket $|\varphi\rangle = AB|\psi\rangle$ et supposons que $|\varphi\rangle = A|\chi\rangle$ avec $|\chi\rangle = B|\psi\rangle$. On a alors :

$$\langle\varphi| = \langle\psi|(AB)^{+} = \langle\chi|A^{+} = \langle\psi|B^{+}A^{+}$$

soit :

$$\boxed{(AB)^{+} = B^{+}A^{+}}$$

2.4.c. Opérateurs hermitiques

Un opérateur A est dit **hermitique** s'il coïncide avec son adjoint A^{+} c'est à dire si :

$$\boxed{A = A^{+}}$$

Un opérateur hermitique A satisfait aux relations :

$$\boxed{\langle\psi|A|\varphi\rangle = \langle\varphi|A|\psi\rangle^{*}}$$

WWW.TALIB24.COM

En résumé, pour obtenir le conjugué hermitique (ou l'adjoint) d'une expression quelconque comportant des constantes, des kets, des bras et des opérateurs, il faut :

- *remplacer* $\begin{cases} \text{les constantes par leurs complexes conjugués} \\ \text{les kets par les bras associés} \\ \text{les bras par les kets associés} \\ \text{les opérateurs par les adjoints} \end{cases}$

- *inverser* l'ordre des facteurs.

Prenons l'exemple de l'opérateur suivant $\lambda\langle u|\mathrm{A}|v\rangle|\psi\rangle\langle\varphi|$.
On effectue les transformations :

- première étape : $\lambda^*\langle v|\mathrm{A}^+|u\rangle\langle\psi||\varphi\rangle$
- deuxième étape : $|\varphi\rangle\langle\psi|\lambda^*\langle v|\mathrm{A}^+|u\rangle$

résultat que l'on peut encore écrire :

$$\lambda^*\langle v|\mathrm{A}^+|u\rangle|\varphi\rangle\langle\psi|$$

3. Representation dans l'espace des etats

3.1. Définition d'une représentation

En utilisant une base orthonormée, on choisit une représentation donnée, **discrète ou continue**, dans l'espace des états.
*Chaque vecteur est défini à partir des composantes.
*Les opérateurs sont, eux, définis par des éléments de matrice.
*Il est commode d'utiliser la représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ pour l'étude de la position d'un système ou d'utiliser la représentation $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ pour connaître son impulsion.

WWW.TALIB24.COM

3.2. Relations caractéristiques d'une base orthonormée

3.2.a. Relation d'orthonormalisation

Un ensemble discret $\{|u_i\rangle\}$, de kets est dit **orthonormée** si :

$$\boxed{\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}}$$

ou, continu $\{|w_\alpha\rangle\}$, dans le cas continu,

$$\boxed{\langle u_\alpha | u_{\alpha'} \rangle = \delta(\alpha - \alpha')}$$

La fonction $\delta(\alpha - \alpha')$ est appelée *fonction de Dirac*. Elle est partout nulle sauf en $\alpha = \alpha'$ où elle est infinie.

3.2.b. Relation de fermeture

Un ensemble discret $\{|u_i\rangle\}$, ou continu $\{|w_\alpha\rangle\}$ constitue une base si tout ket $|\psi\rangle$ se développe d'une façon unique suivant les $\{|u_i\rangle\}$ ou $\{|w_\alpha\rangle\}$. Ainsi on a :

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle$$

ou

$$|\psi\rangle = \int d\alpha\, c(\alpha) |w_\alpha\rangle$$

*Les coefficients c_i du développement.
On a:

$$\langle u_j | \psi \rangle = \langle u_j | \left(\sum_i c_i |u_i\rangle \right) = \left(\sum_i c_i \langle u_j | u_i \rangle \right) = \sum_i c_i \delta_{ij} = c_j$$

soit

$$\boxed{c_j = \langle u_j | \psi \rangle}$$

* Dans le cas continu

$$\langle w_{\alpha'} | \psi \rangle = \langle w_{\alpha'} | \left(\int d\alpha\, c(\alpha) |w_\alpha\rangle \right) = \int d\alpha\, c(\alpha) \langle w_{\alpha'} | w_\alpha \rangle = \int d\alpha\, c(\alpha) \delta(\alpha - \alpha')$$

soit

$$\boxed{c(\alpha') = \langle w_{\alpha'} | \psi \rangle}$$

WWW.TALIB24.COM

On en déduit que :

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle = \sum_i \langle u_i|\psi\rangle |u_i\rangle = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i|\psi\rangle$$

$$|\psi\rangle = \left(\sum_i |u_i\rangle\langle u_i|\right)|\psi\rangle$$

L'opérateur $\mathrm{P}_{\{u_i\}} = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i|$ est donc :

$$\mathrm{P}_{\{u_i\}} = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i| = 1$$

De même, dans le cas continu,

$$|\psi\rangle = \int \mathrm{d}\alpha\, c(\alpha)|w_\alpha\rangle = \int \mathrm{d}\alpha \langle w_\alpha|\psi\rangle |w_\alpha\rangle = \int \mathrm{d}\alpha |w_\alpha\rangle\langle w_\alpha|\psi\rangle$$

$$|\psi\rangle = \left(\int \mathrm{d}\alpha |w_\alpha\rangle\langle w_\alpha|\right)|\psi\rangle$$

L'opérateur $P_{\{w_\alpha\}} = \int \mathrm{d}\alpha |w_\alpha\rangle\langle w_\alpha|$ est égal à l'opérateur identité 1. Les relations

$$\boxed{\mathrm{P}_{\{u_i\}} = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i| = 1} \quad \text{ou} \quad \boxed{P_{\{w_\alpha\}} = \int \mathrm{d}\alpha |w_\alpha\rangle\langle w_\alpha| = 1}$$

constituent **les *relations de fermeture***.

21 OCT

3.3. Représentation des kets et des bras

3.3.a. Représentation des kets

Supposons une base discrète $\{|u_i\rangle\}$. le ket $|\psi\rangle$ est représenté par des nombres $c_j = \langle u_j|\psi\rangle$.

on le représenter, par matrice à une colonne :

WWW.TALIB24.COM

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} c_1 = \langle u_1|\psi\rangle \\ c_2 = \langle u_2|\psi\rangle \\ \vdots \\ c_j = \langle u_j|\psi\rangle \\ \vdots \end{pmatrix}$$

Pour le cas continu,

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \cdot \\ \cdot \\ c(\alpha) = \langle w_\alpha|\psi\rangle \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix} \begin{matrix} \\ \\ \leftarrow \alpha \\ \\ \\ \downarrow \\ \\ \\ \end{matrix}$$

3.3.b. Représentation des bras

Soient le bra $\langle\varphi|$ et la base discrète $\{|u_i\rangle\}$. On a :

$$\langle\varphi| = \langle\varphi|1 = \langle\varphi|\mathrm{P}_{\{u_i\}} = \sum_i \langle\varphi|u_i\rangle\langle u_i| = \sum_i b_i^* \langle u_i|$$

où $b_i^* = \langle\varphi|u_i\rangle$. Les quantités $b_i = \langle u_i|\varphi\rangle$ sont les composantes d'une forme « ligne » :

$$\langle\varphi| = \left(b_1^* = \langle\varphi|u_1\rangle \quad b_2^* = \langle\varphi|u_2\rangle \quad \ldots \quad b_j^* = \langle\varphi|u_j\rangle \quad \ldots\right)$$

WWW.TALIB24.COM

et le cas continu,

$$\langle\varphi| = \left(\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad b(\alpha) = \langle w_\alpha|\varphi\rangle \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\right)$$

$$\xrightarrow[\alpha]{}$$

3.4. Représentation des opérateurs

3.4.a. Représentation d'un opérateur A par une matrice « carré »

Supposons un opérateur linéaire A. Dans une base discrète $\{|u_i\rangle\}$ ou continue $\{|w_\alpha\rangle\}$, on peut lui associer:

$$A_{ij} = \langle u_i|\mathrm{A}|u_j\rangle \qquad \text{(cas discret)}$$

ou

$$A(\alpha',\alpha) = \langle w_{\alpha'}|\mathrm{A}|w_\alpha\rangle \qquad \text{(cas continu)}$$

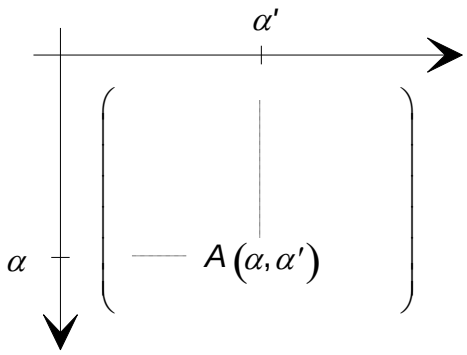
Ils forment les élément de matrice de l'opérateur dans la base $\{|u_i\rangle\}$ ou $\{|w_\alpha\rangle\}$. On obtient alors une matrice carrée de la forme :

$$\begin{vmatrix} A_{11}-\lambda & A_{12} & .. & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22}-\lambda & .. & A_{2N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ A_{N1} & A_{N2} & .. & A_{NN}-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

pour le cas discret.

WWW.TALIB24.COM

Pour le cas continu :



3.4.b. Représentation matricielle d'un ket

Soit un ket $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$, sur la base $\{|u_i\rangle\}$ s'écrit :

$$|\psi'\rangle = \begin{pmatrix} c'_1 \\ c'_2 \\ \vdots \\ c'_i \\ \vdots \end{pmatrix}$$

Le traitement matriciel de l'application de A sur $|\psi\rangle$ donne :

$$|\psi'\rangle = \begin{pmatrix} c'_1 \\ c'_2 \\ \vdots \\ c'_i \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & .. & A_{1j} & .. \\ A_{21} & A_{22} & .. & A_{2j} & .. \\ \vdots & \vdots & & \vdots & .. \\ A_{i1} & A_{i2} & .. & A_{ij} & .. \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \end{pmatrix}$$

et l'on dira que

$$c'_i = A_{i1}c_1 + A_{i2}c_2 + \ldots + A_{ij}c_j + \ldots$$

soit

$$\boxed{c'_i = \sum_j A_{ij}c_j}$$

WWW.TALIB24.COM

3.4.c. Représentation matricielle de l'adjoint A^+ de A.

Rappelons que dans le cas discret :

$$\left(A^+\right)_{ij} = \langle u_i | A^+ | u_j \rangle = \langle u_j | A | u_i \rangle^* = A^*_{ji}$$

soit

$$\boxed{\left(A^+\right)_{ij} = A^*_{ji}}$$

Les matrices représentant A et A^+ dans une représentation donnée sont hermitiques conjugués l'une de l'autre, au sens des matrices : on passe de l'une à l'autre par une conjugaison complexe suivie d'une symétrie par rapport à la diagonale principale.

Si A est hermitique, alors $A = A^+$. On a alors :

$$\left(A^+\right)_{ij} = A_{ij} = A^*_{ji}$$

Un *opérateur hermitique* est donc représenté par une matrice *hermitique*

En particulier, pour $i = j$, on a :

$$\left(A^+\right)_{ii} = A_{ii} = A^*_{ii}$$

Les *éléments diagonaux d'une matrice hermitique sont donc toujours des nombres réels*.

WWW.TALIB24.COM

4. EQUATION AUX VALEURS PROPRES. OBSERVABLES

4.1. Valeurs propres et vecteurs propres d'un opérateur

4.1.a. Définitions

On dit que le ket $|\psi\rangle$ est *vecteur propre* (ou *ket propre*) de l'opérateur linéaire A si :

$$\boxed{A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle}$$

où λ est un nombre complexe.

On dit que la relation précédente forme ***l'équation aux valeurs propres de l'opérateur linéaire A***.
L'ensemble des valeurs de λ , dites *valeurs propres* de A s'appelle le *spectre* de A.
La valeur propre λ est dite ***non-dégénérée*** ou *simple* lorsqu'il lui correspond un vecteur propre unique.
Au contraire, λ est ***dégénérée***. Le degré de dégénérescence est égal au nombre de vecteurs propres communs à λ. On dit également que le spectre est *dégénéré*.

4.1.b. Recherche des valeurs et vecteurs propres d'un opérateur

Pour cela on utilise l'équation aux valeurs propres.
Soit $\{|u_i\rangle\}$ $(i = 1,2,3,..N)$. On a :

$$\langle u_i|A|\psi\rangle = \lambda\langle u_i|\psi\rangle$$

Appliquons ensuite la relation de fermeture $\sum_j |u_j\rangle\langle u_j| = 1$:

$$\sum_j \langle u_i|A|u_j\rangle\langle u_j|\psi\rangle = \lambda\langle u_i|\psi\rangle$$

Or $c_i = \langle u_i|\psi\rangle$ et $\langle u_i|A|u_j\rangle = A_{ij}$. D'où :

WWW.TALIB24.COM

$$\sum_j A_{ij} c_j = \lambda c_i$$

ou encore

$$\sum_j \left[A_{ij} - \lambda_{ij} \right] c_j = 0$$

On obtient un système de *N* équations $(i = 1,2,3,\ldots,N)$ à N inconnues c_j $(j = 1,2,3,\ldots,N)$, linéaire et homogène.

* solutions que si et seulement si le déterminant est nul:

$$\boxed{\det\left[\mathcal{A} - \lambda \mathcal{I}\right] = 0}$$

appelée *équation caractéristique*. Elle permet de déterminer toutes les valeurs propres de A, c'est-à-dire son spectre.

4.1.c. Recherche des vecteurs propres

Le vecteur propre $|\psi_0\rangle$ associé à la valeur propre λ_0 vérifie l'équation aux valeurs propres :

$$\mathrm{A}|\psi_0\rangle = \lambda_0 |\psi_0\rangle \quad \text{ou encore} \quad (\mathrm{A} - \lambda_0 1)|\psi_0\rangle = 0|\psi_0\rangle$$

où 0 est *l'opérateur nul*. Matriciellement, nous avons :

$$\begin{pmatrix} A_{11} - \lambda & A_{12} & .. & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} - \lambda & .. & A_{2N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ A_{N1} & A_{N2} & .. & A_{NN} - \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

et qui conduit à un système de *n* équations à *n* inconnues $(c_1, c_2, \ldots, c_N)$.

WWW.TALIB24.COM

4.2. Observables

4.2.a. Définition

On appelle *observable* tout opérateur dont les vecteurs propres forment une base = ils vérifient la relation de fermeture :

$$\boxed{\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{i=1}^{g_n}\left|u_i^n\right\rangle\left\langle u_i^n\right| = 1}$$

g_n est le degré de dégénérescence de la valeur propre λ_n .

Par exemple, les opérateurs position R et impulsion P sont des observables.

4.2.b. Propriété des observables

- ***Propriété 1***

Si deux observables commutent, on peut toujours trouver un système de vecteurs propres communs.

- ***Propriété 2***

Une *suite A, B, C... d'observables qui commutent 2 à 2 forment un ensemble complet d'observables qui commutent (E.C.O.C.) si* ***chaque vecteur propre de leur système de base commun est défini de façon unique*** *par la donnée des valeurs propres* a_n, b_n, c_n... *correspondant à A, B, C... On le note généralement,*

WWW.TALIB24.COM

5. REPRESENTATION R ET P

5.1. Définitions

5.1.a. Représentation r

Soit $|\psi\rangle$ un ket quelconque de $\mathcal{E}_r$. On définit le ket $|\mathbf{r}\rangle$ tel que le produit scalaire avec le ket $|\psi\rangle$ donne :

$$\boxed{\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{r})}$$

où **r** est le vecteur position du système. La valeur $\psi(\mathbf{r})$ de la fonction d'onde au point **r** apparaît donc comme la composante du ket C sur le vecteur de base $|\mathbf{r}\rangle$ de la représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$.

Par définition, dans l'espace des fonctions d'ondes associées, le produit scalaire se traduit par :

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}' \varphi^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}')$$

On en déduit que la fonction d'onde associée au ket $|\mathbf{r}\rangle$ est la distribution de Dirac $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ car :

$$\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{r}) = \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}')$$

et en particulier,

$$\langle \mathbf{r}' | \mathbf{r}'' \rangle = \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}\, \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'') = \delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}'')$$

L'ensemble des « fonctions » $\{\delta_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}$ constitue une base continue sur laquelle on peut décomposer toute fonction de carré sommable. On peut donc définir une relation de fermeture :

$$\boxed{\int \mathrm{d}^3\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}| = 1}$$

WWW.TALIB24.COM

5.1.b. Représentation p

Etant donnée la fonction $\psi(\mathbf{r})$, on peut définir sa transformée de Fourier $\overline{\psi}(\mathbf{p})$ de la sorte :

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}.\mathbf{r}}\,\overline{\psi}(\mathbf{p})\mathrm{d}^3\mathbf{p}$$

où **p** est l'impulsion du système. D'après les propriétés des transformées de Fourier,

$$\overline{\psi}(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}.\mathbf{r}}\,\psi(\mathbf{r})\mathrm{d}^3\mathbf{r}$$

On définit le ket $|\mathbf{p}\rangle$ tel que le produit scalaire avec le ket $|\psi\rangle$ donne :

$$\boxed{\langle\mathbf{p}|\psi\rangle = \overline{\psi}(\mathbf{p})}$$

La valeur $\overline{\psi}(\mathbf{p})$ de la fonction d'onde au point **p** est égale à la composante du ket $|\psi\rangle$ sur le vecteur de base $|\mathbf{p}\rangle$ de la représentation $\{|\mathbf{p}\rangle\}$.

De plus on a :

$$\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}'\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r})\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}.\mathbf{r}''}\,\delta(\mathbf{r}''-\mathbf{r}')\mathrm{d}^3\mathbf{r}''\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3}\int e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}.\mathbf{r}'}\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r})\mathrm{d}^3\mathbf{r}'$$

soit

$$\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3}e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}.\mathbf{r}} = v_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$$

En utilisant la relation de fermeture $\int \mathrm{d}^3\mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}| = 1$ de la base $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, on peut calculer le produit scalaire $\langle\mathbf{p}'|\mathbf{p}''\rangle$:

$$\langle\mathbf{p}'|\mathbf{p}''\rangle = \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}\langle\mathbf{p}'|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}'\rangle = \int v^*_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r})v_{\mathbf{p}''}(\mathbf{r})\mathrm{d}^3\mathbf{r} = \frac{1}{2\pi\hbar}\int e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}'-\mathbf{p}'').\mathbf{r}}\mathrm{d}^3\mathbf{r}$$

qui est la transformée de Fourier de la distribution de Dirac. D'où :

WWW.TALIB24.COM

$$\boxed{\langle \mathbf{p}' | \mathbf{p}'' \rangle = \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}'')}$$

Au même titre que l'ensemble $\{\delta_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}$, l'ensemble des fonctions d'onde $\{v_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}$ constitue une base. On a donc la relation de fermeture suivante :

$$\boxed{\int \mathrm{d}^3\mathbf{p} |\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}| = 1}$$

5.1.c. Passage de la représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ à la représentation $\{|\mathbf{p}\rangle\}$

Remarquons que

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3} \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}.\mathbf{r}}$$

Un ket $|\psi\rangle$ donné est représenté par $\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{r})$ dans la représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ et par $\langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \overline{\psi}(\mathbf{p})$. On sait également que $\psi(\mathbf{r})$ et $\overline{\psi}(\mathbf{p})$ sont reliées par transformée de Fourier. On le vérifie aisément par les relations de transformation. En effet,

$$\boxed{\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \int \mathrm{d}^3\mathbf{r} \langle \mathbf{r}' | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3} \int \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}.\mathbf{r}} \overline{\psi}(\mathbf{p}) \mathrm{d}^3\mathbf{p}}$$

et inversement,

$$\boxed{\langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \int \mathrm{d}^3\mathbf{p} \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3} \int \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}.\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}) \mathrm{d}^3\mathbf{r}}$$

WWW.TALIB24.COM

5.2. Opérateurs R et P

5.2.a. Définition de l'opérateur R

Soit un ket $|\psi\rangle$ donné et $\langle \mathbf{r}|\psi\rangle = \psi(\mathbf{r})$ la fonction d'onde correspondante. Par définition de l'opérateur X, le ket :

$$|\psi'\rangle = X|\psi\rangle$$

est représenté, sur la base $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, par la fonction $\langle \mathbf{r}|\psi'\rangle = \psi'(\mathbf{r})$ telle que :

$$\psi'(x,y,z) = x\psi(x,y,z)$$

ou encore

$$\langle \mathbf{r}|\mathrm{X}|\psi\rangle = x\langle \mathbf{r}|\psi\rangle$$

En représentation l'opérateur X coïncide avec l'opérateur multiplication par *x*.

Considérons l'action de l'opérateur X sur le ket $|\mathbf{r}'\rangle$ et décomposons le vecteur obtenu sur le ket $|\mathbf{r}\rangle$. On a :

$$\langle \mathbf{r}'|\mathrm{X}|\mathbf{r}\rangle = \langle \mathbf{r}'|(\mathrm{X}|\mathbf{r}\rangle) = (\langle \mathbf{r}'|\mathrm{X})|\mathbf{r}\rangle$$

Or

$$\langle \mathbf{r}'|\mathrm{X}|\mathbf{r}\rangle = \langle \mathbf{r}'|(\mathrm{X}|\mathbf{r}\rangle) = x'\langle \mathbf{r}'|\mathbf{r}\rangle = x'\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}) = x\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = x\langle \mathbf{r}'|\mathbf{r}\rangle = \langle \mathbf{r}'|(x|\mathbf{r}\rangle)$$

soit

$$\boxed{\mathrm{X}|\mathbf{r}\rangle = x|\mathbf{r}\rangle}$$

Ce raisonnement peut être étendu à toutes les variables. On obtient :

$$\mathrm{Y}|\mathbf{r}\rangle = y|\mathbf{r}\rangle \qquad \text{et} \qquad \mathrm{Z}|\mathbf{r}\rangle = z|\mathbf{r}\rangle$$

et, de la même façon,

$$\langle \mathbf{r}|\mathrm{Y}|\psi\rangle = \mathrm{y}\langle \mathbf{r}|\psi\rangle \qquad \text{et} \qquad \langle \mathbf{r}|\mathrm{Z}|\psi\rangle = \mathrm{z}\langle \mathbf{r}|\psi\rangle$$

WWW.TALIB24.COM

Les kets $|\mathbf{r}\rangle$ sont donc les kets propres communs à X, Y, Z. On dira que chaque vecteur propre est repéré par un vecteur **r**, dont les coordonnées x, y et z représentent trois indices continus correspondant aux valeurs propres de X, Y et Z.

La manipulation des opérateurs X, Y et Z est particulièrement simple en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$. Par exemple, pour calculer l'élément de matrice $\langle\varphi|\mathrm{X}|\psi\rangle$, il suffit d'intercaler la relation de fermeture entre $\langle\varphi|$ et X. On a alors :

$$\langle\varphi|\mathrm{X}|\psi\rangle = \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}\langle\varphi|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\mathrm{X}|\psi\rangle \qquad \text{soit} \qquad \langle\varphi|\mathrm{X}|\psi\rangle = \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}\,\varphi^*(\mathbf{r})\mathrm{x}\,\psi(\mathbf{r})$$

Les opérateurs X, Y et Z sont considérés comme les composantes d'un opérateur vecteur **R**.

WWW.TALIB24.COM

5.2.b. Définition de l'opérateur P

On définit de même l'opérateur vectoriel **P** par ses composantes P_x, P_y, P_z dont l'action, en représentation $\{|\mathbf{p}\rangle\}$, est donnée par :

$$\langle \mathbf{r}|P_x|\psi\rangle = p_x\langle \mathbf{r}|\psi\rangle$$
$$\langle \mathbf{r}|P_y|\psi\rangle = p_y\langle \mathbf{r}|\psi\rangle$$
$$\langle \mathbf{r}|P_z|\psi\rangle = p_z\langle \mathbf{r}|\psi\rangle$$

où p_x, p_y et p_z sont les indices qui apparaissent dans le ket $|\mathbf{p}\rangle$. Nous verrons plus tard leur signification.

Cherchons comment l'opérateur **P** agit en représentation $\{|\mathbf{p}\rangle\}$. Il suffit pour cela d'utiliser la relation de fermeture et la matrice de changement de base

$$\langle \mathbf{r}|P_x|\psi\rangle = \int d^3\mathbf{r}\langle \mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle\langle \mathbf{p}|P_x|\psi\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2}\int d^3\mathbf{p}\, e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}.\mathbf{r}} p_x\psi(\mathbf{p})$$

soit

$$\langle \mathbf{r}|P_x|\psi\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2}\int \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\left(e^{-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_x x+\mathbf{p}_y y+\mathbf{p}_z z)}\psi(\mathbf{p})\right) d^3\mathbf{p}$$

En permutant dérivée et intégrale, on obtient :

$$\langle \mathbf{r}|P_x|\psi\rangle = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\left[(2\pi\hbar)^{-3/2}\int e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}.\mathbf{r}}\psi(\mathbf{p})d^3\mathbf{p}\right] = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi(\mathbf{r})$$

ou encore :

$$\langle \mathbf{r}|P_x|\psi\rangle = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\langle \mathbf{r}|\psi\rangle$$

Par extension sur les autres coordonnées, on obtient :

$$\langle \mathbf{r}|\mathbf{P}|\psi\rangle = \frac{\hbar}{i}\nabla\langle \mathbf{r}|\psi\rangle$$

En représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, l'opérateur **P** coïncide avec l'opérateur différentiel $\frac{\hbar}{i}\nabla$ appliqué aux fonctions d'onde.

WWW.TALIB24.COM

5.2.c. Relation de commutation

On peut également se placer en représentation pour calculer les commutateurs entre X, Y, Z, P_X, P_Y et P_Z. Par exemple, calculons $[X,P_x]$. en écrivant :

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{r}|[X,P_x]|\psi\rangle &= \langle \mathbf{r}|(XP_x - P_xX)|\psi\rangle \\
&= \langle \mathbf{r}|XP_x|\psi\rangle - \langle \mathbf{r}|P_xX|\psi\rangle \\
&= x\langle \mathbf{r}|P_x|\psi\rangle - \frac{i}{\hbar}\frac{\partial}{\partial x}\langle \mathbf{r}|X|\psi\rangle \\
&= \frac{\hbar}{i}x\frac{\partial}{\partial x}\langle \mathbf{r}|\psi\rangle - \frac{i}{\hbar}\frac{\partial}{\partial x}\left(x\langle \mathbf{r}|\psi\rangle\right)
\end{aligned}$$

soit

$$\langle \mathbf{r}|[X,P_x]|\psi\rangle = i\hbar\langle \mathbf{r}|\psi\rangle$$

En écrivant $i\hbar = i\hbar 1$, on peut l'intercaler dans l'expression précédente :

$$\langle \mathbf{r}|[X,P_x]|\psi\rangle = \langle \mathbf{r}|i\hbar|\psi\rangle$$

et par identification,

$$\boxed{[X,P_x] = i\hbar}$$

On peut étendre le résultat à l'ensemble des commutateurs, soit :

$$\boxed{\left.\begin{aligned}
[R_i,R_j] &= 0 \\
[P_i,P_j] &= 0 \\
[R_i,P_j] &= i\hbar\delta_{ij}
\end{aligned}\right\}\ (i,j = 1,2,3)}$$

Ces relations sont connues sous le nom de *relations de commutations canoniques*.

5.2.d. R et P hermitiques

Pour montrer par exemple que X est un opérateur *hermitique*, il suffit d'utiliser la formule :

$$\langle \varphi|X|\psi\rangle = \left[\int d^3\mathbf{r}\,\varphi^*(\mathbf{r})x\psi(\mathbf{r})\right]^* = \langle \psi|X|\varphi\rangle^*$$

WWW.TALIB24.COM

Cette égalité est caractéristique des opérateurs hermitiques. Des démonstrations analogues prouvent que Y et Z sont aussi hermitiques. Pour P_X, P_Y et P_Z, on peut utiliser la représentation $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ et les calculs sont alors les mêmes.

WWW.TALIB24.COM

Chapitre II. Les Postulats de la Mécanique Quantique

En mécanique quantique, nous devons énoncer des postulats qui permettent de répondre aux questions suivantes :

1. Comment décrire à un instant donné, un système physique ?

2. Pour un système physique donné, comment prévoir les **résultats de mésure** d'une grandeur physique ?

3. Connaissant l'état du système à l'instant donné $t = 0$, comment prévoir l'évolution du système au cours du temps ?

1. ENONCE DES POSTULATS

1.1.Description de l'état d'un système

Pour caractériser l'état quantique d'un système nous avons associé un ket de l'espace des états $\mathcal{E}_r$. $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$.

On caractérise l'état quantique d'un système par le ket $|\psi\rangle$.

***1er postulat* :** A un instant t_0 fixé, l'état d'un système physique est défini par la donnée d'un ket $|\psi(t_0)\rangle$ appartenant à l'espace des états $\mathcal{E}$.

1.2.Description des grandeurs physiques

Nous avons utilisé un **opérateur H** relié à **l'énergie totale** d'une particule dans un potentiel scalaire.

* **opérateurs R et P** relatifs à la position et l'impulsion du système.

WWW.TALIB24.COM

2ème postulat **:** La mésure d'une grandeur physique mesurable $\mathcal{A}$ est décrite par un opérateur A agissant dans $\mathcal{E}$. Cet opérateur est une **observable**.

1.3. Mesure de grandeurs physiques

A. Résultats possibles

Le lien entre l'opérateur H et l'énergie totale de la particule montre que seules les énergies égales aux valeurs propres de l'opérateur H sont possibles.

3ème Postulat : La mesure d'une grandeur physique $\mathcal{A}$ ne peut donner comme résultat qu'une des valeurs propres de l'observable A correspondante.

La mesure de $\mathcal{A}$ donnera toujours une valeur réelle, puisque l'opérateur A est par définition **hermitique**.
Si le spectre de A est discret, les résultats que l'on peut obtenir en mesurant $\mathcal{A}$ sont **quantifiés**.

B. Principe de décomposition spectrale

- ***Cas d'un spectre discret non dégénéré***

Supposons d'abord que le spectre de A soit entièrement discret. Si toutes les valeurs propres a_n de A sont non-dégénérées,

$$A|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle$$

A étant un **observable,** l'ensemble des $|u_n\rangle$, que nous prendrons normés, **constitue une base dans $\mathcal{E}$**, et le vecteur d'état $|\psi\rangle$ peut s'écrire :

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n|u_n\rangle$$

WWW.TALIB24.COM

On postule alors que **la probabilité** $\mathcal{P}(a_n)$ de trouver la mesure de A est :

$$\mathcal{P}(a_n) = |c_n|^2 = |\langle u_n | \psi \rangle|^2$$

4ème postulat (spectre non dégénéré) : Lorsqu'on mesure la grandeur physique A sur un système dans l'état $|\psi\rangle$ normé, **la probabilité** $\mathcal{P}(a_n)$ d'obtenir comme résultat la valeur propre non-dégénérées a_n de l'observable A correspondante est :

$$\mathcal{P}(a_n) = |c_n|^2 = |\langle u_n | \psi \rangle|^2$$

où $|u_n\rangle$ est le vecteur propre normé de A associé à la valeur propre a_n.

- ***Cas d'un spectre discret dégénéré***

Supposons ensuite que certaines valeurs propres a_n soient dégénérées, il leur correspond plusieurs vecteurs propres orthonormés $|u_n^i\rangle$:

$$A|u_n^i\rangle = a_n|u_n^i\rangle \quad ; \qquad i = 1, 2, \ldots g_n$$

$|\psi\rangle$ peut encore être développé sur la base orthonormée $\{|u_n^i\rangle\}$ de la manière :

$$|\psi\rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle$$

Dans ce cas, **la probabilité** $\mathcal{P}(a_n)$ devient :

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2 = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle u_n | \psi \rangle|^2$$

WWW.TALIB24.COM

4ème postulat (spectre dégénéré) : Lorsqu'on mesure la grandeur physique A sur un système dans l'état $|\psi\rangle$ normé, la **probabilité** $\mathcal{P}(a_n)$ d'obtenir comme résultat la valeur propre non-dégénérée a_n de l'observable A correspondante est :

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} \left|c_n^i\right|^2 = \sum_{i=1}^{g_n} \left|\langle u_n | \psi\rangle\right|^2$$

où $|u_n\rangle$ est le vecteur propre normé de A associé à la valeur propre a_n.

- ***Cas d'un spectre continu***

Supposons maintenant un spectre continu et non-dégénéré : Lorsqu'on mesure la grandeur physique A d'un système dans l'état $|\psi\rangle$ normé, la probabilité $\mathrm{d}\mathcal{P}(\alpha)$ d'obtenir un résultat compris entre α et $\alpha + \mathrm{d}\alpha$ vaut :

$$\mathrm{d}\mathcal{P}(\alpha) = \rho(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha = \left|\langle v_\alpha | \psi\rangle\right|^2 \mathrm{d}\alpha$$

où $|v_\alpha\rangle$ est le vecteur propre correspondant à la valeur propre α de l'observable A associée à $\mathcal{A}$.

3. Reduction du paquet d'onde

* mesurer à un instant donné, la grandeur physique A.

Si le ket $|\psi\rangle$ qui représente le système **immédiatement avant la mesure**, le quatrième postulat lorsqu'on effectue réellement la mesure, on obtient un seul de ces résultats. **Immédiatement après la mesure**, il n'est plus question de « probabilité d'avoir obtenu » telle ou telle valeur car on sait laquelle a été obtenue, c'est à dire a_n. On sait alors de façon certaine qu'immédiatement après la mesure le système est dans l'état propre $|u_n\rangle$ correspondant à la valeur a_n.

WWW.TALIB24.COM

Si l'on effectue une deuxième mesure de $\mathcal{A}$ aussitôt après la première, on trouvera forcément le même résultat a_n puisque l'état du système n'est plus $|\psi\rangle$ mais $|u_n\rangle$.

$$|\psi\rangle \overset{a_n}{\Rightarrow} |u_n\rangle$$

On dit que **la mesure a perturbé le système**. Le schéma suivant représente l'évolution du système au cours de la mesure.

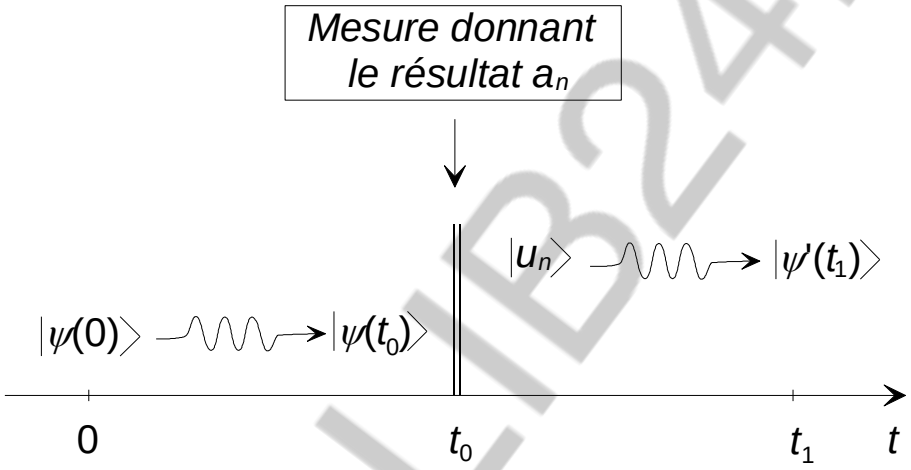


Figure 5.1.

WWW.TALIB24.COM

Lorsque la valeur propre a_n est dégénérée, on peut généraliser le postulat. Supposons que $|\psi\rangle$ se développe de la manière suivante :

$$|\psi\rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle$$

Lors de la mesure, la modification du vecteur d'état lors de la mesure s'écrit :

$$|\psi\rangle \overset{a_n}{\Longrightarrow} \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2}} \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle$$

$\sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle$ est le vecteur $|\psi\rangle$ défini plus haut, c'est-à-dire la projection de $|\psi\rangle$ sur le sous-espace propre associé à a_n.

Signalons le terme de normalisation $\left(\sqrt{\sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2}\right)^{-1}$ tel que $\langle\psi|\psi\rangle = 1$.

Comme :

$$P_n|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle \qquad \text{et} \qquad \langle\psi|P_n|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2$$

On en déduit **l'état de la particule, immédiatement après la mesure, est** :

$$|\psi'\rangle = \frac{P_n|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P_n|\psi\rangle}}$$

5ème Postulat : Si la mesure de la grandeur physique $\mathcal{A}$ sur le système dans l'état $|\psi\rangle$ donne le résultat a_n, l'état du système immédiatement

WWW.TALIB24.COM

après la mesure est la projection normée, $\frac{P_n|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P_n|\psi\rangle}}$ de $|\psi\rangle$ sur le sous-espace propre associé à a_n.

1. EVOLUTION DES SYSTEMES DANS LE TEMPS

L'équation de Schrödinger décrit l'évolution quantique d'un système constitué par une particule soumise à **un potentiel**.

6ème postulat : L'évolution dans le temps du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ est régie par **l'équation de Schrödinger :**

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

où $H(t)$ est l'observable associée à l'énergie totale du système.

H est appelé *l'opérateur hamiltonien* du système.

1.1. Règles de quantification

1.1.a. Enoncé

A la position $\mathbf{r}(x,y,z)$ de la particule est associée l'observable $\mathbf{R}(X,Y,Z)$.

A l'impulsion $\mathbf{p}(p_x,p_y,p_z)$ de la particule est associée l'observable $\mathbf{P}(P_x,P_y,P_z)$

Rappelons que les composantes de R et P vérifient les relations de commutation canoniques :

$$\left.\begin{aligned}[R_i,R_j]=[P_i,P_j]=0\\ [R_i,P_j]=i\hbar\delta_{ij}\end{aligned}\right\}\quad (i,j=1,2,3)$$

L'observable A qui décrit une grandeur physique $\mathcal{A}$ définie classiquement s'obtient en remplaçant, dans l'expression convenablement symétrisée par A, **r** et **p** par les observables **R** et **P** respectivement.

WWW.TALIB24.COM

• ***Il existe des grandeurs quantiques qui n'ont pas d'équivalent classique, par exemple le spin des particules.***

1.1.b. Exemples importants

• ***Hamiltonien d'une particule dans un potentiel scalaire***

Supposons une particule sans spin de charge q et de masse m, placée dans un potentiel électrique dérivant d'un potentiel scalaire $U(\mathbf{r})$. L'énergie potentielle de la particule est donc $V(\mathbf{r}) = qU(\mathbf{r})$. L'hamiltonien est égal à l'énergie totale du système, somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique[1]. On a alors :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})$$

avec $\mathbf{p} = m\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathrm{d}t} = m\mathbf{v}$ où **v** est la vitesse de la particule. Il n'y a aucune difficulté pour construire l'opérateur quantique H correspondant à $\mathcal{H}$. On obtient simplement :

$$\mathrm{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \mathrm{V}(\mathbf{R})$$

$\mathrm{V}(\mathbf{R})$ est l'opérateur obtenu en remplaçant **r** par **R** dans $V(\mathbf{r})$. Dans ce cas particulier,

$$\boxed{i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left|\psi(t)\right\rangle = \left[\frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \mathrm{V}(\mathbf{R})\right]\left|\psi(t)\right\rangle}$$

• ***Hamiltonien d'une particule dans un potentiel vecteur***

Supposons ensuite que la particule soit plongée dans un champ électromagnétique quelconque, on montre que la fonction de Hamilton classique devient :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \left[\mathbf{p}^2 - q\mathbf{A}(\mathbf{r},t)\right]^2 + qU(\mathbf{r},t)$$

où $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$ et $V(\mathbf{r},t)$ sont les potentiels scalaires et vecteurs qui décrivent le champ électromagnétique où **p** est l'impulsion généralisée qui s'exprime par :

WWW.TALIB24.COM

$$\mathbf{p} = m\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathrm{d}t} + q\mathbf{A}(\mathbf{r},t) = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$$

Le fait que la force de Lorentz ne dérive pas d'un potentiel entraîne l'inégalité entre l'impulsion **p** et la quantité de mouvement $m\mathbf{v}$[2]. Comme **A** ne dépend que de **r** et **t** et non pas de **p**, on peut remplacer $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$ par un opérateur quantique $\mathbf{A}(\mathbf{R},t)$ correspondant et on obtient :

$$\mathrm{H}(t) = \frac{1}{2m}\left[\mathbf{P}^2 - q\mathbf{A}(\mathbf{R},t)\right]^2 + \mathrm{V}(\mathbf{R},t)$$

où $\mathrm{V}(\mathbf{R},t) = q\mathrm{U}(\mathbf{R},t)$. L'équation de Schrödinger devient alors :

$$\boxed{i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left|\psi(t)\right\rangle = \left[\frac{1}{2m}\left[\mathbf{P}^2 - q\mathbf{A}(\mathbf{R},t)\right]^2 + \mathrm{V}(\mathbf{R},t)\right]\left|\psi(t)\right\rangle}$$

[1] Ce n'est le cas que lorsque le système subit une force qui dérivent d'un potentiel.
[2] Voir le formalisme lagrangien et hamiltonien.

WWW.TALIB24.COM

Chapitre III. L'oscillateur harmonique quantique

1.1. Introduction : Importance de l'oscillateur harmonique

* Un grand nombre de systèmes sont régis par les équations de l'oscillateur harmonique. = le comportement d'un système faiblement perturbé qui revient à sa position d'équilibre.

* Les résultats s'appliquent aux oscillations des atomes d'une molécules autour de leur position d'équilibre ou encore aux oscillation d'ions et d'atomes dans un édifice cristallin.

* L'oscillateur harmonique intervient également en Electromagnétisme. On montre, en effet, qu'une infinité d'ondes stationnaires peuvent exister dans une cavité. Ce sont les *modes propres* de la cavité. Tout champ électromagnétique peut alors être décomposé sur ces modes.

Pour quantifier le champ, il suffit donc de quantifier ces oscillateurs.

L'oscillateur harmonique joue également un grand rôle dans la description d'ensembles de particules identiques. On peut lui associer un ensemble de n particules identiques (ou *quanta*) possédant chacune une énergie $\hbar\omega$. Le passage d'un niveau n à un niveau $n+1$ ou à un niveau $n-1$ s'accompagne de la création ou de l'annihilation d'un de ces quanta. On définira des opérateurs créations et annihilation qui prennent tout leur sens dans les problèmes d'interactions entre matière et anti-matière (positron-électron, photons-photons, etc...)

1.2. Oscillateur harmonique classique

L'exemple le plus simple correspond au problème à une dimension d'une particule se déplaçant dans un potentiel de la forme :

$$\boxed{V(x) = \frac{1}{2}kx^2}$$

La force qui s'exerce sur la particule est définie par :

$$\mathbf{F} = -\mathbf{grad}V = -\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}V(x)\right]\mathbf{e}_x \quad \text{soit} \quad \boxed{\mathbf{F} = -kx\,\mathbf{e}_x}$$

WWW.TALIB24.COM

La particule est soumise à une **force de rappel** qui l'oblige à osciller autour d'une position d'équilibre. La loi fondamentale de la dynamique classique donne alors :

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = -kx$$

qui admet comme solution les fonctions sinusoïdales de pulsation $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ de la forme :

$$x(t) = X_m \cos(\omega t - \varphi)$$

La particule est animée d'un mouvement oscillatoire autour de la position d'origine ***O*** d'amplitude x_m, de pulsation ω et de phase φ. Les quantités x_m et φ sont définies par les conditions aux limites. Classiquement l'énergie cinétique de la particule vaut :

$$T = \frac{1}{2}m\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2 = \frac{p^2}{2m} \quad \text{avec} \quad p = m\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

L'énergie totale E de la particule est :

$$E = T + V = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

Avec $x = X_m \cos(\omega t - \varphi)$, on obtient le résultat classique remarquable :

$$\boxed{E = \frac{1}{2}m\omega^2 X_m^2}$$

L'énergie totale de la particule est donc indépendante du temps et peut prendre n'importe quelle valeur positive ou nulle.

2. Description quantique de l'oscillateur harmonique

2.1. Opérateur hamiltonien

En mécanique quantique, les grandeurs physique **x** et **p** sont remplacées respectivement par les observables **X** et **P**, qui vérifient :

$$[\mathbf{X},\mathbf{P}] = i\hbar$$

L'hamiltonien du système :

$$\boxed{H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\mathbf{X}^2}$$

WWW.TALIB24.COM

L'étude quantique de l'oscillateur harmonique se réduit à la résolution de l'équation aux valeurs propres :

$$H|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle$$

où $|\varphi\rangle$ est le ket d'état associée à la valeur propre E de l'énergie.

En représentation $\{|x\rangle\}$, on obtient

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\right)\varphi(x)=E\varphi(x)$$

Quelques remarques s'imposent.

- Les *valeurs propres de H sont positives*.
- Les *fonctions propres sont de parité définie*.
- Le *spectre des énergies est discret*.

2.2. Valeurs propres de l'hamiltonien

2.2.a. Opérateurs $\hat{\mathbf{X}}$ et $\hat{\mathbf{P}}$

On peut leur associer aux opérateurs **X** et **P** deux opérateurs sans dimension définis par :

$$\boxed{\hat{\mathbf{X}}=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,\mathbf{X}}$$

et

$$\boxed{\hat{\mathbf{P}}=\sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}}\,\mathbf{P}}$$

La relation de commutation $[\mathbf{X},\mathbf{P}]=i\hbar$ conduit à :

$$\boxed{\left[\hat{\mathbf{X}},\hat{\mathbf{P}}\right]=i}$$

L'hamiltonien s'écrit alors :

$$H=\frac{\mathbf{P}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\mathbf{X}^2=m\hbar\omega\frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\left(\frac{\hbar}{m\omega}\hat{\mathbf{X}}^2\right)$$

soit :

$$H=\frac{\mathbf{P}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\mathbf{X}^2=\frac{\hbar\omega}{2}\left(\hat{\mathbf{P}}^2+\hat{\mathbf{X}}^2\right)$$

D'où

WWW.TALIB24.COM

$$\boxed{H = \hbar\omega\hat{H}} \text{ avec } \boxed{\hat{H} = \frac{1}{2}\left(\hat{\mathbf{P}}^2 + \hat{\mathbf{X}}^2\right)}$$

On réduit le problème à la recherche des valeurs propres $\hat{E}_v$ et des vecteurs propres $\left|\varphi_v^i\right\rangle$ de $\hat{H}$.

Les vecteurs propres de $\hat{H}$ sont vecteur de propres de H et les valeurs propres respectives sont reliées par la relation :

$$E = \hbar\omega\hat{E}$$

2.2.b. Opérateurs a et $\mathbf{a}^+$

Comme $\hat{\mathbf{X}}$ et $\hat{\mathbf{P}}$ sont des opérateurs qui ne commutent pas, on a l'inégalité suivante

$$\boxed{\hat{\mathbf{P}}^2 + \hat{\mathbf{X}}^2 \neq \left(\hat{\mathbf{X}} + i\hat{\mathbf{P}}\right)\left(\hat{\mathbf{X}} - i\hat{\mathbf{P}}\right)}$$

Il est cependant utile de définir les opérateurs

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

et

$$\boxed{\hat{\mathbf{a}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{\mathbf{X}} - i\hat{\mathbf{P}}\right)}$$

de telle sorte que :

$$\boxed{\hat{\mathbf{X}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\mathbf{a}^+ + \mathbf{a}\right)} \quad \text{et} \quad \boxed{\hat{\mathbf{P}} = \frac{i}{\sqrt{2}}\left(\mathbf{a}^+ - \mathbf{a}\right)}$$

Le commutateur $\left[\mathbf{a}, \mathbf{a}^+\right]$ vaut :

$$\left[\mathbf{a}, \mathbf{a}^+\right] = \frac{1}{2}\left[\hat{\mathbf{X}} + i\hat{\mathbf{P}}, \hat{\mathbf{X}} - i\hat{\mathbf{P}}\right] = \frac{i}{2}\left(\left[\hat{\mathbf{P}}, \hat{\mathbf{X}}\right] - \left[\hat{\mathbf{X}}, \hat{\mathbf{P}}\right]\right)$$

c'est-à-dire

$$\boxed{\left[\mathbf{a}, \mathbf{a}^+\right] = 1}$$

De plus

$$\mathbf{a}^+\mathbf{a} = \frac{1}{2}\left(\hat{\mathbf{X}} - i\hat{\mathbf{P}}\right)\left(\hat{\mathbf{X}} + i\hat{\mathbf{P}}\right) = \frac{1}{2}\left(\hat{\mathbf{X}}^2 + \hat{\mathbf{P}}^2 + i\left[\hat{\mathbf{X}}, \hat{\mathbf{P}}\right]\right)$$

soit

WWW.TALIB24.COM

$$\boxed{\mathbf{a}^{+}\mathbf{a}=\frac{1}{2}\left(\hat{\mathbf{X}}^{2}+\hat{\mathbf{P}}^{2}-1\right)}$$

En comparant avec plus haut

$$\boxed{\hat{H}=\mathbf{a}^{+}\mathbf{a}+\frac{1}{2}}$$

On définit également l'opérateur N de la manière

$$\boxed{N=\mathbf{a}^{+}\mathbf{a}}$$

Cet opérateur est hermitique, puisque d'après les propriétés des adjoints hermitiques

$$N^{+}=\left(\mathbf{a}^{+}\mathbf{a}\right)^{+}=\mathbf{a}^{+}\left(\mathbf{a}^{+}\right)^{+}=\mathbf{a}^{+}\mathbf{a}=N$$

On a aussi :

$$\boxed{\hat{H}=N+\frac{1}{2}}$$

Les valeurs propres de $\hat{H}$ sont valeurs propres de N et vice versa.

Enfin pour conclure, calculons les commutateurs de N avec $\mathbf{a}$ et $\mathbf{a}^{+}$. On a :

$$\begin{aligned}\left[N,\mathbf{a}\right]&=\left[\mathbf{a}^{+}\mathbf{a},\mathbf{a}\right]=\mathbf{a}^{+}\mathbf{a}\mathbf{a}-\mathbf{a}\mathbf{a}^{+}\mathbf{a}\\&=\mathbf{a}^{+}\mathbf{a}\mathbf{a}-\mathbf{a}\mathbf{a}^{+}\mathbf{a}+\mathbf{a}^{+}\mathbf{a}\mathbf{a}-\mathbf{a}^{+}\mathbf{a}\mathbf{a}\\&=\mathbf{a}^{+}\left[\mathbf{a},\mathbf{a}\right]+\left[\mathbf{a}^{+},\mathbf{a}\right]\mathbf{a}=\mathbf{a}^{+}\left[\mathbf{a},\mathbf{a}\right]-\left[\mathbf{a},\mathbf{a}^{+}\right]\mathbf{a}=-\mathbf{a}\end{aligned}$$

De la même façon, on obtiendrait

$$\begin{aligned}\left[N,\mathbf{a}^{+}\right]&=\left[\mathbf{a}^{+}\mathbf{a},\mathbf{a}^{+}\right]=\mathbf{a}^{+}\mathbf{a}\mathbf{a}-\mathbf{a}\mathbf{a}^{+}\mathbf{a}\\&=\mathbf{a}^{+}\mathbf{a}\mathbf{a}-\mathbf{a}\mathbf{a}^{+}\mathbf{a}+\mathbf{a}^{+}\mathbf{a}\mathbf{a}-\mathbf{a}^{+}\mathbf{a}\mathbf{a}\\&=\mathbf{a}^{+}\left[\mathbf{a},\mathbf{a}^{+}\right]+\left[\mathbf{a}^{+},\mathbf{a}^{+}\right]\mathbf{a}=\mathbf{a}^{+}\end{aligned}$$

Soit, en définitif :

$$\boxed{\left[N,\mathbf{a}\right]=-\mathbf{a}}$$

et

$$\boxed{\left[N,\mathbf{a}^{+}\right]=\mathbf{a}^{+}}$$

L'idée de l'étude repose maintenant sur l'utilisation des opérateurs N, $\mathbf{a}$ et $\mathbf{a}^{+}$. Nous avons d'une certaine manière remplacé l'équation aux valeurs propres de H par celle de N :

WWW.TALIB24.COM

$$N\left|\varphi_\nu^i\right\rangle = \nu\left|\varphi_\nu^i\right\rangle$$

Après la résolution de cette équation, il nous suffira de remarquer que les vecteurs propres $\left|\varphi_\nu^i\right\rangle$ de *N* sont aussi vecteur propres de *H* avec la valeur propre associée :

$$\boxed{E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega}$$

et donc que

$$\boxed{H\left|\varphi_\nu^i\right\rangle = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\left|\varphi_\nu^i\right\rangle}$$

2.3. Détermination du spectre

2.3.a. Lemmes

- ***Lemme 1***

les valeurs propres ν de N sont positives ou nulles.

Soit un vecteur propre $\left|\varphi_\nu^i\right\rangle$ de *N* et écrivons que le carré de la norme du vecteur $\mathbf{a}\left|\varphi_\nu^i\right\rangle$ est positive ou nulle :

$$\left\|\mathbf{a}\left|\varphi_\nu^i\right\rangle\right\|^2 = \left\langle\varphi_\nu^i\right|\mathbf{a}^+\mathbf{a}\left|\varphi_\nu^i\right\rangle \geq 0$$

Or

$$\left\langle\varphi_\nu^i\right|\mathbf{a}^+\mathbf{a}\left|\varphi_\nu^i\right\rangle = \left\langle\varphi_\nu^i\right|N\left|\varphi_\nu^i\right\rangle = \nu\left\langle\varphi_\nu^i\middle|\varphi_\nu^i\right\rangle = \nu$$

D'où

$$\boxed{\nu \geq 0}$$

- ***Lemme 2***

Soit un vecteur propre non nul $\left|\varphi_\nu^i\right\rangle$ de N, de valeur propre ν.

(i) Si $\nu = 0$, le ket $\mathbf{a}\left|\varphi_{\nu=0}^i\right\rangle = 0$;

(ii) Si $\nu > 0$, le ket $\mathbf{a}\left|\varphi_\nu^i\right\rangle$ est vecteur propre de N avec la valeur propre $\nu - 1$.

D'après ce que l'on a écrit plus haut, pour $\nu = 0$:

WWW.TALIB24.COM

$$\left\| \mathbf{a} \left| \varphi^i_{\nu=0} \right\rangle \right\|^2 = 0 \left\langle \varphi^i_0 \middle| \varphi^i_0 \right\rangle = 0$$

Or seul un vecteur nul a une norme nulle. On en déduit que $\mathbf{a}\left|\varphi^i_0\right\rangle = \left|0\right\rangle$ où $\left|0\right\rangle$ désigne le ket nul.

Supposons ensuite que $\nu > 0$ et calculons l'action du commutateur $[N,\mathbf{a}]$ sur $\left|\varphi^i_\nu\right\rangle$. On a :

$$[N,\mathbf{a}]\left|\varphi^i_\nu\right\rangle = -\mathbf{a}\left|\varphi^i_\nu\right\rangle$$

D'où

$$N\mathbf{a}\left|\varphi^i_\nu\right\rangle = \mathbf{a}N\left|\varphi^i_\nu\right\rangle - \mathbf{a}\left|\varphi^i_\nu\right\rangle = (\nu-1)\mathbf{a}\left|\varphi^i_\nu\right\rangle$$

On déduit que $\mathbf{a}\left|\varphi^i_\nu\right\rangle$ est vecteur propre de N avec la valeur propre $\nu-1$.

- ***Lemme 3***

Soit un vecteur propre non nul $\left|\varphi^i_\nu\right\rangle$ de N, de valeur propre ν.

(i) le ket $a^+\left|\varphi^i_\nu\right\rangle$ est toujours non-nul ;

(ii) le ket $\mathbf{a}^+\left|\varphi^i_\nu\right\rangle$ est vecteur propre de N avec la valeur propre $\nu+1$.

Le calcul de la norme au carré de $\mathbf{a}^+\left|\varphi^i_\nu\right\rangle$ donne *:*

$$\begin{aligned}\left\| \mathbf{a}^+ \left|\varphi^i_\nu\right\rangle \right\|^2 &= \left\langle \varphi^i_\nu \middle| \mathbf{a}\mathbf{a}^+ \middle| \varphi^i_\nu \right\rangle = \left\langle \varphi^i_\nu \middle| (N+1) \middle| \varphi^i_\nu \right\rangle \\ &= \left\langle \varphi^i_\nu \middle| N \middle| \varphi^i_\nu \right\rangle + \left\langle \varphi^i_\nu \middle| \varphi^i_\nu \right\rangle \\ &= (\nu+1)\left\langle \varphi^i_\nu \middle| \varphi^i_\nu \right\rangle\end{aligned}$$

Or $\nu > 0$, *cette norme est toujours positive. Donc* $\mathbf{a}^+\left|\varphi^i_\nu\right\rangle$ est toujours non nul.

Appliquons ensuite le commutateur $[N,\mathbf{a}^+]$ à $\left|\varphi^i_\nu\right\rangle$. On obtient :

$$[N,\mathbf{a}^+]\left|\varphi^i_\nu\right\rangle = \mathbf{a}^+\left|\varphi^i_\nu\right\rangle$$

D'où

$$N\mathbf{a}^+\left|\varphi^i_\nu\right\rangle = \mathbf{a}^+N\left|\varphi^i_\nu\right\rangle + \mathbf{a}^+\left|\varphi^i_\nu\right\rangle = (\nu+1)\mathbf{a}^+\left|\varphi^i_\nu\right\rangle$$

WWW.TALIB24.COM

On déduit que $\mathbf{a}^{+}\left|\varphi_{\nu}^{i}\right\rangle$ est vecteur propre de *N* avec la valeur propre $\nu+1$.

2.3.b. Spectre *N* constitué des entiers non-négatifs

Considérons une valeur propre *n* et le vecteur propre $\left|\varphi_{\nu}^{i}\right\rangle$. On peut toutjours trouver un encadrement de ν par deux entiers consécutifs :

$$n<\nu<n+1$$

Le ket $\left|\varphi_{\nu}^{i}\right\rangle$ est vecteur propre de *N* avec la valeur ν, le ket $\mathbf{a}\left|\varphi_{\nu}^{i}\right\rangle$ est vecteur propre de *N* avec la valeur $\nu-1$, le ket $\mathbf{a}^{2}\left|\varphi_{\nu}^{i}\right\rangle$ est vecteur propre de *N* avec la valeur $\nu-2$, ainsi de suite jusqu'au ket $\mathbf{a}^{n}\left|\varphi_{\nu}^{i}\right\rangle$ qui vecteur propre de *N* avec la valeur propre $\nu-n$. Comme $\nu>n$, le ket $\mathbf{a}^{n}\left|\varphi_{\nu}^{i}\right\rangle$ existe et sa valeur propre associée est positive ou nulle et inférieure à 1. Puisque ce ket existe, on peut appliquer une fois de plus l'opérateur **a**. Son action sur $\mathbf{a}^{n}\left|\varphi_{\nu}^{i}\right\rangle$ donne un vecteur non-nul puisque $0\leq\nu-n<1$ (lemme 2) dont la valeur propre associée est strictement négative, en contradiction avec le lemme 1. On en déduit qu'il faut que l'action de a sur le ket $\mathbf{a}^{n}\left|\varphi_{\nu}^{i}\right\rangle$ conduise à la valeur propre 0 et donc :

$$\nu=n>0$$

Les valeurs propres de N sont des entiers non-négatifs.

2.3.c. Interprétation des opérateurs a et $\mathbf{a}^{+}$

Supposons un état propre $\left|\varphi_{\nu}^{i}\right\rangle$ de *N*, donc un vecteur propre de *H* avec la valeur propre $E_{n}=(n+1/2)\hbar\omega$. En lui appliquant l'opérateur **a**, on obtient un vecteur propre de *H* dont la valeur propre de l'énergie associée vaut :

$$E_{n-1}=(n-1+1/2)\hbar\omega=(n+1/2)\hbar\omega-\hbar\omega$$

De la même façon, l'application de $\mathbf{a}^{+}$ sur le premier vecteur conduit à un vecteur propre de *H* de valeur propre associée :

$$E_{n+1}=(n+1+1/2)\hbar\omega=(n+1/2)\hbar\omega+\hbar\omega$$

WWW.TALIB24.COM

Pour ces raisons, on dit que **a** est un *opérateur d'annihilation* et $\mathbf{a}^+$ un *opérateur de création* : leur action sur un vecteur de propre de *H* fait en effet disparaître ou, au contraire, apparaître un quantum d'énergie $\hbar\omega$.

2.3.d. Dégénérescence des valeurs propres

A priori, nous avons introduit l'indice *i* pour tenir compte d'éventuelles dégénérescences des niveaux, c'est à dire qu'à une valeur propre donnée E_n correspond plusieurs vecteurs propres $\left|\varphi_\nu^1\right\rangle, \left|\varphi_\nu^2\right\rangle, ..., \left|\varphi_\nu^i\right\rangle, ..., \left|\varphi_\nu^p\right\rangle$. Nous allons voir qu'il n'en est rien et qu'à une seule valeur de l'énergie correspond un seul état propre.

- ***Non-dégénérescence du niveau fondamental***

Soient les vecteurs propres $\left|\varphi_0^i\right\rangle$ de *N* associés à la valeur propre $n=0$. Ils vérifient tous l'égalité :

$$\mathbf{a}\left|\varphi_0^i\right\rangle = 0$$

Or, avec

$$\mathbf{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{\mathbf{X}} + i\hat{\mathbf{P}}\right) \quad , \quad \hat{\mathbf{X}} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,\mathbf{x} \text{ et } \qquad \hat{\mathbf{P}} = \sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}}\,\mathbf{P}$$

l'égalité précédente devient :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}X + i\sqrt{\frac{1}{m\omega\hbar}}P\right]\left|\varphi_0^i\right\rangle = 0$$

et en représentation $\{|x\rangle\}$,

$$\left(\frac{m\omega}{\hbar}x + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\varphi_0^i(x) = 0$$

avec $\varphi_0^i(x) = \left\langle x\middle|\varphi_0^i\right\rangle$. La résolution de cette équation conduit à la solution unique:

$$\varphi_0^i(x) = Ce^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}$$

WWW.TALIB24.COM

où C est une constante d'intégration. Il existe donc un seul ket $|\varphi_0^i\rangle$ (à un facteur près) correspondant à la valeur propre $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ de l'énergie. Par conséquent, le *niveau fondamental n'est pas dégénéré*.

- ***Non-dégénérescence de tous les niveaux***

La démonstration s'effectue par récurrence. Supposons que le niveau $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ soit non-dégénéré et qu'il corresponde au ket $|\varphi_n\rangle$. On a :

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \qquad \text{ou} \qquad N|\varphi_n\rangle = n|\varphi_n\rangle \quad (i)$$

Considérons alors le ket $|\varphi_{n+1}^i\rangle$ tel que :

$$N|\varphi_{n+1}^i\rangle = (n+1)|\varphi_{n+1}^i\rangle$$

On sait que le vecteur $\mathbf{a}|\varphi_{n+1}^i\rangle$ est aussi vecteur propre de N avec la valeur n :

$$N\mathbf{a}|\varphi_{n+1}^i\rangle = na|\varphi_{n+1}^i\rangle \quad (ii)$$

En comparant (*i*) et (*ii*), il existe donc un nombre c^i tel que :

$$\mathbf{a}|\varphi_{n+1}^i\rangle = c^i|\varphi_n\rangle$$

Appliquons ensuite $\mathbf{a}^+$ aux deux termes :

$$\mathbf{a}^+\mathbf{a}|\varphi_{n+1}^i\rangle = N|\varphi_{n+1}^i\rangle = (n+1)|\varphi_{n+1}^i\rangle = c^i\mathbf{a}^+|\varphi_n\rangle$$

et donc :

$$|\varphi_{n+1}^i\rangle = \frac{c^i}{n+1}\mathbf{a}^+|\varphi_n\rangle$$

Les $|\varphi_{n+1}^i\rangle$ ne diffèrent entre eux que par la constante c^i car $|\varphi_n\rangle$ est unique. Ils sont équivalents à un seul ket $|\varphi_{n+1}\rangle$ correspondant à la valeur E_{n+1}. Par récurrence, comme $|\varphi_0\rangle$ est unique, $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$,...,$|\varphi_n\rangle$,... sont uniques. En conclusion, *tous les niveaux sont non-dégénérés*.

WWW.TALIB24.COM

2.4. Etats propres de l'hamiltonien

Nous admettrons que *N* et *H* sont des observables, c'est à dire que le système de leurs vecteurs propres constitue une base dans l'espace à une dimension $\mathcal{E}_X$ qui permettra de décomposer tout état quelconque d'une particule.

2.4.a. Représentation $\{|\varphi_n\rangle\}$

Nous allons chercher à exprimer les relations entre les différents vecteurs propres $|\varphi_n\rangle$ de *N* (ou de *H*). On pourra alors construire la base $\{|\varphi_n\rangle\}$.

Supposons que le vecteur $|\varphi_0\rangle$ correspondant $n=0$ soit normé. D'après le lemme 1, le vecteur $|\varphi_1\rangle$ est proportionnel avec :

$$|\varphi_1\rangle = c_1\mathbf{a}^+|\varphi_0\rangle$$

La base $\{|\varphi_n\rangle\}$ est constituée de vecteurs normés. Cette condition permet de déterminer c^i car $\langle\varphi_1|\varphi_1\rangle = 1$. De plus nous prendrons arbitrairement sa phase par rapport à $|\varphi_0\rangle$ et nous supposerons c^i réel et positif. On a alors :

$$\begin{aligned}\langle\varphi_1|\varphi_1\rangle &= |c_1|^2\langle\varphi_0|\mathbf{a}\mathbf{a}^+|\varphi_0\rangle \\ &= |c_1|^2\langle\varphi_0|(\mathbf{a}^+\mathbf{a}+1)|\varphi_0\rangle \\ &= |c_1|^2\langle\varphi_0|(N+1)|\varphi_0\rangle \\ &= |c_1|^2\langle\varphi_0|\varphi_0\rangle\end{aligned}$$

car $[\mathbf{a},\mathbf{a}^+]=1$ et $N=\mathbf{a}^+\mathbf{a}$. Comme $\langle\varphi_0|\varphi_0\rangle = 1$,

$$|c_1|^2 = 1 \qquad \text{soit} \qquad c_1 = 1$$

On a donc :

$$|\varphi_1\rangle = \mathbf{a}^+|\varphi_0\rangle$$

De la même façon, on peut construire $|\varphi_2\rangle = c_2\mathbf{a}^+|\varphi_1\rangle$. En imposant à $|\varphi_2\rangle$ d'être normé, on obtient :

WWW.TALIB24.COM

$$\begin{aligned}\langle\varphi_2|\varphi_2\rangle &= |c_2|^2\langle\varphi_1|\mathbf{a}\mathbf{a}^+|\varphi_1\rangle \\ &= |c_2|^2\langle\varphi_1|(\mathbf{a}^+\mathbf{a}+1)|\varphi_1\rangle \\ &= |c_2|^2\langle\varphi_1|(N+1)|\varphi_1\rangle \\ &= 2|c_2|^2\langle\varphi_1|\varphi_1\rangle = 1\end{aligned}$$

car $N|\varphi_1\rangle = |\varphi_1\rangle$. D'où, avec $\langle\varphi_1|\varphi_1\rangle = 1$,

$$|c_2|^2 = \frac{1}{2} \qquad \text{soit} \qquad c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

avec c_2 réel. Le procédé se généralise facilement. Si on connaît le ket normé $|\varphi_{n-1}\rangle$, alors le vecteur normé $|\varphi_n\rangle$ s'écrit :

$$|\varphi_n\rangle = c_n\mathbf{a}^+|\varphi_{n-1}\rangle$$

Comme :

$$\begin{aligned}\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle &= |c_n|^2\langle\varphi_{n-1}|\mathbf{a}\mathbf{a}^+|\varphi_{n-1}\rangle \\ &= n|c_n|^2 = 1\end{aligned}$$

Avec les choix des coefficients réels,

$$\boxed{c_n = \frac{1}{\sqrt{n}}}$$

Par application successive de $\mathbf{a}^+$, on obtient :

$$\begin{aligned}|\varphi_n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n}}\mathbf{a}^+|\varphi_{n-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}\frac{1}{\sqrt{n-1}}\left(\mathbf{a}^+\right)^2|\varphi_{n-2}\rangle = \ldots \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}}\frac{1}{\sqrt{n-1}}\ldots\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\mathbf{a}^+\right)^n|\varphi_0\rangle\end{aligned}$$

soit

$$\boxed{|\varphi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\left(\mathbf{a}^+\right)^n|\varphi_0\rangle}$$

2.4.b. Relations d'orthonormalisation et de fermeture

- ***Relation d'orthonormalisation***

H étant hermitique, les kets correspondant à des valeurs de *n* différentes sont orthogonaux. Comme chacun d'eux est normé, ils vérifient la relation d'orthonormalisation :

WWW.TALIB24.COM

$$\langle \varphi_{n'} | \varphi_n \rangle = \delta_{n'n}$$

- ***Relation de fermeture***

D'autre part, *H* est une observable. L'ensemble des $|\varphi_n\rangle$ constitue donc une base dans l'espace à une dimension des états. Cette propriété s'exprime par la relation de fermeture :

$$\sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = 1$$

2.4.c. Action des divers opérateurs

Nous avons remarquer que les opérateurs *X* et *P* sont des combinaisons linéaires des opérateurs **a** et **a⁺**. Il est donc très utile de préciser l'action des opérateurs création et annihilation sur les vecteurs propres $|\varphi_n\rangle$ de *H*. On a :

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

La deuxième équation se démontre aisément. En effet,

$$\boxed{\begin{aligned} \mathbf{a}|\varphi_n\rangle &= \mathbf{a}\left[\frac{1}{\sqrt{n}}\mathbf{a}^+|\varphi_{n-1}\rangle\right] = \frac{1}{\sqrt{n}}\left[\mathbf{a}\mathbf{a}^+|\varphi_{n-1}\rangle\right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}}\left[\left(\mathbf{a}^+\mathbf{a}+1\right)|\varphi_{n-1}\rangle\right] = \frac{1}{\sqrt{n}}N|\varphi_{n-1}\rangle \\ &= \sqrt{n}|\varphi_{n-1}\rangle \end{aligned}}$$

On peut alors expliciter l'action des opérateurs **X** et **P** sur les vecteurs $|\varphi_n\rangle$. On obtient :

$$\begin{aligned} X|\varphi_n\rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\mathbf{a}+\mathbf{a}^+\right)|\varphi_n\rangle \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left[\sqrt{n+1}|\varphi_{n+1}\rangle + \sqrt{n}|\varphi_{n-1}\rangle\right] \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} P|\varphi_n\rangle &= \sqrt{m\hbar\omega}\frac{i}{\sqrt{2}}\left(\mathbf{a}^+-\mathbf{a}\right)|\varphi_n\rangle \\ &= i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\left[\sqrt{n+1}|\varphi_{n+1}\rangle - \sqrt{n}|\varphi_{n-1}\rangle\right] \end{aligned}$$

WWW.TALIB24.COM

On en déduit les éléments de matrice des ces opérateurs dans la représentation $|\varphi_n\rangle$:

$$\langle\varphi_p|\mathbf{a}^+|\varphi_n\rangle = \sqrt{n+1}\,\delta_{n+1,p}$$

$$\langle\varphi_p|\mathbf{a}|\varphi_n\rangle = \sqrt{n}\,\delta_{n-1,p}$$

$$\langle\varphi_p|X|\varphi_n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left[\sqrt{n+1}\delta_{n+1,p} + \sqrt{n}\,\delta_{n-1,p}\right]$$

$$\langle\varphi_p|P|\varphi_n\rangle = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\left[\sqrt{n+1}\delta_{n+1,p} - \sqrt{n}\,\delta_{n-1,p}\right]$$

Par exemple, on peut représenter les opérateurs **a** et **a⁺**.

$$(\mathbf{a}) = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & .. & .. & .. \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & .. & .. & .. \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & .. & .. & .. \\ : & : & : & : & .. & .. & .. \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{n} & .. \\ : & : & : & : & : & : & : \\ : & : & : & : & : & : & : \end{pmatrix}$$

et

$$(\mathbf{a}^+) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & .. & .. & .. \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & .. & .. & .. \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & .. & .. & .. \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & .. & .. & .. \\ : & : & : & .. & .. & .. \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{n+1} & 0 \\ : & : & : & : & : & : \end{pmatrix}$$

2.4.d. Fonctions d'onde associées aux états stationnaires

Les différents états propres de l'hamiltonien sont représentés par le ket $|\varphi\rangle$. En représentation $\{|x\rangle\}$, on obtient les fonctions d'onde correspondantes. De la connaissance de l'état fondamental et de l'action des opérateurs, on peut déterminer l'ensemble des fonctions d'onde. Nous avons déjà calculer la fonction d'onde de l'état fondamental correspondant à $n=0$, soit :

WWW.TALIB24.COM

$$\varphi_0(x) = Ce^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}$$

C est déterminée par la condition de normalisation, $\int_0^{+\infty} |\varphi_0(x)|^2 \mathrm{d}x = 1$. On obtient :

$$C = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \qquad \text{et} \qquad \boxed{\varphi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}}$$

Pour obtenir les autres fonctions d'onde stationnaires, il suffit d'appliquer l'opérateur $\mathbf{a}^+$. En effet,

$$\begin{aligned}\varphi_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{n!}}\langle x|\left(\mathbf{a}^+\right)^n|\varphi_0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}}\frac{1}{\sqrt{2}^n}\left[\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right]^n \varphi_0(x)\end{aligned}$$

soit encore :

$$\boxed{\varphi_n(x) = \left(\frac{1}{2^n n!}\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^n\right)^{1/2}\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\left[\frac{m\omega}{\hbar}x - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right]^n e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}}$$

Une telle fonction est appelée polynôme d'Hermite. Elles sont constituées par le produit d'un polynôme de degré n, de parité $(-1)^n$ par une exponentielle $e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$. Un calcul simple donne les premières fonctions $\varphi_n(x)$:

$$\varphi_1(x) = \left[\frac{4}{\pi}\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^3\right]^{1/4} x e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}$$

et

$$\varphi_2(x) = \left(\frac{m\omega}{4\pi\hbar}\right)^{1/4}\left[2\frac{m\omega}{\hbar}x^2 - 1\right]e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}$$

Les figures suivantes représentent les variations de $\varphi_0(x)$, $\varphi_1(x)$ et $\varphi_2(x)$.

WWW.TALIB24.COM

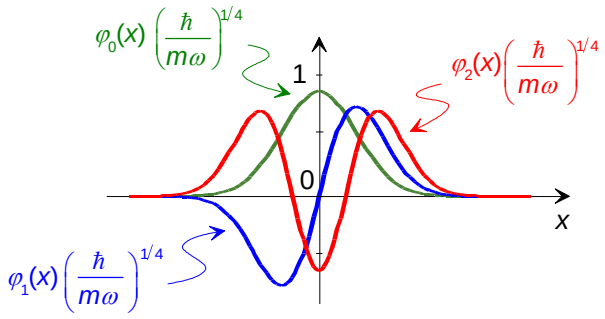


Figure 5.8.

De même, on peut représenter les densités de probabilité $\rho_0(x)$, $\rho_1(x)$ et $\rho_2(x)$ associées à ces trois niveaux. Par définition,

$$\rho_n(x) = |\varphi_n(x)|^2$$

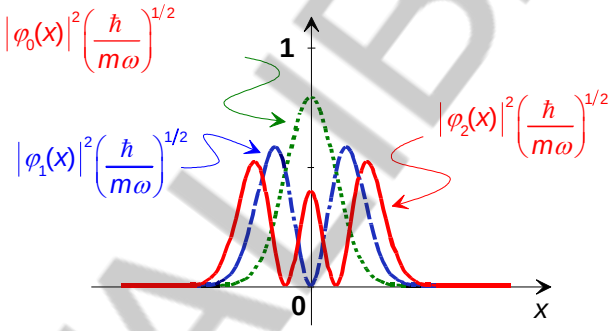


Figure 5.2.

La fonction d'onde prend des valeurs notables pour des valeurs de *x* d'autant plus éloignées de 0 que *n* est grand. C'est la traduction du fait que plus l'énergie du système augmente, plus l'amplitude x_M des oscillations est importante. La particule possède une probabilité non négligeable d'atteindre ces régions.

WWW.TAMIB24.COM

Chapitre IV. Théorie quantique generale du moment cinétique

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'appliquer les postulats quantiques à un problème important en Physique : le moment cinétique.

Avec le succès du **modèle atomique de Bohr** et de **sa quantification empirique du moment cinétique**, les physiciens expérimentateurs **étudièrent systématiquement les atomes par spectroscopie**, c'est à dire par **l'analyse du rayonnement que les atomes émettent lorsqu'on les excite**.

Ils furent surpris **d'observer que plusieurs valeurs du moment cinétique - plus exactement de son carré** L^2 **et de sa projection sur l'axe *Oz* - conduisaient à la même énergie.**

Ce résultat contraire à **la théorie de Bohr qui prévoyait une seule valeur du moment cinétique L pour une énergie donnée**, devait faire apparaître l'important **concept de la quantification du moment cinétique en Mécanique Ondulatoire.**

1. THEORIE GENERALE DU MOMENT CINETIQUE ORBITAL

1.1.Position du problème quantique

A. Relations de commutation

Supposons **une particule sans spin plongée dans un potentiel central** par exemple, un électron gravitant autour d'un noyau. On désire déterminer l'équivalent quantique de son moment cinétique $\mathcal{L}$. c'est-à-dire **l'observable L**. Utilisons **les règles de quantification** :

WWW.TALIB24.COM

$$\mathcal{L}_x \to L_x \qquad \mathcal{L}_y \to L_y \qquad \mathcal{L}_z \to L_z \qquad \text{et} \qquad \mathcal{L}^2 \to \mathbf{L}^2$$

Par définition, on a :

$$\mathbf{L} = \mathbf{R} \wedge \mathbf{P}$$

En utilisant **les règles canoniques de commutation**, on peut facilement calculer les commutateurs $[L_i, L_j]$ $(i, j = x, y, z)$. On trouve alors :

$$\begin{cases} [L_x, L_y] = i\hbar L_z \\ [L_y, L_z] = i\hbar L_x \\ [L_z, L_x] = i\hbar L_y \end{cases}$$

Introduisons l'opérateur $\mathbf{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ que nous admettrons être **une observable**. On peut vérifier que :

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

c'est à dire que **$\mathbf{L}^2$ commute avec chaque composante de L.**

On montre qu'une observable est une constante du mouvement si elle commute avec l'hamiltonien H. Chaque composante de **L** et $\mathbf{L}^2$ vérifient cette condition. Donc, **pour former un E.C.O.C., on choisira, outre l'hamiltonien H, l'opérateur $\mathbf{L}^2$ et une des composantes de L, L_z. par exemple**.

Le problème se réduit donc à trouver les vecteurs propres communs à ces opérateurs.

WWW.TALIB24.COM

B. Opérateurs L_+ et L_-

Au lieu d'utiliser les composantes L_X et L_Y du moment cinétique **L**, on préfère utiliser les combinaisons linéaires suivantes :

$$L_+ = L_x + iL_y$$
$$L_- = L_x - iL_y$$

Bien qu'ils ne soient pas hermitiques, L_+ et L_- sont adjoints l'un de l'autre. A partir des relations de commutation précédentes, on vérifie les relations suivantes :

$$\boxed{\begin{cases} [L_z, L_+] = \hbar L_+ \\ [L_z, L_-] = -\hbar L_- \\ [L_+, L_-] = 2\hbar L_z \\ [L^2, L_+] = [L^2, L_-] = [L^2, L_z] = 0 \end{cases}}$$

Calculons les produits L_+L_- et L_-L_+. Pour L_+L_- ,on a :

$$L_+L_- = (L_x + iL_y)(L_x - iL_y) = L_x^2 + L_y^2 + i[L_x, L_y]$$

soit

$$L_+L_- = L_x^2 + L_y^2 + \hbar L_z$$

De la même manière,

$$L_-L_+ = L_x^2 + L_y^2 - \hbar L_z$$

que l'on écrit encore :

$$L_+L_- = \mathbf{L}^2 - L_z^2 + \hbar L_z \qquad \text{et} \qquad L_-L_+ = \mathbf{L}^2 - L_z^2 - \hbar L_z$$

En additionnant,

$$\boxed{\mathbf{L}^2 = \frac{1}{2}(L_+L_- + L_-L_+) + L_z^2}$$

WWW.TALIB24.COM

i. Valeurs propres et vecteur propres de J_2 et J_z

$\mathbf{L}^2$ est la somme de trois opérateurs hermitiques (L_+L_- . L_-L_+ et L_z^2). Quelque que soit le ket $|\psi\rangle$, l'élément de matrice $\langle\psi|\mathbf{L}^2|\psi\rangle$ est positif ou nul. En effet,

$$\langle\psi|\mathbf{L}^2|\psi\rangle = \langle\psi|L_x^2|\psi\rangle + \langle\psi|L_y^2|\psi\rangle + \langle\psi|L_z^2|\psi\rangle = \left(\langle\psi|L_x\right)\left(L_x|\psi\rangle\right) + \left(\langle\psi|L_y\right)\left(L_y|\psi\rangle\right) + \left(\langle\psi|L_z\right)\left(L_z|\psi\rangle\right)$$

Comme L_x, L_y et L_z sont hermitiques,

$$\langle\psi|L^2|\psi\rangle = \left(L_x|\psi\rangle\right)^*\left(L_x|\psi\rangle\right) + \left(L_y|\psi\rangle\right)^*\left(L_y|\psi\rangle\right) + \left(L_z|\psi\rangle\right)^*\left(L_z|\psi\rangle\right)$$

et donc

$$\langle\psi|\mathbf{L}^2|\psi\rangle = \left\|\left(L_x|\psi\rangle\right)\right\|^2 + \left\|\left(L_y|\psi\rangle\right)\right\|^2 + \left\|\left(L_z|\psi\rangle\right)\right\|^2 \geq 0$$

Supposons que $|\psi\rangle$ soit vecteur propre de $\mathbf{L}^2$ avec la valeur propre α. Alors :

$$\langle\psi|\mathbf{L}^2|\psi\rangle = \alpha\langle\psi|\psi\rangle$$

Comme $\langle\psi|\psi\rangle \geq 0$, forcément $\alpha \geq 0$. On en déduit que les valeurs propres de $\mathbf{L}^2$ sont toujours positives. Supposons ensuite que ces valeurs propres de $\mathbf{L}^2$ s'expriment sous la forme :

$$\alpha = l(l+1)\hbar^2 \quad \text{avec } l \geq 0$$

La donnée de *l* détermine complètement la valeur propre α.
Quant aux valeurs propres de L_z, nous les poserons de la forme :

$$m\hbar$$

Nous repérerons les **vecteurs propres communs aux opérateurs *H*, $\mathbf{L}^2$ et L_z** par la convention suivante :

WWW.TALIB24.COM

$$|k,l,m\rangle$$

où ***k*, *l* et *m* représentent les valeurs propres respectives de *H*, $\mathbf{L}^2$ et L_z.**

Notre problème consiste alors à résoudre les équations aux valeurs propres suivantes :

$$\boxed{\mathbf{L}^2|k,l,m\rangle = l(l+1)\hbar^2|k,l,m\rangle} \quad \text{et} \quad \boxed{L_z|k,l,m\rangle = m\hbar|k,l,m\rangle}$$

1. Lemme 1

Si $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$ sont les valeurs propres de $\mathbf{L}^2$ et L_Z associées au même vecteur propre $|k,l,m\rangle$, alors *l* et *m* satisfont aux inégalités :

$$-l \le m \le l$$

Pour cela, considérons les vecteurs $L_+|k,l,m\rangle$ et $L_-|k,l,m\rangle$, et écrivons que le carré de leur norme est positif ou nul :

$$\left\|L_+|k,l,m\rangle\right\|^2 = \langle k,l,m|L_-L_+|k,l,m\rangle \ge 0 \quad \text{et} \quad \left\|L_-|k,l,m\rangle\right\|^2 = \langle k,l,m|L_+L_-|k,l,m\rangle \ge 0$$

Or

$$\begin{aligned}\langle k,l,m|L_-L_+|k,l,m\rangle &= \langle k,l,m|\left(\mathbf{L}^2 - L_z^2 - \hbar L_z\right)|k,l,m\rangle \\ &= l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2 \\ &= \left[l(l+1) - m(m+1)\right]\hbar^2\end{aligned}$$

De même,

$$\begin{aligned}\langle k,l,m|L_+L_-|k,l,m\rangle &= \langle k,l,m|\left(\mathbf{L}^2 - L_z^2 + \hbar L_z\right)|k,l,m\rangle \\ &= l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 + m\hbar^2 \\ &= \left[l(l+1) - m(m-1)\right]\hbar^2\end{aligned}$$

En reportant dans les inégalités précédentes, on trouve :

$$l(l+1) - m(m-1) \ge 0 \quad \text{et} \quad l(l+1) - m(m+1) \ge 0$$

soit

WWW.TALIB24.COM

$$-(l+1) \le m \le l+1 \quad \text{et} \quad -l \le m \le l+1$$

Ces deux inégalités ne sont vérifiées que si la condition

$$-l \le m \le l$$

est réalisée.

2. Lemme 2

Soient $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$ les valeurs propres de $\mathbf{L}^2$ et L_z associées au même vecteur propre $|k,l,m\rangle$.

Si :

(*i*) $m=-l$ alors $L_-|k,l,-l\rangle = 0$

(*ii*) $m>-l$ alors $L_-|k,l,m\rangle$ est vecteur propre non-nul de $\mathbf{L}^2$ et L_z avec les valeurs propres $l(l+1)\hbar^2$ et $(m-1)\hbar$.

En effet, supposons $m=-l$. On a :

$$\left\| L_-|k,l,m\rangle \right\|^2 = \langle k,l,m|L_+L_-|k,l,m\rangle = \left[l(l+1)+l(-l-1)\right]\hbar^2 = 0$$

Seul le vecteur nul possède une norme nulle. On en déduit que $L_-|k,l,-l\rangle = 0$.

Supposons ensuite que $m>-l$. $L_-|k,l,m\rangle$ est un vecteur non nul. Appliquons-lui le commutateur $\left[\mathbf{L}^2, L_z\right]$. Puisque $\mathbf{L}^2$ et L_- commutent, on a :

$$\left[\mathbf{L}^2, L_-\right]|k,l,m\rangle = 0$$

ou encore

$$\mathbf{L}^2 L_-|k,l,m\rangle = L_-\mathbf{L}^2|k,l,m\rangle = l(l+1)\hbar^2 L_-|k,l,m\rangle$$

Ce qui montre que $L_-|k,l,m\rangle$ est vecteur propre de $\mathbf{L}^2$ avec la valeur propre $l(l+1)\hbar^2$.

WWW.TALIB24.COM

D'autre part, appliquons l'égalité opératorielle $[L_z, L_-] = -\hbar L_-$ à $|k,l,m\rangle$. On a :

$$[L_z, L_-]|k,l,m\rangle = (L_z L_- - L_- L_z)|k,l,m\rangle = -\hbar L_-|k,l,m\rangle$$

soit

$$\begin{aligned} L_z L_-|k,l,m\rangle &= L_- L_z|k,l,m\rangle - \hbar L_-|k,l,m\rangle \\ &= m\hbar L_-|k,l,m\rangle - \hbar L_-|k,l,m\rangle \\ &= (m-1)\hbar L_-|k,l,m\rangle \end{aligned}$$

Cette égalité montre que $L_-|k,l,m\rangle$ est donc vecteur propre de L_Z avec la valeur propre $(m-1)\hbar$.

3. Lemme 3

Soient $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$ les valeurs propres de $\mathbf{L}^2$ et L_Z associées au même vecteur propre $|k,l,m\rangle$.

Si :

(*i*) $m = l$ alors $L_+|k,l,m\rangle = 0$

(*ii*) $m < l$ alors $L_+|k,l,m\rangle$ est vecteur propre non-nul de $\mathbf{L}^2$ et L_Z avec les valeurs propres

$l(l+1)\hbar^2$ et $(m+1)\hbar$.

Pour la démonstration, on se reportera au cas précédent.

ii. Détermination du spectre de $\mathbf{L}^2$ et de L_Z

Nous n'effectuerons pas la démonstration. Nous énoncerons simplement le résultat qui découle des trois lemmes précédents.

Soit **L** un moment cinétique quelconque obéissant aux relations de commutation énoncées plus haut. Si $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$ désignent les valeurs propres de $\mathbf{L}^2$ et L_Z, alors :

WWW.TALIB24.COM

- les seules valeurs possibles pour *l* sont des nombres entiers ou demi-entiers positifs,
ou nuls, c'est-à-dire : 0, $1/2$, 1, $3/2$, 2,...
- pour une valeur fixée de *l*, les seules valeurs possibles pour *m* sont les $(2l+1)$
nombres : $-j$, $-j+1$,... $j-1$, *j*; *m* est donc entier si *l* est entier, demi-entier si *l* est
demi-entier.

Soit le vecteur $\frac{1}{\alpha}L_-|k,l,m\rangle$ où α est supposée réelle. Appliquons-lui l'opérateur L_Z. On a alors d'après le lemme 1 :

$$L_z\left(\frac{1}{\alpha}L_-|k,l,m\rangle\right)=(m-1)\hbar\frac{1}{\alpha}L_-|k,l,m\rangle$$

Or

$$L_z|k,l,m-1\rangle=(m-1)\hbar|k,l,m-1\rangle$$

D'où :

$$|k,l,m-1\rangle=\frac{1}{\alpha}L_-|k,l,m\rangle$$

Cherchons à normer ce vecteur. On a :

$$\langle k,l,m-1|k,l,m-1\rangle=\frac{1}{\alpha^*}\frac{1}{\alpha}\langle k,l,m|L_+L_-|k,l,m\rangle=1$$

Or :

$$\langle k,l,m|L_+L_-|k,l,m\rangle=\left[l(l+1)-m(m-1)\right]\hbar^2 \qquad \text{d'où} \quad \alpha=\frac{1}{\hbar\sqrt{\left[l(l+1)-m(m-1)\right]}}$$

et donc :

$$\boxed{|k,l,m-1\rangle=\frac{1}{\hbar\sqrt{l(l+1)-m(m-1)}}L_-|k,l,m\rangle}$$

De la même manière, on peut écrire l'action de L_+ comme :

WWW.TALIB24.COM

$$\boxed{\left|k,l,m+1\right\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{l(l+1)-(m+1)}} L_{+}\left|k,l,m\right\rangle}$$

Les vecteurs constituent $|k,l,m\rangle$ une base orthonormée. L'action de L_- sur le vecteur $|k,l,m\rangle$ permet de proche en proche de définir une base dite *standard* où l'on pourra développer tout état du système. Le lemme 2 limite le nombre de vecteurs.

WWW.TALIB24.COM

Chapitre V :

LE MOMENT CINETIQUE DE SPIN.

Introduction:

Théorie classique : moment cinétique orbital :

$\vec{M} = \gamma \vec{l}$ avec $\gamma = -\frac{q}{2m}$, rapport gyromagnétique.

On définit le magnéton de Bohr : $\mu_B = \gamma \hbar = -9.27.10^{-24} J.T^{-1}$.

Le fait de mettre un atome dans un champs électrique entraîne des énergies supplémentaires, il faut donc rajouter un terme au Hamiltonien :

$$H = H_0 - \gamma \vec{L} \cdot \vec{B}$$

avec H_0 le Hamiltonien en l'absence de champs magnétique.

1. Etats propres communs à H_0, $\vec{L}^2$ et L_z :

$$H|nlm\rangle = (E_n - \gamma B \hbar m)|nlm\rangle$$

Hypothèse de Ueklenbeck et Goudsmith :

Pour les atomes, il y a une source autre que le moment cinétique orbital, un moment magnétique interne exprimé au moyen d'un moment cinétique, **le spin**.

Generalement

$\vec{M} = \gamma \vec{L} - \gamma_S \vec{S}$, avec γ_S rapport gyromagnétique de spin.

On bâtit l'opérateur de spin, $\vec{S}$, tel que : $\vec{S}$ est un moment cinétique,

* $\vec{S}$ est une observable pour **l'espace des états de spin.**

WWW.TALIB24.COM

$$\begin{cases} [S_x, S_y] = i\hbar S_z \\ [S_y, S_z] = i\hbar S_x \\ [S_z, S_x] = i\hbar S_y \end{cases}$$

S_x , S_y , S_z et $\vec{S}$ agissent dans un nouvel espace, **l'espace des états de spin :** $\mathcal{E}_S$ dans lequel $\{\vec{S}^2, S_z\}$ constituent un ECOC . Une base de ces états est $\{|sm_s\rangle\}$:

$$\vec{S}^2 |sm_s\rangle = \hbar^2.s(s+1)|sm_s\rangle$$
$$S_z |sm_s\rangle = \hbar.m_s |sm_s\rangle \quad .$$

L'espace des états de la particule considérée est le produit tensoriel de l'espace des états ordinaire $\mathcal{E}_{\vec{r}}$ et de l'espace des états de spin $\mathcal{E}_s$:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\vec{r}} \otimes \mathcal{E}_s \Rightarrow |\psi\rangle = \sum_{i,j} \alpha_{ij} |\psi_{\vec{r}i}\rangle \otimes |\psi_{sj}\rangle$$

Toute observable de $\mathcal{E}_{\vec{r}}$ commute avec toute observable de $\mathcal{E}_s$.

Cas du spin $1/2$:

$$s = \frac{1}{2} \Rightarrow m_s = \begin{cases} +1/2 \\ -1/2 \end{cases}$$

Dans la base des états de spin $\{|1/2\, 1/2\rangle, |1/2\, -1/2\rangle\}$, on a les **représentation matricielles :**

$$(S_+) = \begin{pmatrix} 0 & \hbar \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (S_x) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(S_-) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \hbar & 0 \end{pmatrix}, \qquad (S_y) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix},$$

$$(S_z) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$(\vec{S}^2) = \frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

2. Matrices de Pauli :

On appelle matrice de Pauli toute matrice σ telle que :

$$\boxed{(\vec{S}) = \frac{\hbar}{2}(\vec{\sigma})},$$

ici :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

* propriétés des matrices de Pauli (exercice à faire):

1. $\sigma_x{}^2 = \sigma_y{}^2 = \sigma_z{}^2 = Id$

$\sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x = 0$ opérateurs anticommutatif, noté aussi :

2. $[\sigma_y, \sigma_z]_+ = 0$

$[\sigma_z, \sigma_x]_+ = 0$

3. $\sigma_x\sigma_y = i\sigma_z$

$\sigma_y\sigma_z = i\sigma_x$

$\sigma_z\sigma_x = i\sigma_y$

WWW.TALIB24.COM

$$Tr(\sigma_x) = Tr(\sigma_y) = Tr(\sigma_z) = 0$$

$$\det(\sigma_x) = \det(\sigma_y) = \det(\sigma_z) = 1$$

$$(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})(\vec{\sigma}\cdot\vec{B}) = i\vec{\sigma}(\vec{A}\wedge\vec{B}) + (\vec{A}\cdot\vec{B}).Id$$

3. Représentation dans la base des états de dimension 2:

Dû à la notion de produit tensoriel, on doit représenter à la fois la position (opérateur $\vec{R}$, 3 composantes) et l'état de spin (opérateurs $\vec{S}^2$ et S_z), dans la base $\{|\vec{r},\varepsilon\rangle\}$, $\{|\vec{p},\varepsilon\rangle\}$, $\{|l,m,n,\varepsilon\rangle\}$, …

* Relation de fermeture dans la base $\{|\vec{r},\varepsilon\rangle\}$:

$$\boxed{\sum_{\forall\varepsilon}\iiint_{\forall\vec{r}} |\vec{r},\varepsilon\rangle\langle\vec{r},\varepsilon| d^3\vec{r} = Id}$$

On introduit la notation des **spineurs** en appliquant cette relation à un état $|\psi\rangle$:

$$|\psi\rangle = \iiint_{\forall\vec{r}} |\vec{r}+\rangle\langle\vec{r}+|\psi\rangle d^3\vec{r} + \iiint_{\forall\vec{r}} |\vec{r}-\rangle\langle\vec{r}-|\psi\rangle d^3\vec{r},$$

$$\boxed{[\psi](\vec{r}) = \begin{pmatrix}\psi_+(\vec{r})\\ \psi_-(\vec{r})\end{pmatrix}}$$

On peut écrire le bra associé à $|\psi\rangle$:

$\boxed{\langle\psi| = [\psi]^*(\vec{r}) = (\psi_+^*(\vec{r}) \quad \psi_-^*(\vec{r}))}$, appelé **spineur adjoint.**

On définit alors naturellement :

$$\langle\psi|\psi\rangle = \iiint_{\forall\vec{r}} (\psi_+^*(\vec{r}) \quad \psi_-^*(\vec{r}))\begin{pmatrix}\psi_+(\vec{r})\\ \psi_-(\vec{r})\end{pmatrix} d^3\vec{r} = 1$$

$$= \iiint_{\forall\vec{r}} |\psi_+(\vec{r})|^2 + |\psi_-(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = 1$$

par définition des fonctions d'ondes.

WWW.TALIB24.COM