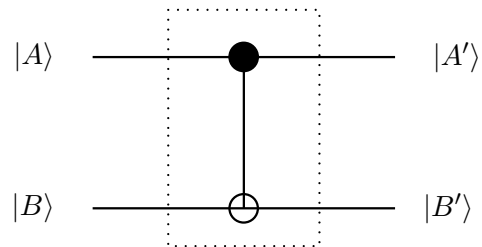


Le cours de physique de l'ENSEA

II. Physique quantique



2012-2013

<http://www-reynal.ensea.fr/teaching/quantum/>



FIGURE 1 – Alice (A) et Bob (B) sont deux célèbres protagonistes du schéma standard de cryptographie quantique... Sauront-ils détecter Eve (E), la terrible espionne ? Source : www.ucm.es/info/giccucm/wiki/index.php/Image:Quantum_information_image.jpg.html.

Le cours de physique de l'ENSEA

- I. Electromagnétisme dans les milieux (semestre 1)
- II. Physique quantique (semestre 2)
- III. Physique des composants à semiconducteurs (semestre 3)

Auteurs et/ou enseignants du cours de physique quantique

- Sylvain Reynal (enseignant-chercheur laboratoire ETIS, UMR 8051 du CNRS) - coordination polycopié, co-auteur polycopié et sujets TD-BE, site web du cours ; reynal@ensea.fr;
- Emmanuelle Bourdel (enseignant-chercheur laboratoire ETIS) ; co-auteur polycopié ; bourdel@ensea.fr
- Bruno Darracq ; co-auteur sujets de TD-BE ; darracq@ensea.fr;
- Florent Goutailler

Illustration de couverture : représentation graphique d'une porte quantique « controlled-NOT », brique de base de l'ordinateur quantique. Le 2-qbit d'entrée est symbolisé par $|AB\rangle = |A\rangle \otimes |B\rangle$.

Table des matières

1	Dualité onde-corpuscule	7
1.1	Photons et ondes électromagnétiques	7
1.1.1	Le rayonnement du corps noir	8
1.1.2	L'effet photoélectrique	12
1.1.3	L'effet Compton	14
1.2	Généralisation de la dualité onde-corpuscule	16
1.2.1	Onde associée à une particule	16
1.2.2	Diffraction des électrons	16
1.2.3	Électrons et fentes d'Young	19
1.3	L'essentiel...	19
2	L'atome	21
2.1	Quantification de l'énergie atomique	21
2.2	L'expérience de Franck et Hertz	22
2.3	L'atome hydrogénéoïde	24
2.4	Théorie moderne de la structure atomique	25
2.4.1	Orbitales et nombres quantiques	25
2.4.2	Méthode de remplissage des orbitales atomiques	27
2.5	L'essentiel...	29
3	Postulats de la mécanique quantique	31
3.1	Comment décrire un système quantique ?	31
3.1.1	Problématiques	31
3.1.2	1 ^{er} postulat de la mécanique quantique	32
3.1.3	Notation de Dirac et produit scalaire	33
3.2	Comment décrire une grandeur physique ?	38
3.2.1	Définition d'une observable	38
3.2.2	Rappels sur les opérateurs linéaires	39
3.2.3	L'observable <i>position</i>	44
3.2.4	L'observable <i>impulsion</i>	46
3.2.5	L'observable Hamiltonien	47
3.2.6	Le moment cinétique orbital	48
3.3	Mesures et probabilités	48
3.3.1	Mesure d'une grandeur physique (3 ^e postulat)	48
3.3.2	Prédiction des résultats d'une mesure (4 ^e postulat)	48
3.3.3	Exemple : mesure de la position d'une particule quantique	49
3.3.4	Réduction du paquet d'onde (5 ^e postulat)	50
3.4	Évolution temporelle d'un état quantique (6 ^e postulat)	51

Table des matières

3.5	États stationnaires	51
3.5.1	Définitions	52
3.5.2	Origine de la quantification de l'énergie atomique	52
3.5.3	Évolution temporelle d'un état stationnaire	53
3.5.4	Évolution temporelle d'un état quelconque	54
3.5.5	Parité	54
3.6	Évolution des valeurs moyennes	55
3.6.1	Valeur moyenne d'une grandeur physique	55
3.6.2	Évolution temporelle d'une valeur moyenne	56
3.7	Théorèmes d'Ehrenfest	57
3.8	L'essentiel...	59
4	Études de cas	61
4.1	Particule confinée dans un puits de potentiel	61
4.1.1	Puits carré infini	61
4.1.2	Puits carré fini	66
4.2	Particule libre	68
4.2.1	États stationnaires d'une particule libre	70
4.2.2	Construction du paquet d'onde	71
4.2.3	Vitesse de groupe, vitesse de phase	74
4.2.4	Incertitude et complémentarité	75
4.2.5	Expériences	79
4.3	Diffusion sur une discontinuité de potentiel	81
4.3.1	Description classique	82
4.3.2	Description quantique	82
4.4	Effet tunnel	86
4.5	L'essentiel...	88
5	L'oscillateur harmonique	91
5.1	L'oscillateur harmonique en mécanique newtonienne	91
5.2	Étude quantique	92
5.2.1	Hamiltonien quantique de l'oscillateur harmonique	92
5.2.2	Opérateurs de création / annihilation	94
5.2.3	États stationnaires et niveaux d'énergie	97
5.2.4	Commentaires	98
5.3	L'essentiel...	100
6	Méthodes d'approximations	101
6.1	Perturbations stationnaires	101
6.1.1	Correction au premier ordre d'un niveau non-dégénéré	102
6.2	Méthode variationnelle	105
6.2.1	Application à l'étude de la liaison chimique	106
6.3	Perturbations dépendant du temps	112
7	Moments cinétiques	117
7.1	Opérateur de moment cinétique orbital	117
7.1.1	Expression en coordonnées cartésiennes	117
7.1.2	Expression en coordonnées sphériques	118
7.2	Relations de commutation	118
7.3	États propres de L^2 et L_z	119

Table des matières

7.3.1	Propriétés des opérateurs L_+ et L_-	120
7.3.2	Propriétés des valeurs propres	121
7.4	Fonctions propres du moment cinétique orbital	123
7.4.1	Équations aux valeurs propres de L_z	123
7.4.2	Harmoniques sphériques	123
7.5	L'essentiel...	126
8	L'atome hydrogénoïde	127
8.1	Hamiltonien du système	127
8.2	Spectre énergétique	129
8.2.1	Relations de commutation	129
8.2.2	Valeurs propres de l'énergie	129
8.2.3	Commentaires	131
8.3	États stationnaires	131
8.4	Atome hydrogénoïde en champ magnétique	132
8.4.1	Moment cinétique vs. moment magnétique	132
8.4.2	Énergie potentielle d'un dipôle magnétique	134
8.4.3	Couple de rappel exercé sur un dipôle magnétique	134
8.4.4	Facteur gyromagnétique	135
8.4.5	Approche quantique de l'interaction magnétique	135
8.4.6	Effet Zeeman	136
9	Spin et magnétisme	139
9.1	Généralité sur les moments cinétiques de spin	139
9.1.1	Existence d'un degré de liberté interne sans équivalent classique	139
9.1.2	Rapport gyromagnétique de spin	139
9.1.3	Moment cinétique total d'un système	140
9.2	Confirmations expérimentales	140
9.2.1	L'expérience de Stern & Gerlach	140
9.2.2	L'interaction spin-orbite	142
9.3	Opérateurs associés au spin	143
9.3.1	Position du problème	143
9.3.2	Notation de Dirac des états de spin	144
9.3.3	Définition des opérateurs de spin	145
9.3.4	Valeurs propres et vecteurs propres	145
9.3.5	Expression des opérateurs de spin	146
9.4	Préparation des états de spin	148
9.4.1	Illustration des postulats	149
9.4.2	Commentaires	150
9.4.3	Interprétation classique et valeurs moyennes	152
9.5	Résonance magnétique	153
9.5.1	Point de vue classique	154
9.5.2	Point de vue quantique	156
9.6	L'essentiel...	159
A	Rappels mathématiques	161
A.1	Transformée de Fourier	161
A.1.1	Transformée de Fourier unidimensionnelle	161
A.1.2	Transformée de Fourier tridimensionnelle	162

Table des matières

A.1.3 Transformées de Fourier utiles en mécanique quantique	162
A.2 Intégrales gaussiennes	162
B Principales constantes physiques	163

Introduction

Lorsqu'il y a un siècle, Planck introduit pour des motifs purement théoriques liés au modèle du rayonnement thermique la constante fondamentale qui portera son nom, il signe sans le savoir l'acte de naissance de la mécanique quantique. L'histoire scientifique et technique a montré depuis combien cette théorie s'est avérée fructueuse, tant pour la compréhension de l'infiniment petit, que pour le développement de la technologie moderne.

Le formidable développement de la mécanique quantique est en effet à l'origine de la percée de nombreuses techniques modernes. Le transistor (1949) et les microprocesseurs (1971), le laser (1960), l'énergie atomique, la supraconductivité, la résonance magnétique nucléaire et ses applications très importantes en imagerie médicale, sont parmi les plus marquantes. Par ailleurs, de nombreux champs d'application scientifiques et techniques, jouant un rôle clé dans l'industrie moderne, s'appuient désormais sur des connaissances précises en physique du solide, et par conséquent en physique quantique : métaux, cristaux liquides, matériaux ferromagnétiques et diélectriques, céramiques, polymères, supraconducteurs, matériaux pour l'optoélectronique, ... Plus récemment, les nanotechnologies, la spintronique¹, l'électronique moléculaire² et les balbutiements de l'informatique quantique (cryptographie, ordinateur quantique,...) ont démontré que la mécanique quantique restait plus que jamais un des piliers fondateurs de la science et des nouvelles technologies en ce début de XXIème siècle.

Au-delà de ses implications dans les développements technologiques modernes, la naissance de la mécanique quantique marque aussi un bouleversement radical de notre perception du monde physique. Au début du XXème siècle, trois théories se partagent en effet, et de manière totalement indépendante, les fondements de la physique classique. Les lois de la mécanique, formulées par Newton deux siècles auparavant, régissent le comportement des corps en présence d'un champ gravitationnel. Les équations de Maxwell, introduites en 1864, unifient dans un même cadre les lois de l'électrostatique, du magnétisme et de la propagation des ondes électromagnétiques. Enfin, la thermodynamique, dont on ne compte plus les pères fondateurs, s'intéresse aux systèmes macroscopiques constitués d'un grand nombre de particules.

Fondamentalement, ces théories sont intimement liées aux notions de déterminisme et de causalité, et sont indissociables d'un *corpus* d'hypothèses qui soutiennent tout l'édifice de la physique classique et datent *grosso modo* de l'époque galiléenne : elles affirment l'existence d'un temps absolu et d'un espace homogène et isotrope³, et postulent que tout système physique peut être entièrement caractérisé à chaque instant par des valeurs précises d'un certain nombre de grandeurs mesurables, que l'on peut en principe⁴ déterminer avec une

1. Electronique utilisant le spin de l'électron en plus de sa charge.

2. Composants exploitant le transport de charge électrique à travers une molécule

3. Les lois de la physique sont les mêmes en tout lieu de l'Univers, il n'existe pas de direction privilégiée a priori dans l'Univers, et le temps s'écoule en tout lieu au même rythme.

4. Avec un appareil de mesure idéal.

précision infiniment grande. L'évolution dans le temps d'un système physique est ensuite régie par un système d'équations différentielles et, à condition bien sûr de connaître l'état initial du système, la valeur des grandeurs physiques le caractérisant est à chaque instant parfaitement déterminée⁵.

Si la physique classique a permis et permet encore d'expliquer bon nombre de phénomènes qui se situent à notre échelle, elle bute indéniablement sur certains phénomènes observés à des échelles microscopiques, et qui sortent de fait de notre perception habituelle. Aussi les hypothèses précédentes ont-elles été fondamentalement remises en question, essentiellement au début du XX^e siècle. De cette révolution sont nées deux théories, qui à elles seules⁶ devaient constituer les piliers de la nouvelle physique. C'est là le signe marquant d'un besoin d'unification qui a guidé et guide encore le développement des théories physiques.

La théorie de la relativité restreinte, formulée en 1905 par Einstein, abandonne le caractère absolu du temps pour les systèmes possédant de très grandes vitesses, et introduit l'équivalence masse-énergie. Elle réunit aussi dans un même cadre, par la constante fondamentale « c », la mécanique classique et l'électromagnétisme. La théorie de la relativité générale en constitue le prolongement naturel en proposant un traitement identique du champ gravitationnel.

La mécanique quantique (Schrödinger 1926, Heisenberg 1925, Dirac 1930), décrit les phénomènes existants à l'échelle atomique, et introduit pour la première fois le caractère fondamentalement non-déterministe des lois physiques à l'échelle microscopique. Si son fondement et les nombreuses interrogations philosophiques qu'il implique ont entraîné, et entraînent encore, de vifs débats, en revanche l'excellente adéquation entre les résultats qu'elle prédit et l'expérience en font une des théories modernes les mieux vérifiées actuellement.

Pour autant, le prodigieux développement de la mécanique quantique et l'avènement de la théorie relativiste n'ont pas signé la fin de la mécanique newtonienne. Certes, certains comportements qui se situent à l'échelle macroscopique, comme la supraconductivité, ne peuvent s'interpréter qu'à l'aide de la mécanique quantique, mais à l'inverse, la mécanique classique suffit parfois à décrire des phénomènes qui se produisent à l'échelle microscopique. Le choix entre les deux approches, classique ou quantique, dépend en fait du rapport entre les dimensions du système et la longueur d'onde du phénomène ondulatoire qui lui est associée, comme le choix entre mécanique newtonienne ou relativiste dépend de la vitesse du système par rapport à celle de la lumière.

Cette forte imbrication des théories qui, à l'instar des poupées russes, conduit une construction théorique récente à englober des théories antérieures, qui pour autant n'en perdent pas leur utilité, est un fait marquant de la physique moderne. Dans cette optique, Feynmann, puis nombre de ses contemporains, ont tenté d'unifier dans un seul et même cadre la relativité restreinte et la mécanique quantique. L'électrodynamique quantique est née dans les années 50 de cette quête d'unification, et a trouvé plus récemment son prolongement dans la théorie quantique des champs, qui constitue désormais l'outil privilégié pour l'étude des interactions entre particules élémentaires.

5. Cette affirmation est largement remise en question à la lumière des théories récentes sur le chaos et les systèmes dynamiques : la présence de non-linéarités dans les équations du mouvement peut engendrer une sensibilité aux conditions initiales telle qu'en pratique, toutes prédictions à **long terme** de la dynamique du système est vouée à l'échec.

6. A l'exclusion de la thermodynamique, dont la genèse fût relativement indépendante.

Chapitre 1

Dualité onde-corpuscule

A l'aube du XX^e, la seule description complète et cohérente que l'on possédait du rayonnement électromagnétique était formalisée, d'une part dans la théorie ondulatoire de lumière — *i.e.* le principe d'Huygens pour l'essentiel —, d'autre part dans les équations de Maxwell et son *corpus* de développements concernant la propagation des ondes électromagnétiques. Une telle approche, exclusivement ondulatoire, pouvait amplement justifier — sur le plan théorique — la propagation des ondes hertziennes, le rayonnement de l'antenne, *voire* certaines caractéristiques du rayonnement atomique. Elle ne suffisait pas, en revanche, à expliquer certaines aspects *troublants* de l'interaction rayonnement-matière, eût égard au grand nombre d'expériences réalisées dans ce domaine au début du siècle.

L'idée essentielle, qui émerge alors, est que les ondes électromagnétiques, qui sont décrites par un vecteur d'onde et une pulsation, et sont par essence **délocalisées** dans l'espace, peuvent, *dans certaines conditions*, se comporter comme un faisceau de particules **localisées** — les *photons* — dont les attribut physiques sont l'énergie, la quantité de mouvement, et la **position**¹. Le fait que l'on puisse décrire le même objet physique, à la fois de manière délocalisée — sous forme d'onde — et localisée — via l'approche corpusculaire — constitue un des piliers fondateurs de la mécanique quantique.

Fait étrange, si cette *dualité onde-corpuscule* pose encore actuellement des problèmes d'interprétation², les prédictions expérimentales qu'elle permet de formuler sont d'une précision surprenante. Ainsi, nous verrons bientôt comment l'attribution d'un comportement ondulatoire à des particules *ponctuelles* permet d'aboutir à la quantification de leur énergie, puis de justifier la structure du spectre de raies des atomes. C'est précisément dans la justification théorique des spectres de raies atomiques que la mécanique quantique trouva sa première consécration expérimentale, par la précision des résultats qu'elle permettait d'obtenir.

1.1 Photons et ondes électromagnétiques

L'aspect expérimental a joué un rôle majeur dans la genèse de la mécanique quantique³, pour une raison au demeurant assez triviale : l'observation de phénomènes ayant lieu à l'échelle microscopique requiert un arsenal expérimental complexe capable de remplacer l'œil humain.

1. ... qui inclut fondamentalement l'idée de localisation.

2. Bien que la théorie quantique ait bientôt un siècle d'existence. cf. Bibliographie.

3. ... et continue d'en jouer un dans sa phase de validation — cf. le prix *Nobel* attribué en 1997 au physicien français Claude Cohen-Tannoudji.

Chapitre 1. Dualité onde-corpuscule

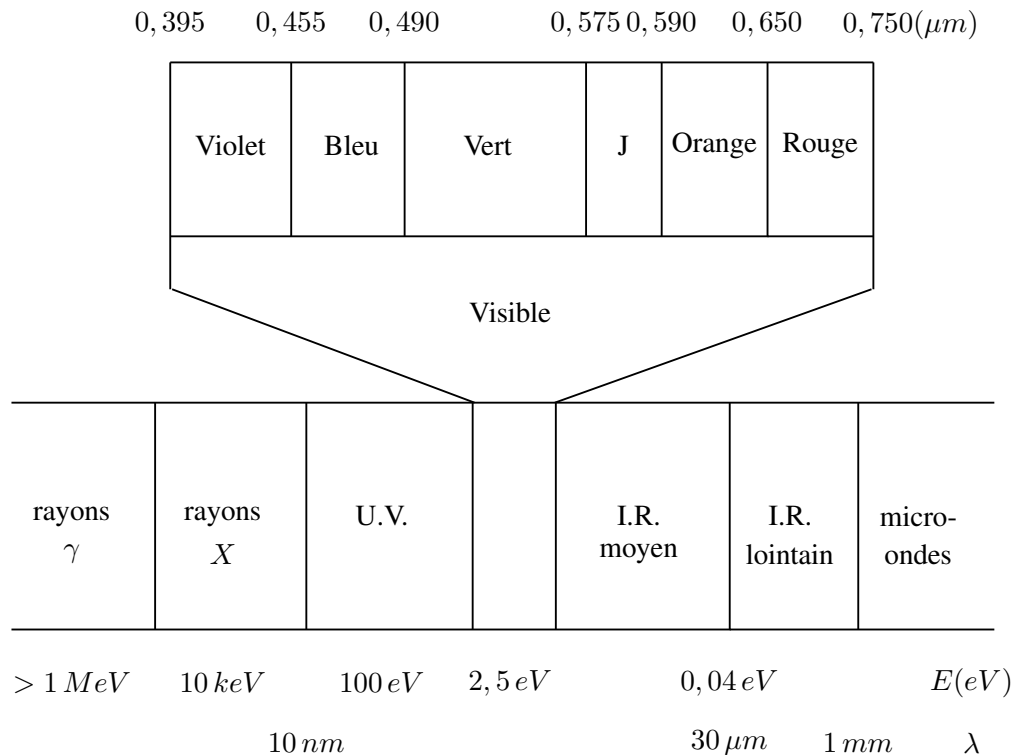


FIGURE 1.1 – Spectre du rayonnement électromagnétique.

Pour illustrer cette genèse, en même temps qu'introduire les principaux concepts relatifs à la quantification de l'énergie et à la dualité onde-corpuscule, nous détaillerons trois expériences majeures : *le rayonnement du corps noir* tout d'abord, qui permet d'introduire la notion d'échange *quantifié* d'énergie entre systèmes physiques ; *l'effet photoélectrique* ensuite, sur lequel reposa l'interprétation corpusculaire du rayonnement électromagnétique en terme de *photons* ; l'effet Compton enfin, qui permet de réaliser une première unification⁴ des approches ondulatoires et corpusculaires du rayonnement électromagnétique.

1.1.1 Le rayonnement du corps noir

Tout corps porté à une température absolue T non nulle rayonne de l'énergie électromagnétique, selon une répartition spectrale continue : toutes les fréquences sont présentes, du rayonnement radiofréquence aux rayons γ en passant par le rayonnement visible, l'infrarouge,... Ce rayonnement porte le nom⁵ de « rayonnement thermique ».

Loi de Wien

La courbe donnant la densité spectrale d'énergie rayonnée présente un maximum pour une longueur d'onde λ_m qui diminue lorsque la température augmente : c'est la loi du dé-

4. Il faut attendre les travaux de Dirac sur l'électrodynamique quantique pour qu'une théorie quantique du champ électromagnétique apparaisse, et traite véritablement le champ électromagnétique comme un objet quantique.

5. Par opposition, notamment, au rayonnement induit ou stimulé mis en jeu dans les lasers, qui ne dépend pas directement de la température. Ici, il s'agit de rayonnement de type « spontané ». cf. cours d'électromagnétisme (chapitre : sources lumineuses) à ce sujet.

1.1. Photons et ondes électromagnétiques

placement de Planck⁶, qu'illustre la figure 1.3. Ainsi, un morceau de fer chauffé à 1400°K rayonne essentiellement dans le rouge, une étoile comme le soleil (dont la température de surface avoisine 4000°K) principalement dans le jaune, une antenne à température ambiante dans le domaine submillimétrique (à l'extrémité du spectre des micro-ondes⁷) et dans l'infrarouge. Le corps humain lui-même rayonne, faiblement toutefois, dans la même gamme de longueur d'ondes : c'est une forme de déperdition d'énergie, mais aussi un phénomène qu'exploitent directement les caméras infrarouge. Enfin, l'univers en expansion, qui ne cesse de se refroidir, émet un rayonnement thermique isotrope, depuis quelques milliards d'années autour de 3°K, qui nous parvient sous la forme d'ondes millimétriques.

Modèle du corps noir

Le rayonnement thermique peut généralement être ramené au rayonnement d'un corps universel et idéal, appelé **corps noir**, qui ne dépend que de la température T ⁸. Un corps noir émet un rayonnement thermique dont le spectre dépend de la température du corps selon la loi de Planck (équation 1.2).

Par définition, un corps noir **absorbe** tout rayonnement incident quelque soit sa fréquence ; son coefficient d'absorption est donc égal à l'unité. Par exemple, une surface recouverte de noir de fumée réalise approximativement un corps noir. Une meilleure réalisation consiste en une enceinte dont les parois intérieures sont parfaitement absorbantes, et les parois extérieures parfaitement réfléchissantes⁹, afin que seul l'intérieur de la cavité interagisse avec le rayonnement. Tout rayonnement qui est émis dans l'enceinte subit quelques réflexions au cours desquelles il est presque intégralement réabsorbé, comme l'illustre la figure 1.2. Un petit orifice percé dans la cavité permet d'analyser le spectre du rayonnement électromagnétique se trouvant à l'intérieur de la cavité.

Il est important de noter que le corps noir peut absorber ou émettre du rayonnement, mais en aucun cas le réfléchir : le rayonnement sortant de la cavité n'est donc pas issu d'une simple réflexion, sur les parois internes, d'un rayonnement extérieur ayant pénétré à l'intérieur du corps noir. C'est en ce sens qu'il est important que les parois soit parfaitement absorbantes.

Processus d'équilibre rayonnement-matière

Le rayonnement électromagnétique se trouvant dans la cavité d'une part, les atomes constituant les parois d'autre part, sont donc en **interaction** : cette interaction prend la forme d'échanges d'énergie entre le rayonnement — énergie électromagnétique — et les atomes constituant les parois de la cavité — énergie mécanique. Ces derniers sont modélisés, ici, sous la forme d'oscillateurs (harmoniques) mécaniques en mouvement sous l'effet de l'agitation thermique (cf. chapitre 5), pouvant émettre ou absorber du rayonnement électromagnétique. De l'énergie électromagnétique est donc convertie en énergie mécanique, et *vice-versa*.

Si l'enceinte est fermée, ou bien si l'ouverture est de taille négligeable, le rayonnement émis est assez vite réabsorbé. Au bout d'un certain temps, l'énergie rayonnée est égale à l'énergie absorbée. L'enceinte est alors en équilibre thermodynamique à la température T , et

6. Ou de Wien, c'est selon...

7. Cet exemple est choisi à dessein. Le rayonnement thermique de l'antenne est en effet considéré par les radioélectriciens comme un rayonnement parasite — bruit d'émission, aléatoire et non porteur d'information — venant se superposer au rayonnement utile.

8. i.e. qui ne dépend pas de son état de surface entre autres choses.

9. Auquel cas, bien entendu, seul l'intérieur de l'enceinte constitue un corps noir.

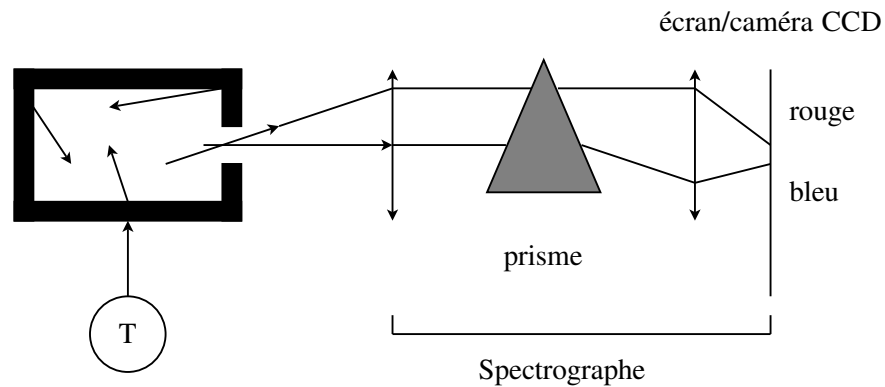


FIGURE 1.2 – Réalisation expérimentale d’un corps noir ; le spectrographe est constitué d’un prisme et de deux lentilles de focalisation.

l’énergie totale de l’enceinte est partagée entre énergie *mécanique* et énergie *électromagnétique*¹⁰.

De la constante de Planck à la naissance de la mécanique quantique

En 1900, Planck s’attela (comme tant d’autres sans doute...) à la démonstration de la loi d’émission du corps noir. Sa modélisation initiale reposait uniquement sur les lois de l’électromagnétisme et de la mécanique classique : dans ce modèle, l’énergie mise en jeu dans l’échange entre oscillateurs mécaniques et champ électromagnétique peut prendre *a priori* n’importe quelle valeur : ni l’énergie du champ électromagnétique¹¹, ni l’énergie mécanique des oscillateurs ne sont quantifiées. Or, cette approche **classique** le conduisit à l’obtention de résultats qui furent, dans le domaine des hautes fréquences, en désaccord total avec l’expérience. Ce désaccord, qui fut appelé « catastrophe¹² ultraviolette », appela une approche théorique radicalement nouvelle.

Il eut alors l’intuition de postuler (de manière assez arbitraire il est vrai) qu’un oscillateur de fréquence naturelle ν cède ou reçoit de l’énergie, non pas en « quantité quelconque » comme c’est le cas en mécanique classique, mais par **paquets élémentaires** dont l’énergie ne dépend que de la fréquence naturelle ν , via la relation

$$\boxed{E = h\nu} \tag{1.1}$$

où h , qui vaut $6,6210^{-34} J.s$, porte (assez logiquement) le nom de **constante de Planck**.

Remarque 1.1 Notez que la dimension de cette constante est du type :

$$(temps) \times (énergie) = (longueur) \times (quantité\ de\ mouvement) = (moment\ cinétique)$$

Planck appela **quanta** ces paquets élémentaires d’énergie, paquets qui constituent, dans son modèle du corps noir, la plus petite unité d’échange d’énergie entre les oscillateurs méca-

10. Ce processus est analogue à l’équilibre thermodynamique entre deux phases, par exemple à la transition de phase *liquide-vapeur*.

11. A savoir : $\frac{\epsilon_0 E^2}{2} + \frac{\mu_0 B^2}{2}$.

12. Notamment, la densité spectrale d’énergie rayonnée diverge aux petites longueurs d’ondes, ce qui est physiquement irréaliste.

1.1. Photons et ondes électromagnétiques

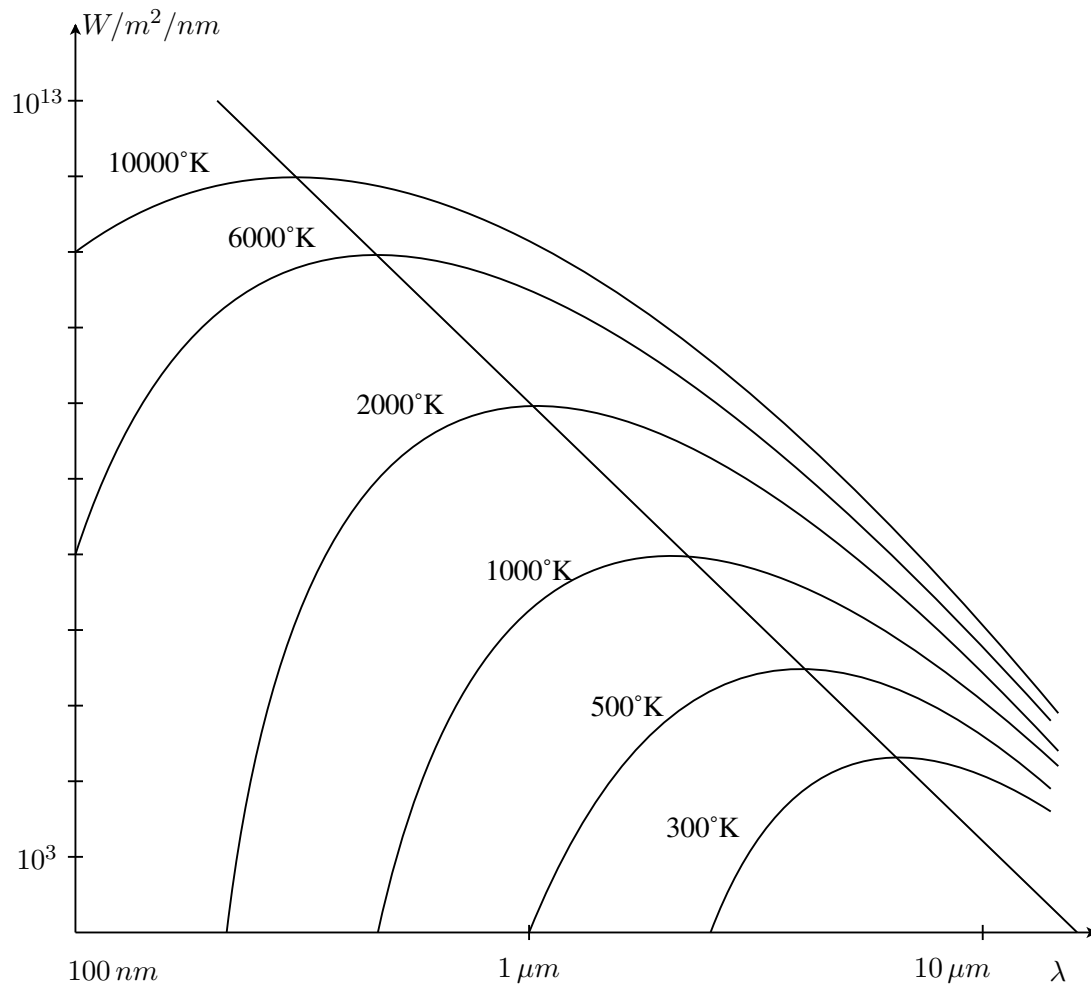


FIGURE 1.3 – Rayonnement du corps noir à différentes températures : le maximum de la courbe se déplace vers les fréquences élevées lorsque la température augmente ; la courbe indique l'émittance spectrique, qui représente la puissance (en W) rayonnée dans tout l'espace, par unité de surface de la source (m^2), et par unité de longueur d'onde (nm).

niques constituant les parois et les « oscillateurs » électromagnétiques constituant le rayonnement. Ce faisant, il signait également la naissance de la **théorie des quanta**, que l'on appellera plus tard *mécanique quantique*...

En tenant compte de la quantification des échanges d'énergie entre le rayonnement électromagnétique et les parois de la cavité, Planck obtint une loi de rayonnement du corps noir en parfait accord avec l'expérience, et dont nous donnons l'expression ci-après :

$$I(\lambda, T) = \left(\frac{8\pi hc}{\lambda^5} \right) \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} \quad (1.2)$$

où I représente l'émittance spectrique, k la constante de Boltzmann¹³ et c la vitesse de la lumière.

Dans la théorie de Planck, la quantification des échanges d'énergie n'était en réalité qu'un artifice de calcul. C'est Einstein qui, dans ses travaux sur l'effet photoélectrique en 1905, postula que la lumière est constituée de petits grains d'énergie ou **quanta** de lumière — ultérieurement baptisés **photons** —, qui sont animés d'une vitesse c — vitesse de la lumière — ayant le caractère de constante fondamentale. Les différentes radiations se distinguent ainsi par l'énergie de leurs photons, puisqu'un photon d'une radiation de fréquence ν transporte une énergie $E = h\nu$.

1.1.2 L'effet photoélectrique

Les premières observations de l'effet photoélectrique ont été faites par Becquerel en 1839 puis par Hertz en 1887, mais il faut attendre 1905 pour qu'Einstein propose une théorie détaillée du phénomène. Le terme de photon n'apparaît, lui, qu'en 1923.

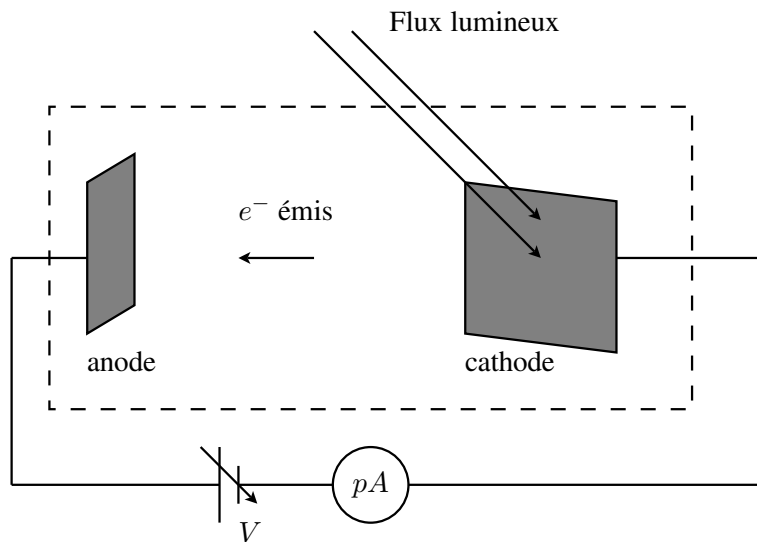


FIGURE 1.4 – Mise en œuvre expérimentale de l'effet photoélectrique.

L'expérience — fig. 1.4 — montre que lorsque l'on éclaire un métal avec de la lumière visible ou des rayons U.V., des électrons sont émis de la surface du métal. Les faits suivants furent observés :

¹³. A l'instar des molécules d'un gaz parfait, les oscillateurs mécaniques obéissent à une statistique ; dans ce cas il s'agit de la statistique de Bose-Einstein.

1.1. Photons et ondes électromagnétiques

1. lorsque des plaques en métal poli sont irradiées, elles peuvent émettre des électrons ;
2. l'émission d'électrons dépend de la fréquence la lumière incidente ; il existe un seuil de fréquence ν_s au-dessous duquel le phénomène ne se produit pas et qui varie d'un métal à l'autre ; seule une fréquence supérieure à la fréquence seuil produira le courant photoélectrique ;
3. l'intensité du courant, s'il existe, est proportionnelle à l'intensité de la source lumineuse ;
4. l'énergie des électrons émis est indépendante de l'intensité lumineuse incidente, mais varie linéairement avec la fréquence des radiations.

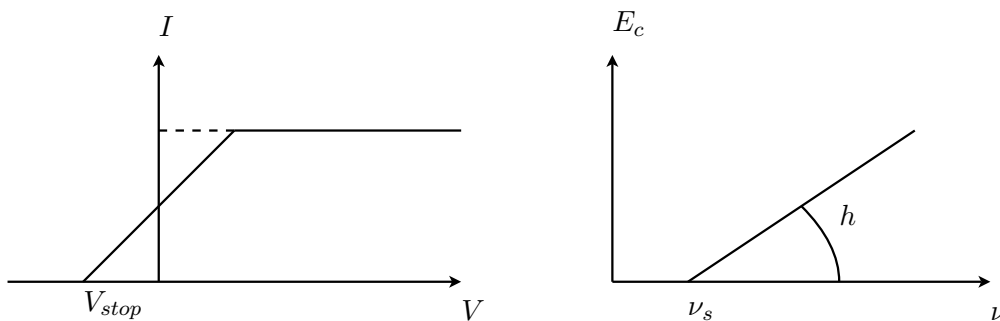


FIGURE 1.5 – Résultats expérimentaux relatifs à l'effet photoélectrique : courant électronique (1), énergie cinétique des électrons émis (2).

Si la théorie classique de l'électromagnétisme a pu expliquer l'existence de ce phénomène — présence d'électrons dans le métal pouvant être accélérés par l'absorption de rayonnement —, cette théorie ne justifie pas l'influence de la fréquence sur l'énergie cinétique des électrons émis. Selon l'explication d'Einstein, l'énergie d'un faisceau lumineux monochromatique arrive par paquets d'amplitude $h\nu$. L'énergie $h\nu$ est transmise à l'électron qui acquiert ainsi l'énergie $h\nu$ lorsqu'il est encore dans le métal. Si on suppose maintenant que l'électron doit avoir une énergie minimale W_s pour s'échapper du métal, il sera émis avec une énergie cinétique :

$$E_c = h\nu - W_s \quad (1.3)$$

W_s est une caractéristique du matériau et est appelée **travail de sortie** du métal. C'est l'énergie lumineuse minimale à fournir pour extraire un électron du métal, et elle est liée à la fréquence seuil ν_s :

$$W_s = h\nu_s \quad (1.4)$$

Ainsi l'effet photoélectrique ne peut se produire, pour un métal donné, que si la fréquence de la radiation incidente est supérieure à cette fréquence seuil ν_s .

Remarque 1.2 *L'effet photoélectrique est un phénomène de surface qui ne concerne qu'une épaisseur de métal de l'ordre du nanomètre. Le travail d'extraction du métal dépend ainsi de l'état de surface du métal et de sa température.*

Remarque 1.3 *Les applications de l'effet photoélectrique sont nombreuses : cellules photoélectriques, photomultiplicateurs, convertisseurs d'images ...*

1.1.3 L'effet Compton

L'effet Compton complète la description corpusculaire des ondes électromagnétiques en montrant que le photon possède, en plus de son énergie $h\nu$, une quantité de mouvement $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ où \mathbf{k} est le vecteur d'onde associé à l'onde électromagnétique (cf. Annexe : *Notions de relativité restreinte*). Ce phénomène se caractérise par la diffusion de la lumière par des électrons.

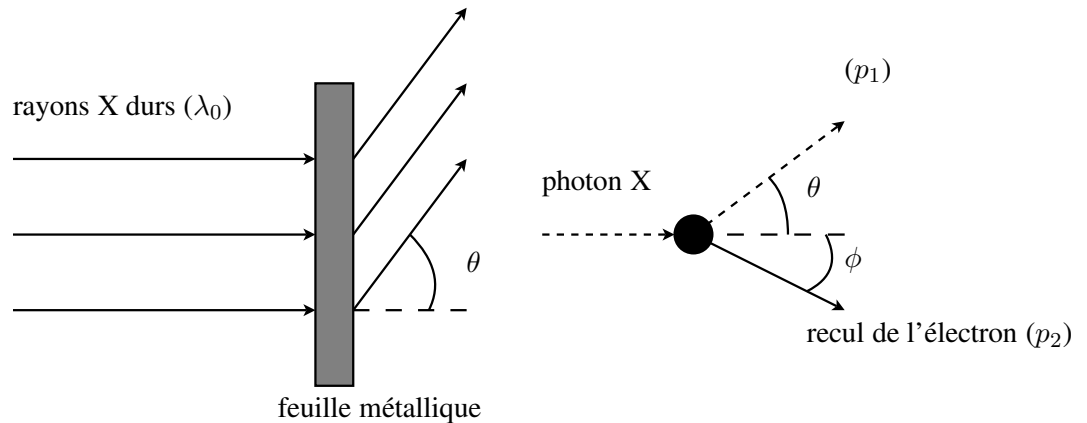


FIGURE 1.6 – Expérience de diffusion Compton : un photon incident est diffusé par un électron atomique appartenant à la feuille métallique.

Expérience

L'expérience de Compton — fig. 1.6 —, effectuée pour la première fois en 1923, consiste à envoyer sur une mince feuille métallique un rayonnement de longueur d'onde λ_0 — dans la région des rayons X « durs » — puis à observer, suivant un angle θ par rapport à la direction incidente, le spectre du rayonnement transmis. L'étude montre que le flux de photons incidents est diffusé **élastiquement** par les électrons atomiques de la feuille : le photon incident cède une fraction de son énergie à l'électron atomique, et voit ainsi sa longueur d'onde augmenter après le choc. Le problème, c'est que l'électrodynamique classique — i.e. les équations de Maxwell — prédit une longueur d'onde transmise égale à la longueur d'onde incidente ¹⁴. Or, on observe bien que les rayons transmis semblent être formés de deux composantes différentes, l'une ayant la longueur d'onde λ_0 du rayonnement émis, l'autre une longueur d'onde λ_1 légèrement plus élevée, et dépendant de l'angle de diffusion θ — fig. 1.7. En outre, on observe que la longueur d'onde du rayonnement diffusé est indépendante de la nature de la feuille.

La diffusion élastique photon-électron

Dans la justification quantique de l'effet Compton, on considère que le faisceau de rayons X est constitué de photons d'énergie

$$E_0 = h\nu_0, \tag{1.5}$$

¹⁴. Nous pouvons faire le rapprochement avec une expérience de diffraction de la lumière, au cours de laquelle la longueur d'onde est inchangée

1.1. Photons et ondes électromagnétiques

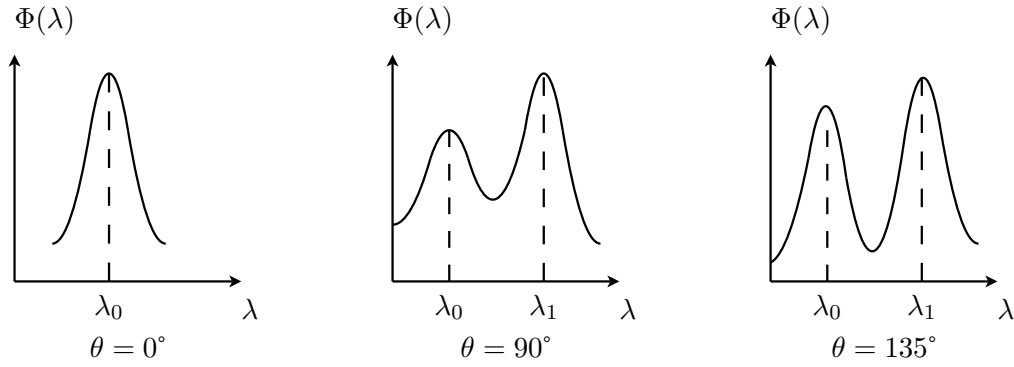


FIGURE 1.7 – Spectre du flux diffusé en fonction de l'angle d'observation.

avec $\nu_0 = c/\lambda_0$. D'après la théorie relativiste, une particule de masse au repos m_0 animée d'une vitesse v possède une énergie

$$E = \gamma m_0 c^2 = E_c + E_{masse} \quad (1.6)$$

où $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$ et $\beta = v/c$ sont respectivement le **facteur relativiste** et la **vitesse réduite**.

Les photons se déplacent à la vitesse de la lumière c , ce qui implique $\beta \rightarrow 1$ et $\gamma \rightarrow \infty$, mais possèdent pour autant une énergie E finie. Ceci n'est possible que si leur masse au repos m_0 est nulle : leur énergie est donc purement cinétique. D'autre part, on peut leur attribuer une quantité de mouvement \mathbf{p} , la relation liant l'énergie à la quantité de mouvement s'écrivant

$$E^2 = (\mathbf{p}c)^2 + (m_0 c^2)^2. \quad (1.7)$$

Pour les photons, m_0 est nul et donc

$$E = pc, \quad p = \frac{h\nu}{c}.$$

Pour étudier l'effet Compton, nous appliquons les lois de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique, respectées lors des chocs élastiques, à un photon d'énergie $E_0 = p_0 c = h\nu_0$ et un électron de masse m_e initialement au repos. Notons :

- p_1 la quantité de mouvement du photon diffusé ; $E_1 = p_1 c$ son énergie ;
- θ l'angle de diffusion du photon ; φ l'angle de diffusion de l'électron ;
- p_2 la quantité de mouvement de l'électron après le choc ; $E_2 = \sqrt{(m_e c^2)^2 + (p_2 c)^2}$ son énergie.

Le problème est relativiste puisque le choc fait intervenir un photon, qui est une particule « parfaitement » relativiste. La conservation de l'énergie se traduit par

$$p_0 c + m_e c^2 = p_1 c + \sqrt{(m_e c^2)^2 + (p_2 c)^2}. \quad (1.8)$$

La conservation de la quantité de mouvement s'écrit

$$\mathbf{p}_0 = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2. \quad (1.9)$$

On cherche à obtenir la différence de longueur d'onde entre le faisceau incident et le faisceau diffusé sous l'angle θ . De (1.9), on tire

$$(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1)^2 = \mathbf{p}_2^2 \quad (1.10)$$

soit encore

$$p_0^2 - 2p_0p_1 \cos \theta + p_1^2 = p_2^2. \quad (1.11)$$

De (1.8), on déduit

$$(m_e c^2 + (p_0 - p_1) c)^2 = (m_e c^2)^2 + (p_2 c)^2 \quad (1.12)$$

soit encore, après quelques manipulations algébriques,

$$p_0^2 + p_1^2 - 2p_0p_1 + 2(p_0 - p_1) m_e c = p_2^2. \quad (1.13)$$

En soustrayant (1.13) de (1.11), on obtient aisément

$$(p_0 - p_1) m_e c = p_0 p_1 (1 - \cos \theta). \quad (1.14)$$

En remplaçant les quantités de mouvement p_0 et p_1 par leur expression en fonction de λ , il vient

$$m_e c \left(\frac{h}{\lambda_0} - \frac{h}{\lambda_1} \right) = \frac{h^2 (1 - \cos \theta)}{\lambda_0 \lambda_1} \quad (1.15)$$

soit finalement

$$\Delta \lambda = \lambda_1 - \lambda_0 = \frac{h (1 - \cos \theta)}{m_e c}. \quad (1.16)$$

La constante $h/m_e c$ possède la dimension d'une longueur. On la note λ_c et on l'appelle « longueur d'onde Compton ». Sa valeur numérique est : $\lambda_c \approx 0,02426 \text{ \AA}$. L'effet Compton n'étant bien entendu observable que si la différence $\lambda_1 - \lambda_0$ est mesurable, la longueur d'onde incidente doit donc être de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de Compton — ce qui correspond aux rayons X durs.

1.2 Généralisation de la dualité onde-corpuscule

1.2.1 Onde associée à une particule

En 1924, Louis De Broglie généralise aux particules matérielles la dualité onde-corpuscule attribuée aux photons. Il postule que toute particule de quantité de mouvement \mathbf{p} peut se comporter comme une onde de longueur d'onde

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.17)$$

où λ est appelée longueur d'onde de De Broglie. L'onde associée à la particule est ainsi caractérisée par sa pulsation ω — avec $E = h\omega$ — et son vecteur d'onde \mathbf{k} — avec $\mathbf{p} = h\mathbf{k}$. La confirmation expérimentale du caractère ondulatoire des particules fut effectuée en 1927 à l'aide d'expériences de diffraction d'électrons, par Davisson et Germer d'une part, par Thomson d'autre part — pour ne retenir que les plus célèbres d'entre eux.

1.2.2 Diffraction des électrons

Davisson et Germer ont observé le phénomène de diffraction des électrons lors d'une expérience effectuée en réflexion — cf. fig. 1.8. Un faisceau d'électrons de faible énergie, *i.e.* inférieure à 100 eV , produit par un canon à électron, tombe sur un échantillon monocristallin : un détecteur ou une plaque sensible (en sulfure de zinc par exemple) permettent alors de compter le nombre d'électrons réfléchis en fonction de θ . On observe alors que le faisceau

1.2. Généralisation de la dualité onde-corpuscule

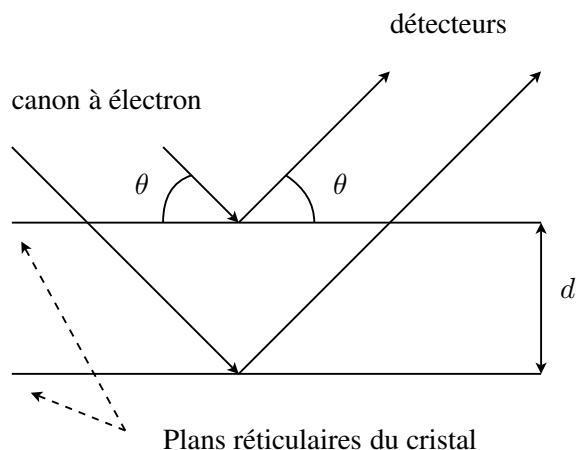


FIGURE 1.8 – Observation en réflexion de la diffraction des électrons sur les plans réticulaires d'un cristal.

réfléchi présente une suite de minima et de maxima, à l'image de ce qui se passe pour des rayons X. Les valeurs des angles mesurés qui correspondent à des maxima obéissent à la relation de Bragg,

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad n \in \mathbb{N}. \quad (1.18)$$

où λ est la longueur d'onde associée aux électrons.

Pour des électrons d'énergie 100 eV , la longueur d'onde vaut approximativement 1\AA . En considérant que la distance entre deux plans cristallins est de l'ordre de 10\AA , on doit donc être en mesure d'observer une trentaine de maxima.

DÉMONSTRATION : Pour déterminer la longueur d'onde associée à des électrons d'énergie cinétique $E_c = 100 \text{ eV}$, il faut déterminer tout d'abord leur quantité de mouvement :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

soit

$$p = \sqrt{2mE}$$

La relation de Louis De Broglie indique que la longueur d'onde des électrons vaut alors :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

Pour des électrons de 100 eV d'énergie cinétique, on trouve $\lambda \sim 1.12$.

L'expérience de Thomson est légèrement différente : le phénomène de diffraction est observé par transmission d'un faisceau d'électrons à travers un film monocristallin — cf. fig. 1.9. La figure de diffraction obtenue est constituée de cercles concentriques, identique à celle observée l'aide de rayons X. Ces deux expériences confirmèrent de manière extraordinaire la théorie de De Broglie sur le caractère ondulatoire des particules.

Remarque 1.4 Notez qu'au-delà de ces expériences historiques, l'utilisation d'un faisceau d'électrons constitue, avec les rayons X, un important moyen d'investigation en cristallographie. La microscopie électronique permet d'ailleurs d'obtenir des résolutions allant jusqu'à l'Angström — $1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$, ordre de grandeur du rayon atomique — selon l'énergie du faisceau incident.

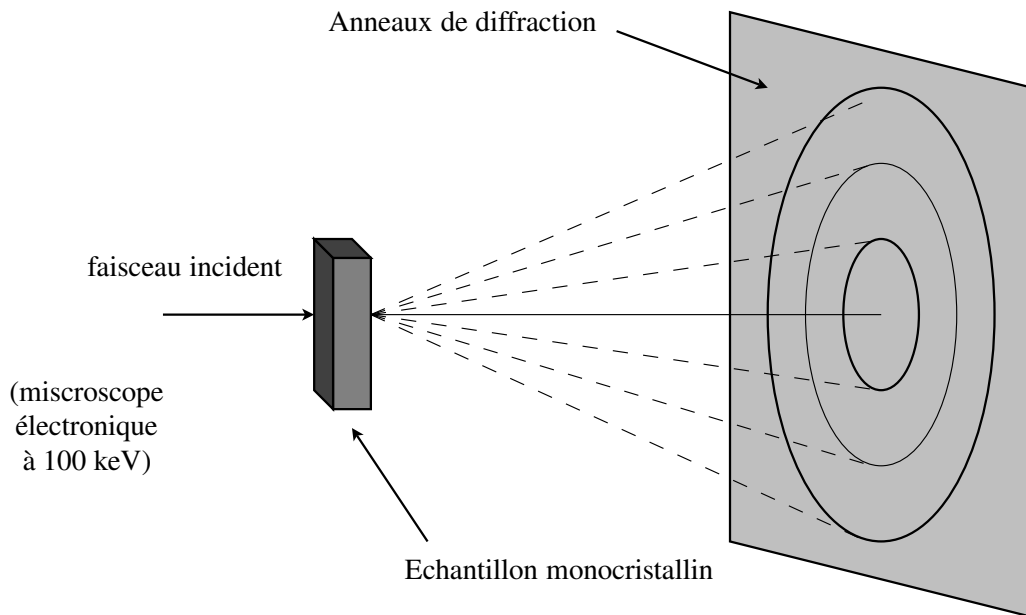


FIGURE 1.9 – Expérience de Thomson : observation en transmission de la diffraction des électrons.

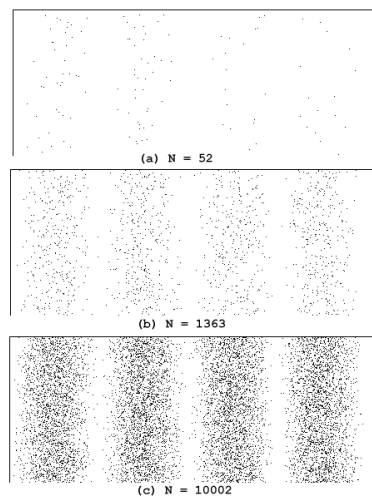


FIGURE 1.10 – Simulation numérique de la figure de diffraction correspondant, selon la durée d'exposition, à 52, 1363 et 10002 impacts d'électrons sur la plaque sensible.

1.2.3 Électrons et fentes d'Young

Plusieurs expériences d'interférences du type « fentes d'Young » utilisant un faisceau d'électrons monoénergétiques ont été réalisées depuis les années 50. La figure observée sur l'écran est alors constituée de franges d'interférences, résultat qui confirme que sous certaines conditions, les électrons se comportent bien comme des ondes.

Si on regarde ce qui se passe lorsque l'intensité du faisceau est diminuée de façon à pouvoir compter les électrons qui arrivent sur l'écran, on observe que :

- chaque électron arrive en un point bien déterminé de l'écran : c'est donc bien une particule qui arrive sur l'écran.
- si l'on attend suffisamment longtemps, on retrouve la figure d'interférences que l'on observe avec un faisceau de grande intensité.
- les électrons arrivent sur l'écran distribués selon une loi de probabilité¹⁵ qui correspond *grosso modo* à la figure 1.10.

Le résultat de telles expériences montre que l'électron n'est « ni totalement une onde, ni totalement un corpuscule », mais qu'il peut adopter, du point de vue du physicien à tout le moins, l'un ou l'autre de ces deux comportements. C'est ce qui caractérise un objet quantique, et correspond au **principe de complémentarité** formulé en 1928 par Bohr.

La figure 1.11 montre une simulation numérique à 2 dimensions¹⁶ d'une telle expérience, dans laquelle l'électron incident est modélisé par une fonction d'onde gaussienne. On notera qu'il existe bien des franges d'interférence dues aux ondes diffusées vers l'avant, mais aussi vers l'arrière. L'électron possède donc aussi une probabilité non-nulle de rebrousser chemin...

1.3 L'essentiel...

- L'interprétation d'Einstein confère une nature « corpusculaire » à la lumière. Le photon est une particule relativiste d'énergie $E = h\nu$, de vitesse c — donc de masse au repos nulle — et de quantité de mouvement $p = \frac{E}{c}$ dirigée selon \mathbf{k} , vecteur d'onde de l'onde électromagnétique associée. L'échange d'énergie électromagnétique entre deux systèmes se fait par paquets — ou *quanta* — d'énergie $h\nu$.
- L'interprétation de De Broglie attribue à **toute particule** de quantité de mouvement \mathbf{p} un comportement **ondulatoire**, de longueur d'onde $\lambda = \frac{h}{p}$ où λ est appelée « longueur d'onde de De Broglie ». En particulier, les électrons peuvent subir, comme les photons, des phénomènes de diffraction et d'interférence. La relation de De Broglie peut également se retenir ainsi : $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, où $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$.

15. Nous précisons au chapitre 4 le comportement et la signification physique de cette loi de probabilité (cf. fonction d'onde)

16. Simulation 2D réalisée sous Mathematica par résolution directe de l'équation de Schrödinger, en utilisant un algorithme de résolution d'équations aux dérivées partielles.

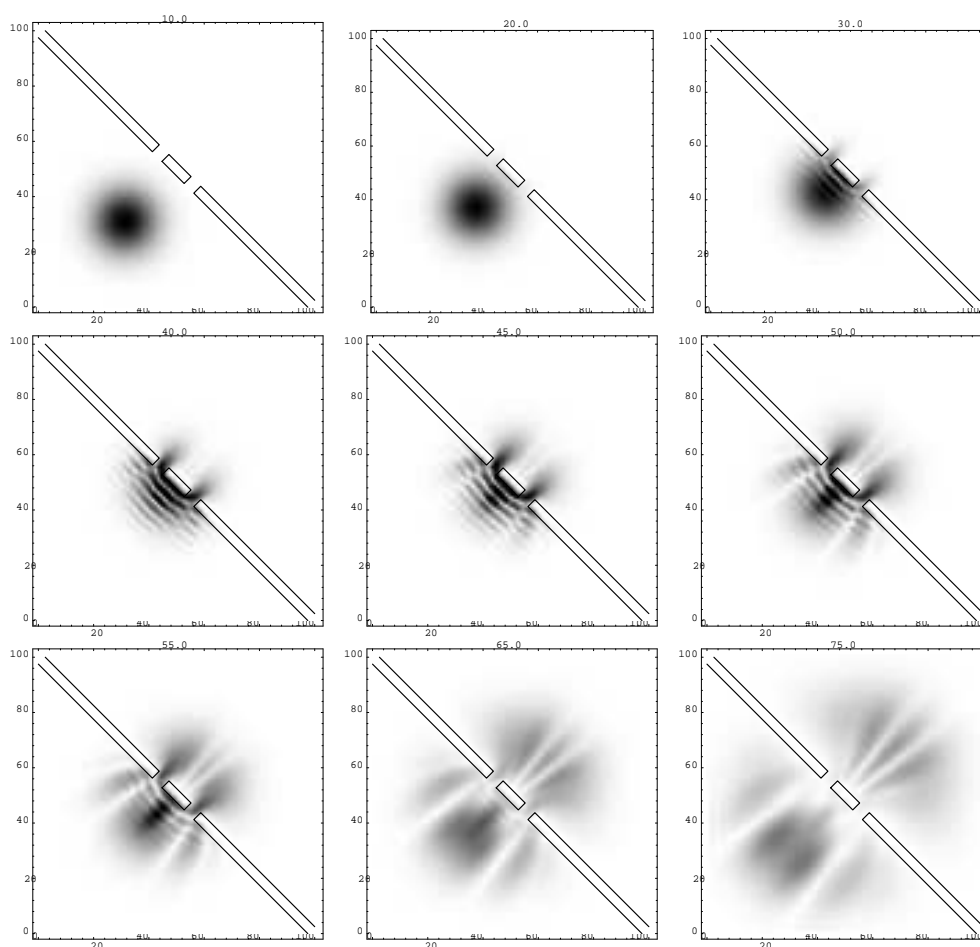


FIGURE 1.11 – Simulation numérique à 2 dimensions d’une expérience d’interférences du type « fentes d’Young ». L’électron est modélisé, initialement, par une fonction d’onde gaussienne, dont l’évolution est calculée à l’aide de l’équation de Schrödinger — cf. chapitre 3.

Chapitre 2

L'atome

Les éléments chimiques absorbent et émettent des radiations électromagnétiques à certaines fréquences bien définies, qui s'étendent des radiofréquences, pour les molécules, aux rayons γ , pour les noyaux. Ainsi, à chaque élément — atome, molécule ou noyau — correspond un spectre électromagnétique unique.

On interprète ces spectres en termes de **transitions radiatives** entre niveaux d'énergie. L'étude des spectres montre qu'à chaque système composé on peut associer un ensemble de niveaux d'énergie caractéristiques du système, qu'il s'agisse de systèmes microscopiques tels que noyaux, atomes ou molécules, mais aussi de systèmes macroscopiques, qu'ils soient en phase solide, liquide ou gazeuse. Par la suite, et parce que la quantification de l'énergie est généralement négligeable dans les systèmes macroscopiques, notre propos portera essentiellement sur l'étude des systèmes microscopiques.

2.1 Quantification de l'énergie atomique

Dans l'étude des spectres atomiques, on remarqua très tôt des propriétés frappantes. Par exemple, le principe de combinaison de Ritz selon lequel le nombre d'onde $k = 2\pi/\lambda$ de nombreuses raies spectrales d'un élément est égal à des différences ou des sommes de nombres d'onde d'autres paires de raies.

Aujourd'hui, on interprète une raie spectrale comme étant associée à une transition entre deux niveaux d'énergie de l'atome, et la série de termes spectraux — exprimée en nombres d'ondes — comme une manifestation de l'ensemble des niveaux d'énergie caractéristiques de l'atome en question. Cette idée fut formulée pour la première fois par Bohr en 1913 dans son article sur l'atome d'hydrogène.

Le principe de combinaison de Ritz provient de l'existence dans l'atome d'états d'énergies discrets E_1, E_2, \dots . En fait, les raies spectrales peuvent être interprétées indifféremment en longueur d'onde λ , en nombre d'onde ($k = 2\pi/\lambda$), en fréquence ($\nu = c/\lambda$), ou en énergie ($E = h\nu$) puisque ces quantités sont reliées les unes aux autres *via* les constantes c et h .

L'émission ou l'absorption d'un photon résulte d'une transition entre deux états i et j de l'atome, dans laquelle l'énergie E du photon obéit à la loi de conservation de l'énergie à travers l'équation :

$$E_j - E_i = \Delta E = h\nu_{ij} \text{ si } E_j > E_i \quad (2.1)$$

où ν_{ij} est la fréquence caractéristique de la transition de l'état inférieur i à l'état supérieur j — cas de l'absorption —, la transition inverse — état j vers état i — correspondant elle à l'émission, qu'elle soit **spontanée** ou bien **stimulée** (on dit aussi **induite** dans ce cas). Le niveau le plus bas est le niveau fondamental.

Si l'électron possède une énergie totale suffisante, il y a ionisation. Pour des énergies supérieures à l'énergie d'ionisation, l'atome n'existe plus en tant qu'atome, mais on peut toujours considérer le système comme étant constitué de l'atome ionisé une fois et de l'électron. Il est évident que ce système peut prendre n'importe quelle énergie supérieure à l'énergie d'ionisation¹. L'ensemble des énergies possibles du système est donc constitué d'un ensemble discret de valeurs pour les énergies inférieures à l'énergie d'ionisation, et d'un ensemble continu de valeurs pour les énergies supérieures. En physique atomique, l'énergie d'ionisation est souvent prise pour origine des énergies. Les énergies des états liés ont donc des valeurs négatives.

Il faut noter que le choix des énergies est purement conventionnel et qu'il peut donc différer, pour plus de commodité, suivant les problèmes traités — par exemple, en physique nucléaire, c'est l'énergie de l'état fondamental qui est prise pour origine et les états excités possèdent une énergie positive.

Tout ce qui vient d'être présenté pour un atome se généralise naturellement aux noyaux et aux molécules.

2.2 L'expérience de Franck et Hertz

L'expérience de Franck et Hertz, illustrée à la figure 2.1, permet — pour la première fois en 1914 — la mise en évidence de la quantification de l'énergie atomique par diffusion inélastique d'électrons par des atomes. Les électrons, produits par la cathode C chauffée à blanc, sont accélérés par la grille G portée à un potentiel V_1 positif. Près de la grille se trouve une troisième électrode A, portée à un potentiel V_2 légèrement inférieur — d'environ $0,5V$ — à celui de la grille, qui permet de repousser les électrons de faible énergie cinétique qui sont parvenus jusqu'à la grille.

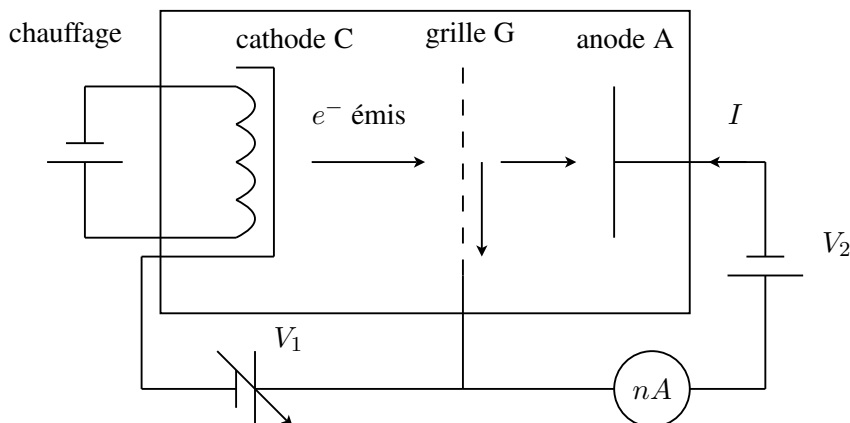


FIGURE 2.1 – Expérience de Franck& Hertz, construction expérimentale.

Le but de l'expérience est de mesurer le courant I qui arrive sur la plaque en fonction de la différence de potentiel V_1 . Lors de leur mouvement, les électrons interagissent avec les atomes de mercure présents dans l'enceinte. Pour les faibles valeurs de V_1 , i.e. tant que l'énergie cinétique des électrons demeure faible, la seule interaction possible est la diffusion élastique, qui ne modifie pas l'énergie cinétique des électrons. En revanche, à partir d'une

1. On se reportera utilement à l'étude d'une particule dans un puits de potentiel fini — cas de l'ionisation, où $E > 0$ — dans le chapitre 4.

2.2. L'expérience de Franck et Hertz

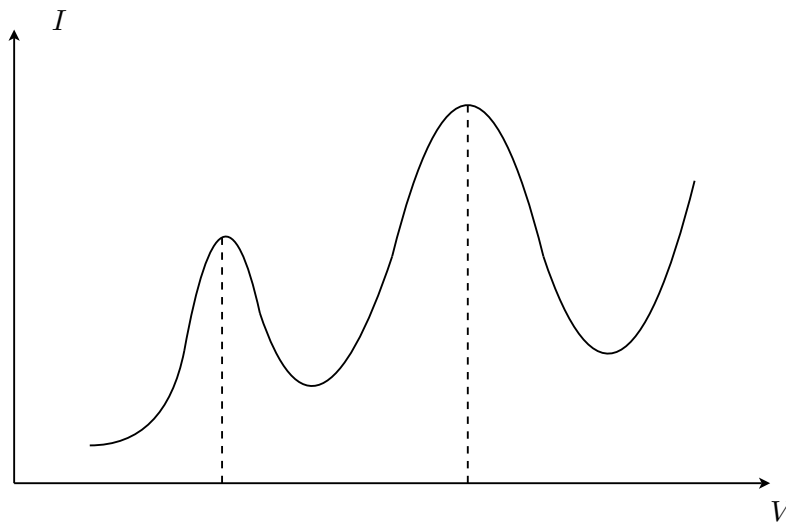


FIGURE 2.2 – Expérience de Franck & Hertz, courant d'anode en fonction du potentiel de grille.

certaine valeur V_R de la tension variable V_1 , l'énergie cinétique qV_R acquise par les électrons entre la cathode et la grille devient suffisante pour qu'une diffusion inélastique se produise. Lors de cette collision, l'atome cible — *i.e.* le mercure — est porté de son état fondamental à son premier état d'énergie excité situé à $4,9 \text{ eV}$ au-dessus de l'état fondamental, ainsi que le montre la figure 2.2. Ces $4,9 \text{ eV}$ sont précisément ceux cédés par l'électron, en accord avec la loi de conservation de l'énergie. Par conséquent,

- l'électron doit disposer d'au moins $4,9 \text{ eV}$ d'énergie cinétique pour pouvoir exciter l'atome de mercure, ce qui implique une valeur seuil de $4,9 \text{ V}$ pour V_R ;
- l'électron dispose, après le choc, d'une énergie cinétique réduite de $4,9 \text{ eV}$ par rapport à son énergie cinétique initiale.

Ainsi, lorsque V_1 est tout juste supérieur à V_R — les chocs ont alors lieu près de la grille —, l'électron ne parvient-il à la grille qu'avec une énergie négligeable, tout-à-fait insuffisante pour lui permettre d'atteindre l'anode A : dans ce cas, l'électron rejoint le générateur par le circuit de grille, et l'on observe une chute de courant dans l'ampère-mètre² du circuit V_2 .

Lorsque V_1 augmente au-delà de V_R , l'électron atteint la grille avec une énergie cinétique égale à $qV_1 - 4,9 \text{ eV}$ suffisante — dans la limite du seuil de $0,5 \text{ V}$ imposé par V_2 — pour lui permettre de rejoindre l'anode A : le courant se refferme par le générateur V_2 , et l'on observe une remontée du courant dans l'ampère-mètre. Enfin, le mécanisme se reproduit à chaque fois que V_1 atteint un multiple de V_R : l'électron possède alors une énergie suffisante pour exciter plusieurs atomes de mercure.

Ainsi, l'expérience de Franck et Hertz offre un moyen de mesure directe de E , et confirme de fait la quantification de l'énergie de liaison des électrons dans l'atome.

Remarque 2.1 *Le phénomène de fluorescence traduit le fait que l'atome excité retourne à l'état fondamental en émettant plusieurs photons visibles, mais d'énergie totale $4,9 \text{ eV}$. On observe généralement un rayonnement bleu-violet.*

2. Du point de vue de l'électronicien, cette caractéristique courant-tension est intéressante — et fut effectivement utilisée dans les lampes dites électroniques, triodes, pentodes, etc. —, car elle présente une pente négative, d'où son utilisation possible au cœur d'un oscillateur à relaxation. D'autres composants — plus récents — présentent une caractéristique semblable : le diac, le transistor unipolaire à jonction (UJT), les diodes tunnel et GUN.

Remarque 2.2 *La diffusion inélastique peut être observée pour d'autres systèmes, molécules, noyaux, etc. Ceux-ci apparaissent aussi comme des systèmes quantiques aux énergies de liaison quantifiées.*

2.3 L'atome hydrogéné

En 1913, les travaux du danois Niels Bohr permirent une avancée spectaculaire dans la connaissance de la structure électronique des atomes. Dans son modèle de l'atome d'hydrogène, Bohr considère que l'électron se déplace autour du noyau — le proton — suivant une orbite circulaire stable. Pour que l'électron reste sur une orbite stable, la force centrifuge — donnée en module par $\frac{mv^2}{r}$ — doit compenser la force coulombienne attractive, donnée en module par³ :

$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q^2}{r^2}, \text{ où } q = 1,6 \cdot 10^{-19} C$$

La force d'attraction gravitationnelle étant négligeable ici, l'équilibre des deux forces conduit à :

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{e^2}{r^2}$$

L'énergie totale E de l'électron est la somme de son énergie potentielle E_p — dont dérive F_e — et de son énergie cinétique E_c :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{r}$$

En combinant ces deux dernières équations :

$$E = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 r} = \frac{e^2}{2r}$$

Si cette relation relie bien l'énergie de l'électron au rayon de l'orbite, elle permet à l'électron de prendre toutes les énergies possibles, fait en désaccord total avec les observations expérimentales d'alors — et notamment le spectre de l'hydrogène. Pour expliquer ce spectre, Bohr postula⁴ la quantification du moment angulaire L du système :

$$L_n = mv_n r_n = n\hbar \text{ où } n \in N$$

De ce postulat découlaient naturellement des relations de quantification semblables sur les autres grandeurs physiques :

$$v_n = \frac{n\hbar}{r}$$

$$r_n = n^2 \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{mq^2} = n^2 \frac{\hbar^2}{me^2} = n^2 a_0$$

$$E_n = -\frac{mq^4}{2n^2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{2\hbar^2} = -\frac{1}{n^2} R_H hc \quad (2.2)$$

3. On utilise souvent, en physique atomique, la constante $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$ qui permet d'aboutir, pour la force électrique de Coulomb, à la notation condensée $F_e = (\frac{e}{r})^2$.

4. Il aura fallu à N.Bohr une sérieuse dose d'intuition pour avancer une hypothèse qui, aussi heuristique fût-elle, n'en demeura pas moins en complet accord avec le développement ultérieur de la mécanique quantique.

2.4. Théorie moderne de la structure atomique

$$\frac{1}{\lambda_H} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ où } (n, m) \in \mathbb{N}^2 \text{ et } m > n$$

a_0 est le rayon de l'atome de Bohr et R_H la constante de Rydberg, de valeur expérimentale $109677,581 \text{ cm}^{-1}$.

Ce modèle montrait bien que l'électron ne pouvait se trouver que sur certaines orbites permises, de rayon et d'énergie bien définis. En outre, il permit à Bohr de déterminer théoriquement la position des raies du spectre d'émission de l'hydrogène et de confirmer, en confrontant ces résultats aux spectres obtenus expérimentalement, la validité de son postulat. En particulier, le calcul de R_H conduisait à une valeur très proche de l'expérience :

$$R_H = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 109737 \text{ cm}^{-1}$$

Remarque 2.3 Pour un atome hydrogénoïde — i.e. de comportement proche de l'atome d'hydrogène — de numéro atomique Z , il existe une relation très semblable :

$$\frac{1}{\lambda_H} = Z^2 R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

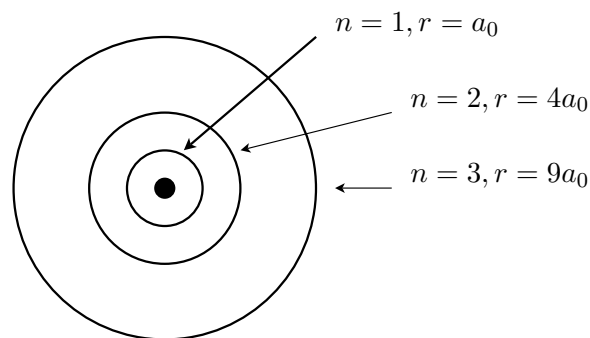


FIGURE 2.3 – Rayons classiques des orbites de l'atome d'hydrogène selon le modèle semi-classique de Bohr.

Toutefois la théorie de Bohr ne permettait pas d'expliquer certains phénomènes. Ainsi, l'effet Zeeman⁵, qui traduit la séparation des raies spectrales d'un atome en plusieurs composantes en présence d'un champ magnétique, fut justifié ultérieurement par l'utilisation du modèle de Sommerfeld, un modèle plus raffiné qui améliorerait le modèle de Bohr en suggérant l'existence d'orbites elliptiques. Malgré ce dernier modèle, certains détails des spectres d'atomes polyélectroniques ne trouvaient toujours pas d'explication à l'aide de ces théories, qui en général se sont avérées être davantage adaptées aux atomes monoélectroniques.

2.4 Théorie moderne de la structure atomique

2.4.1 Orbitales et nombres quantiques

En 1930 apparaît une nouvelle théorie de la structure atomique, fondée sur les propriétés ondulatoires de la matière : l'électron y est décrit comme une particule délocalisée, à laquelle

5. cf. chapitres 7 et 9.

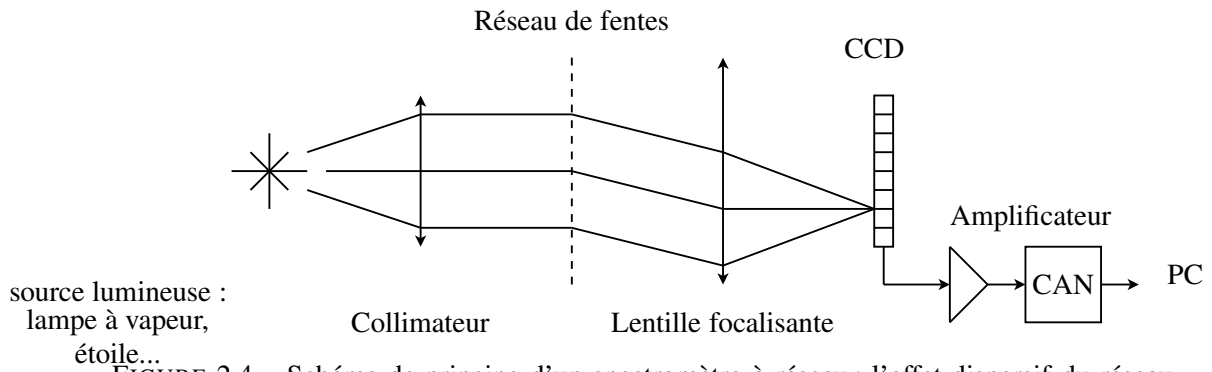


FIGURE 2.4 – Schéma de principe d'un spectromètre à réseau ; l'effet dispersif du réseau, fonction de la longueur d'onde, permet d'étudier un spectre atomique ; un dispositif à couplage de charge (CCD) constitué d'une rangée de photodiodes permet de récupérer l'information sous forme électrique et de la traiter numériquement, après conversion analogique-numérique, dans un ordinateur.

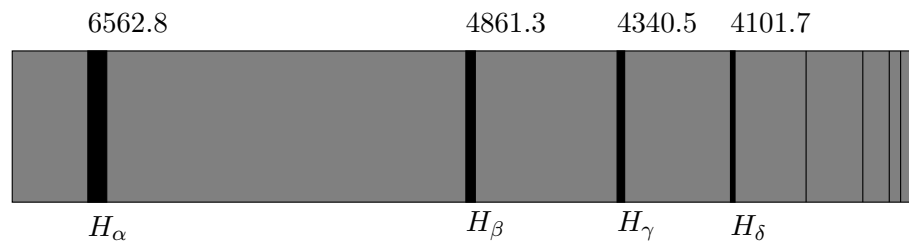


FIGURE 2.5 – Exemple de relevé du spectre d'émission — ici, les séries de Balmer — de l'atome d'hydrogène. Les positions des raies du spectre sont en nanomètres.

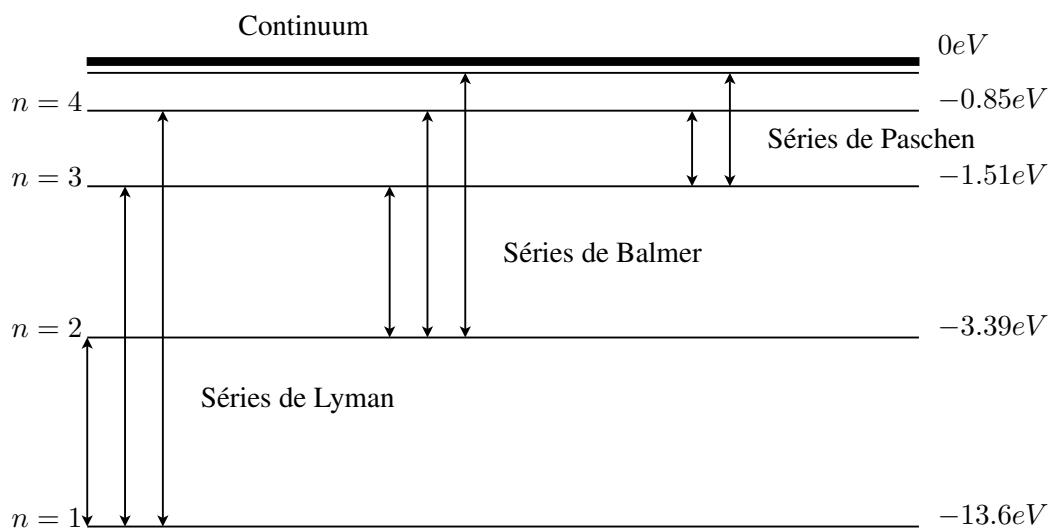


FIGURE 2.6 – Extrait du diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène. Les niveaux sont de plus en plus rapprochés lorsqu'on s'approche du *continuum*.

2.4. Théorie moderne de la structure atomique

on attribut, via sa fonction d'onde, une probabilité de présence en chaque point de l'espace. L'atome est entouré d'un « nuage de probabilité » électronique.

Par définition, une orbitale est le volume dans lequel la probabilité de trouver l'électron est de 95%. Elle est délimitée par une ligne de niveau de la densité de probabilité de présence.

Chaque orbitale est définie par deux nombres entiers, les nombres quantiques n et ℓ :

- Le nombre quantique principal n est lié au volume — croissant avec n — de l'orbitale ; il peut prendre toutes les valeurs entières de 1 à $+\infty$ et est lié à la quantification de l'énergie ;
- Le nombre quantique azimutal ℓ détermine la forme générale de l'orbitale ; il peut prendre toutes les valeurs entières de 0 à $n - 1$ et est lié à la quantification du module du moment cinétique orbital de l'électron.

A ces deux nombres s'ajoutent les nombres quantiques magnétique et de spin qui précisent de manière univoque l'état quantique de l'électron, mais ne modifient pas la forme de l'orbitale. Le nombre quantique magnétique m détermine l'orientation de l'orbitale dans l'espace, en particulier en présence d'un champ magnétique extérieur — d'où son nom. Il peut prendre toutes les valeurs entières de $-\ell$ à $+\ell$ et est lié à la quantification de l'orientation du — vecteur — moment cinétique orbital dans l'espace⁶. Le nombre quantique de spin s définit l'orientation dans l'espace du spin de l'électron, grandeur qui possède toutes les propriétés d'un moment cinétique propre, et à laquelle on associe parfois l'image d'un électron tournant sur lui même⁷. En fait, l'électron possède un moment magnétique intrinsèque, dont on montre qu'il est colinéaire et proportionnel au spin : certaines propriétés des orbitales sont alors interprétées en assimilant l'électron à un « barreau aimanté »⁸. L'orientation du barreau dans l'espace est liée au nombre quantique de spin, qui peut prendre les valeurs $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$ — aussi appelées « up » et « down » . Plus précisément, ces valeurs sont liées à celles que peut prendre la projection du spin sur un axe⁹, à savoir $\frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

La désignation des orbitales et donc des électrons qui s'y trouvent se fait tout d'abord par l'intermédiaire des nombres n et ℓ suivant un symbolisme d'origine spectroscopique :

ℓ	lettre	dénomination	n	lettre
0	<i>s</i>	sharp	1	<i>K</i>
1	<i>p</i>	principal	2	<i>L</i>
2	<i>d</i>	diffuse	3	<i>M</i>
3	<i>f</i>	fundamental	4	<i>N</i>
4	<i>g</i>	-	...	-
5	<i>h</i>	-		

n est désigné indifféremment par sa valeur numérique ou par le nom d'une couche atomique — *K, L, M...* — et ℓ l'est toujours par des lettres. Par exemple, l'orbitale « $2s$ » correspond à l'orbitale pour laquelle $n = 2$ et $\ell = 0$, et un électron dit « $1s$ » est un électron qui se trouve sur l'orbitale de nombres quantiques $n = 1$ et $\ell = 0$.

2.4.2 Méthode de remplissage des orbitales atomiques

Pour chaque atome, les électrons se répartissent sur les diverses orbitales — ou niveaux d'énergie — suivant le **principe d'exclusion** ou principe de Pauli. Ce principe affirme que :

-
6. Les coordonnées de ce vecteur sur chacun des trois axes de l'espace sont quantifiées.
 7. Cette image est à considérer avec précaution, dans la mesure où l'on considère l'électron comme un point matériel. On se reportera au commentaires sur ce sujet dans le chapitre 9.
 8. Par exemple, le barreau peut interagir — en essayant de s'aligner — avec un champ électromagnétique extérieur ou avec le moment magnétique du noyau atomique.
 9. Souvent, cet axe est référencé par rapport à l'axe d'un champ magnétique.

Définition 2.1 Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir les mêmes nombres quantiques.

Cela signifie qu'ils doivent se différencier par au moins un des quatre nombres quantiques. Sur chaque orbitale, n et ℓ sont fixés et les nombres m et s déterminent donc le nombre de « places » — d'états quantiques — disponibles pour les électrons.

Pour les atomes de nombre atomique inférieur à $Z = 38$, l'énergie des orbitales croît selon l'ordre suivant ¹⁰ :

$$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 6s \ 4f \ 5d \ 6p \ 7s \ 5f \ 6d$$

La répartition des électrons sera donc la suivante, le spin étant représenté par une flèche dirigée vers le haut ou vers le bas ¹¹ :

$n = 1$	$\ell = 0$	$m = 0$	$s = \pm \frac{1}{2}$	$\uparrow\downarrow$	$1s$
$n = 2$	$\ell = 0$	$m = 0$	$s = \pm \frac{1}{2}$	$\uparrow\downarrow$	$2s$
	$\ell = 1$	$m = -1, 0, 1$	$s = \pm 1/2$	$\uparrow\downarrow \ \uparrow\downarrow \ \uparrow\downarrow$	$2p$
$n = 3$	$\ell = 0$	$m = 0$	$s = \pm 1/2$	$\uparrow\downarrow$	$3s$
	$\ell = 1$	$m = -1, 0, 1$	$s = \pm 1/2$	$\uparrow\downarrow \ \uparrow\downarrow \ \uparrow\downarrow$	$3p$
	$\ell = 2$	$m = -2, -1, 0, 1, 2$	$s = \pm 1/2$	$\uparrow\downarrow \ \uparrow\downarrow \ \uparrow\downarrow \ \uparrow\downarrow \ \uparrow\downarrow$	$3d$

La couche K — i.e. $n = 1$ —, constituée de la seule orbitale $1s$, peut donc contenir 2 électrons au maximum, un de spin $\frac{1}{2}$, l'autre de spin $-\frac{1}{2}$. La couche L — i.e. $n = 2$ —, constituée des orbitales $2s$ et $2p$, peut contenir 8 électrons au maximum. La couche M — i.e. $n = 3$ —, constituée des orbitales $3s$, $3p$ et $3d$, peut donc contenir 18 électrons au maximum. On montrerait de même que la couche N , qui correspond à $n = 4$, peut accueillir 32 électrons.

Une couche de nombre quantique principal n peut donc accueillir $2n^2$ d'électrons.

Pour représenter la structure électronique d'un élément, on utilise donc le symbolisme qui vient d'être décrit. Le nombre d'électrons qui se trouvent dans une orbitale est représenté par un exposant — par exemple, la structure électronique de l'atome d'hélium est $1s^2$.

Les électrons remplissent chaque couche de façon que l'atome soit dans un état stable, i.e. l'état de plus basse énergie. Ainsi, ils remplissent les niveaux d'énergie en commençant par l'état fondamental, qui correspond à l'orbitale $1s$. Les règles de remplissage à appliquer sont donc les suivantes :

1. le principe d'exclusion de Pauli ;
2. le remplissage des orbitales par ordre d'énergie croissante ;
3. la règle de Hund : lors du remplissage d'une orbitale, et dans la mesure du possible, les spins restent non appariés — i.e. les spins sont parallèles.

Par exemple, pour le Carbone — $Z = 6$ —, trois cas peuvent se présenter : d'après la règle de Hund, le premier cas est le plus stable.

10. Notez que le remplissage se fait par nombre quantique croissant jusqu'à la couche $4s$, dont l'énergie est inférieure à la couche $3d$, et par conséquent "arrive" en premier dans le remplissage. Ce point est fondamental pour la compréhension de la classification périodique des éléments, et permet de justifier notamment la présence d'un groupe intermédiaire — éléments de transition $Sc...Zn$ — à partir de la quatrième période.

11. Il ne faut pas se méprendre sur cette notation : dans l'espace, le haut et le bas sont des notions inexistantes... Il s'agit simplement d'une commodité d'écriture.

2.5. L'essentiel...

1s	2s	2p
[↑↓]	[↑↓]	[↑] [↑] []
[↑↓]	[↑↓]	[↑] [↓] []
[↑↓]	[↑↓]	[↑↓] [] []

Nous présentons ci-dessous, pour les premiers éléments de la classification périodique des éléments, la répartition électronique en utilisant les notations précédemment définies et en notant les couches complètes par la lettre qui leur correspond — K, L, M, \dots . Les orbitales soulignées correspondent aux électrons de valence : leur état d'énergie est très élevé, ils sont donc peu liés à l'atome, ce qui leur confère un rôle extrêmement actif au plan chimique.

Exemple 2.4 Pour chaque élément est indiqué :

- sa configuration électronique — K et L indiquant une couche $n = 1$ ou $n = 2$ pleine,
- l'occupation des cases par les électrons de la dernière couche.
- son état éventuellement excité, à l'aide d'une astérisque.

${}_1H$	Hydrogène	$(1s)^1$	[↑]	
${}_2He$	Hélium	$(1s)^2$	[↑↓]	
${}_3Li$	Lithium	$K (2s)^1$	[↑]	
${}_4Be$	Beryllium	$K (2s)^2$	[↑↓]	
${}_5B$	Bore	$K (2s)^2 (2p)^1$	[↑↓]	[↑] [] []
${}_6C$	Carbone	$K (2s)^2 (2p)^2$	[↑↓]	[↑↓] [] []
${}_6C^*$	Carbone	$K (2s)^1 (2p)^3$	[↑]	[↑↓] [↑] []
${}_7N$	Azote	$K (2s)^2 (2p)^3$	[↑↓]	[↑↓] [↑] []
${}_8O$	Oxygène	$K (2s)^2 (2p)^4$	[↑↓]	[↑↓] [↑↓] []
${}_9F$	Fluor	$K (2s)^2 (2p)^5$	[↑↓]	[↑↓] [↑↓] [↑]
${}_{10}N$	Néon	$K (2s)^2 (2p)^6$	[↑↓]	[↑↓] [↑↓] [↑↓]
${}_{11}Na$	Sodium	$KL (3s)^1$	[↑]	
${}_{12}Mg$	Magnésium	$KL (3s)^2$	[↑↓]	
${}_{13}Al$	Aluminium	$KL (3s)^2 (3p)^1$	[↑↓]	[↑] [] []
${}_{14}Si$	Silicium	$KL (3s)^2 (3p)^2$	[↑↓]	[↑↓] [] []

2.5 L'essentiel...

- L'expérience de Franck et Hertz a montré que l'énergie atomique était quantifiée. Une transition énergétique d'un électron atomique conduit à l'émission ou l'absorption d'un photon d'énergie telle que l'énergie totale du système « atome + photon » soit conservée. La quantification de l'énergie justifie alors l'existence de raies dans le spectre d'émission ou d'absorption des éléments chimiques.
- L'électron atomique est délocalisé, et décrit comme un nuage de probabilité. Une orbitale atomique est le volume dans lequel la probabilité de trouver l'électron est de 95%. Elle est caractérisée de manière unique par les quatre nombres quantique n, l, m et s . Le remplissage des orbitales se fait par ordre croissant d'énergie, en respectant le principe de Pauli et la règle de Hund.

Chapitre 2. L'atome

Chapitre 3

Postulats de la mécanique quantique

Les expériences réalisées depuis le début de ce siècle ont largement mis en évidence deux comportements essentiels du monde microscopique, qu'une théorie destinée à décrire de manière cohérente ce monde microscopique exige forcément de prendre en compte :

- le comportement des particules quantiques traduit l'existence d'une dualité onde-corpuscule sous-jacente fondamentale ;
- l'énergie de ces particules est quantifiée dès lors qu'elles sont confinées dans une région finie de l'espace, par exemple dans un atome.

Au plan théorique, une première étape consiste à décrire cette dualité onde-corpuscule par un objet mathématique : la **fonction d'onde** jouera ce rôle délicat, puisqu'elle devra à la fois traduire des propriétés de localisation — une particule est parfaitement localisée dès lors qu'on mesure sa position à l'aide d'un appareil de mesure idéal — et de délocalisation, une onde s'étendant dans tout l'espace.

Ensuite, il faut compléter l'édifice par une ou plusieurs équations permettant de prédire *quantitativement* l'évolution de cet objet mathématique : ce sera là la contribution de l'équation de Schrödinger.

Enfin, il est nécessaire d'établir des règles — des postulats — permettant d'attribuer un contenu physique à l'objet mathématique que constitue la fonction d'onde.

3.1 Comment décrire un système quantique ?

3.1.1 Problématiques

Le comportement **ondulatoire** est modélisée par une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ qui, en tant que solution d'une équation différentielle **linéaire** — en l'occurrence l'équation de Schrödinger —, présente toutes les conditions requises pour conduire à des phénomènes d'interférence. Sur ce point, la construction est analogue à celle mise-en-œuvre pour élaborer les équations de Maxwell : les phénomènes d'interférence entre ondes électromagnétiques, qui résultent de la superposition constructive ou destructive d'ondes électromagnétiques en un point de l'espace, sont intégrée de façon naturelle dans les équations de Maxwell, du simple fait de la linéarité de ces dernières : si $E_1(\mathbf{r}, t)$ et $E_2(\mathbf{r}, t)$ sont deux solutions de l'équation de propagation du champ électromagnétique dans le vide, alors $E_1(\mathbf{r}, t) + E_2(\mathbf{r}, t)$ est aussi solution. Des phénomènes d'interférence peuvent donc être modélisés par la théorie.

Si le comportement ondulatoire est bien intégré dans la théorie, dès lors qu'on utilise une description en terme de fonction d'onde, il faut naturellement un ingrédient supplémentaire pour inclure le comportement **corpusculaire**. Là réside l'aspect réellement novateur de la théorie quantique, qui affirme que :

- toute l'information disponible quant au comportement de la particule est contenue dans la fonction d'onde ψ ;
- cette information est de nature probabiliste, *i.e.* la fonction d'onde ne nous informe que sur la **probabilité** de présence de la particule en chaque point de l'espace, pas sur sa localisation réelle.

Une telle interprétation de la fonction d'onde, qui introduit de manière explicite une forme de hasard dans la théorie quantique, fût, et reste aujourd'hui encore, l'objet de vifs débats, autant d'ordre épistémologique que technique. Malgré ces divergences d'opinion, un certains nombres de choses font toutefois l'objet d'une acceptation relativement unanime de la part des physiciens : ces définitions constituent le matériau de base de ces notes de cours, étant entendu qu'il appartient au lecteur de se rappeler que les interprétations données ici sont susceptibles d'évoluer dans les prochaines décennies...

3.1.2 1^{er} postulat de la mécanique quantique

Définition 3.1 1^{er} postulat : A un instant t , l'état d'une particule quantique est entièrement déterminé par la donnée d'une fonction de \mathbb{R}^3 dans \mathbb{C} , appartenant à un sous-espace \mathcal{F} de l'espace \mathcal{L}^2 des fonctions de carré intégrable, notée $\psi(\mathbf{r}, t)$:

$$\begin{aligned} \mathbb{R}^3 &\rightarrow \mathbb{C} \\ \mathbf{r} &\mapsto \psi(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

Cette fonction est appelée **fonction d'onde** du système.

Le sous-espace \mathcal{F} est la restriction de \mathcal{L}^2 aux fonctions *suffisamment régulières* (au sens des physiciens) pour représenter un état physiquement acceptable : généralement, $\psi(\mathbf{r}, t)$ est de classe \mathcal{C}^∞ . Trois exceptions :

- la base des états propres de l'observable position X , appelée *base de Dirac*¹ ;
- la base des ondes monochromatiques planes ou sphériques ;
- pour certains **modèles** de potentiels présentant des discontinuités de type *échelon*, les fonctions d'onde sont de classe \mathcal{C}^1 .

L'interprétation physique de la fonction d'onde repose sur la définition suivante.

Définition 3.2 *La quantité*

$$d\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t)dr^3$$

représente la probabilité de présence de la particule, à l'instant t , dans l'élément de volume élémentaire dr^3 situé au point \mathbf{r} de l'espace physique.

En un point \mathbf{r} de l'espace physique, et à un instant t , on appelle :

- **amplitude de probabilité** la valeur de la fonction d'onde ;
- **densité de probabilité de présence** le module au carré $|\psi|^2$ de la fonction d'onde.

La **condition de normalisation** s'écrit :

$$\iiint_{\mathcal{D}} \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) dr^3 = 1 \quad (3.1)$$

et traduit le fait que la probabilité de présence dans tout l'espace vaut 100%.

On classe généralement les systèmes quantiques en deux familles :

1. Là, c'est même plus grave car on sort manifestement de \mathcal{L}^2 sans se poser plus de questions, les états propres en question étant des masses de Dirac...

3.1. Comment décrire un système quantique ?

- les systèmes à *états liés*, pour lesquels la particule est confinée dans une région de l'espace d'extension finie : l'étude des niveaux d'énergie d'un électron dans un atome entre dans cette catégorie. La probabilité de présence est importante dans cette région et décroît très vite en dehors. La fonction d'onde est alors **normalisable** et la condition de convergence de la fonction d'onde aux extrémités de l'espace de confinement impose la quantification de l'énergie ;
- les systèmes à *états de diffusion*, pour lesquels il n'existe pas de force confinant la particule : l'étude des collisions entre dans cette seconde catégorie. La particule peut explorer tout l'espace et, la fonction d'onde ne s'annulant pas à l'infini, on renoncera donc à la condition de normalisation. On peut alors **interpréter** la fonction d'onde, non pas comme décrivant le comportement d'**une** particule, mais d'un **flux** de particules identiques réparties dans l'espace, auquel cas $\psi^*\psi dr^3$ est proportionnel au nombre de particules présentes dans l'élément de volume dr^3 .

COMPLÉMENTS : Le fait de définir l'espace des fonctions d'onde en tant que sous-espace d'un espace de Hilbert n'est pas un acte gratuit. D'abord, cela garantit que la probabilité de présence possède effectivement un sens physique, puisque toute fonction d'onde est de carré sommable. Ensuite, on dispose ainsi des théorèmes de l'analyse fonctionnelle, ce qui raccourci d'autant le processus de construction des autres postulats de la mécanique quantique. Par exemple, on aura besoin assez souvent de décomposer une fonction d'onde sur une base orthonormée d'états stationnaires. Dans l'étude des états liés, cette base sera généralement discrète (\mathcal{F} de dimension finie), tandis qu'elle sera continue (\mathcal{F} de dimension infinie) dans l'étude des états libres. Là, c'est la structure d'espace de Hilbert qui « permet » à \mathcal{F} d'être de dimension infinie sans que le physicien ait à s'assurer outre mesure de la validité mathématique de la construction, puisque ce travail est déjà fait ! Ceci étant, le physicien s'autorise des écarts d'écriture (que ne tolérerait pas un mathématicien), ou même ne s'assure pas systématiquement de l'existence des conditions de validité de certains théorèmes... Pour autant, j'ai dû respecté l'usage — comment faire autrement ? —, mais j'ai essayé, autant que faire se peut, de souligner les passages où l'écriture n'est pas acceptable du point de vue du mathématicien. En tout état de cause, vous pourrez consulter la bibliographie qui donne une liste d'ouvrages traitant le sujet de manière plus rigoureuse.

3.1.3 Notation de Dirac et produit scalaire

Nous aurons fréquemment à manipuler des produits scalaires de fonctions d'onde lorsque nous devons calculer des probabilités de transition entre états, ou bien des probabilités de mesure, opérations qui constituent l'essence même des calculs en mécanique quantique ! A première vue, la notation de Dirac constitue un raccourci d'écriture (à la manière de la notation vectorielle), donc un moyen mnémotechnique pour manipuler des produits scalaires. Mais c'est aussi et surtout un moyen de renforcer, via une écriture symbolique particulière, le rôle joué par les **nombres quantiques** dans la description d'un état quantique. Naturellement, c'est une notation de physicien, **adaptée** aux problèmes (souvent lourds en calcul) de la mécanique quantique, avec sa dose (habituelle en physique) d'implicite et de flou : on perd en rigueur mathématique ce que l'on gagne en rapidité, à condition d'avoir *l'habitude* ! Le prix à payer est, à notre avis, un apprentissage un peu ingrat de la gymnastique intellectuelle mise en jeu dans cette notation, qui fait que son utilité n'est pas évidente *a priori*. Ceci étant, je vais essayer de donner des définitions précises, au moins à chaque fois que ça me paraît possible sans rendre l'exposé interminable !

Produit scalaire

Définition 3.3 Soient φ_1 et φ_2 deux fonctions d'onde de \mathcal{F} définies sur le domaine \mathcal{D} , et χ la forme sesquilinéaire suivante :

$$\chi : \mathcal{F} \times \mathcal{F} \rightarrow \mathbb{C}$$

$$(\varphi_1, \varphi_2) \mapsto \chi(\varphi_1, \varphi_2) = \iiint_{\mathcal{D}} \varphi_1^*(\mathbf{r}) \varphi_2(\mathbf{r}) d^3r$$

Alors χ définit le produit scalaire de φ_1 et φ_2 sur \mathcal{F} , et l'on note conventionnellement $\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$ ce produit scalaire. Pour alléger l'écriture, on n'écrit pas les variables spatiales et temporelle, sauf lorsque le contexte laisse subsister une ambiguïté.

Généralement, les fonctions d'onde sont définies sur \mathbb{R}^3 dans les problèmes mettant en jeu les états de diffusion et la plupart des états liés. Dans un problème admettant une approximation unidimensionnelle, on définit le produit scalaire par l'expression :

$$\boxed{\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \int_{\mathcal{D}} \varphi_1^*(x) \varphi_2(x) dx} \quad (3.2)$$

Notation de Dirac

Nous verrons lors de l'étude des 4^e et 5^e postulats relatifs à la mesure d'une grandeur physique, que le produit scalaire joue un rôle clé dans la définition des résultats d'une mesure. Par exemple, le nombre

$$|\langle \varphi_1(\mathbf{r}, t) | \varphi_2(\mathbf{r}, t) \rangle|^2$$

donne la probabilité de transition de l'état $\varphi_1(\mathbf{r}, t)$ à l'état $\varphi_2(\mathbf{r}, t)$. Le but de la notation de Dirac est de rendre cette écriture la plus intuitive possible, pour le physicien habitué du moins ! L'idée est de renforcer le caractère vectoriel de l'écriture, en notant **chaque fonction d'onde sous la forme d'un vecteur**, appelé **ket** ou **vecteur d'état**. Conventionnellement, on note :

- $|n, m, \dots\rangle$ si la fonction d'onde est un état propre d'une observable (énergie, position, etc...), n, m, \dots étant alors les nombres quantiques associés à l'état propre ;
- $|\psi(t)\rangle$ si la fonction d'onde est un état quelconque (*i.e.* pas un état propre), auquel cas la dépendance temporelle figure explicitement.

Avec cette notation, on distingue aisément, à la lecture d'une expression compliquée (ce qui est généralement le cas dès que le problème à traiter est un tant soit peu réaliste), quels sont les états propres, les états construits par superposition d'états propres, les coefficients, etc. Par exemple, on peut écrire les fonctions d'onde stationnaires d'un électron atomique, associées aux cinq premiers niveaux d'énergie, de la manière suivante

$$\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle, |5\rangle\}$$

mais si on veut tenir compte de l'état de spin de l'électron dans chaque état (qui vaut $\pm\hbar/2$), on écrira généralement :

$$\{|1, +\rangle, |1, -\rangle, |2, +\rangle, |2, -\rangle, |3, +\rangle, |3, -\rangle, |4, +\rangle, |4, -\rangle, |5, +\rangle, |5, -\rangle\}$$

où $+$ et $-$ indiquent respectivement un spin $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$. Une décomposition particulière, à un instant donné, de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ d'un électron atomique sur la base de ces **états stationnaires** s'écrira par exemple :

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{2} |1, +\rangle - \frac{1}{2} |2, -\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |5, +\rangle$$

3.1. Comment décrire un système quantique ?

et indiquera, *via* les coefficients, quelles sont les probabilités associées aux mesures de l'énergie et du spin de l'électron.

Remarque 3.1 *En réalité, la notation $|1, +\rangle$ est une notation condensée pour $|1\rangle \otimes |+\rangle$ où le symbole \otimes est l'opérateur de produit tensoriel. La base précédente est construite par produit tensoriel de la base des états stationnaires $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle, |5\rangle\}$ avec la base des états propres de l'observable de spin, $\{|+\rangle, |-\rangle\}$.*

En un certain sens, la notation de Dirac doit représenter le maximum d'information sur un état quantique (généralement, les nombres quantiques) dans un minimum d'espace... Vous voyez que c'est une notation assez implicite, dans le sens où je ne peux pas vous donner une définition univoque vous permettant de savoir ce que vous devez mettre entre les symboles « $|$ » et « \rangle » ! Tout dépend du type de problème à résoudre, de l'information que vous voulez mettre en évidence, du type de nombres quantiques, voire de l'habileté avec laquelle vous manipulez cette notation (vous y mettez plus ou moins d'information !) : bref, cette notation s'est construite au coup par coup, en fonction des besoins des physiciens, et pas à partir d'une définition claire et univoque...

On peut toutefois essayer de construire les choses avec un peu plus de précision, toute tolérance de notation de $|\psi(t)\rangle$ mise à part. Pour cela, il nous faut, d'une part **reformuler** le premier postulat dans l'espace des vecteurs d'état, et non plus dans l'espace des fonctions d'onde, puis définir, *via* la **base de Dirac** qui est construite à partir des états (infiniment nombreux) parfaitement localisés, la correspondance entre *fonction d'onde* et **vecteur d'état** : c'est l'objet des définitions suivantes.

Définition 3.4 (*1^{er} postulat dans l'espace des états*) *A un instant t , l'état d'une particule quantique est entièrement déterminé par la donnée d'un vecteur ou ket d'état, noté $|\psi(t)\rangle$, appartenant à un espace \mathcal{E} isomorphe à \mathcal{F} et appelé espace d'état de la particule.*

Définition 3.5 (*base de Dirac*) *Pour tout $\mathbf{r}_0 \in \mathbb{R}^3$, le ket d'état $|\mathbf{r}_0\rangle$ représente l'état d'une particule quantique parfaitement localisée au point \mathbf{r}_0 , i.e. dont la fonction d'onde est la masse de Dirac $\delta_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$. La famille de kets $\{|\mathbf{r}_0\rangle\}$ paramétrée par $\mathbf{r}_0 \in \mathbb{R}^3$ est appelée **base de Dirac**. On admettra que cette famille constitue une base orthonormée.*

Cette seconde définition affirme en particulier que $\langle \mathbf{r}_0 | \mathbf{r}_1 \rangle = \delta_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}_1)$.

Définition 3.6 (*représentation-x*) *A chaque ket $|\psi\rangle$ de \mathcal{E} correspond une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ de \mathcal{F} telle que :*

$$\psi(\mathbf{r}_0, t) = \langle \mathbf{r}_0 | \psi(t) \rangle$$

*La représentation du ket d'état sous la forme d'une fonction d'onde est appelée **représentation-x**.*

Définition 3.7 *Soit \mathcal{E}^* l'espace dual de \mathcal{E} et $|\varphi\rangle$ un ket de \mathcal{E} . Pour tout ket $|\psi\rangle$ de \mathcal{E} , il existe une forme linéaire de \mathcal{E}^* , notée $\langle \psi |$, et appelée **bra**, qui au ket $|\varphi\rangle$ fait correspondre le nombre égal au produit scalaire $\langle \psi | \varphi \rangle$.*

Remarque 3.2 *Les dénominations bra et ket proviennent du terme anglais bracket qui signifie crochet.*

En somme, la correspondance entre les deux espaces \mathcal{F} et \mathcal{E} , donc entre les deux notations, est définie par l'action de $|\mathbf{r}_0\rangle$ sur le ket $|\psi(t)\rangle$: une formulation pragmatique — mais pas vraiment rigoureuse ! — consiste à dire que la distribution de Dirac $\delta_{\mathbf{r}_0}$ « échantillonne » le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ au point \mathbf{r}_0 et renvoie un nombre qui est la valeur de la fonction d'onde en ce point². Un autre point de vue exploite la signification géométrique du produit scalaire : le produit scalaire d'un vecteur \mathbf{u} avec un vecteur \mathbf{e}_x d'une base orthonormée renvoie un nombre qui n'est rien d'autre que la composante de \mathbf{u} selon l'axe porté par \mathbf{e}_x ; dans le prolongement direct, $\psi(\mathbf{r}_0, t)$ peut être vu comme la coordonnée du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ sur le vecteur $|\mathbf{r}_0\rangle$ de la base de Dirac. Bien sûr, comme la base de Dirac est de dimension infinie, l'analogie géométrique n'est pas représentable sur une figure...

Mais l'intérêt est ailleurs : $\psi(\mathbf{r}_0, t)$ n'est finalement qu'une représentation particulière du ket $|\psi(t)\rangle$, en l'occurrence dans la base de Dirac, et on va voir qu'il existe d'autres bases de projection, par exemple la base d'onde planes monochromatiques, qui permettent, *via* un changement de base adéquat, d'obtenir des distributions de probabilité, plus seulement dans l'espace des positions, mais aussi (par exemple) dans l'espace des impulsions, des énergies, des moments cinétiques, etc.

Pour manipuler aisément la correspondance *bra* vers *ket*, il faut noter que celle-ci est antilinéaire :

Théorème 3.8 Soit $\lambda \in \mathbb{C}$, et $|\psi\rangle$ un ket de \mathcal{E} . Alors, au ket $|\psi'\rangle = \lambda|\psi\rangle$ est associé le bra $\langle\psi'| = \lambda^* \langle\psi|$.

Ce résultat est particulièrement utile lorsqu'on manipule des kets et des bras à partir de leurs coordonnées sur une base particulière. Par exemple, si un ket d'état s'écrit :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^N \lambda_n |n\rangle$$

le bra associé s'écrira :

$$\langle\psi(t)| = \sum_{n=0}^N \lambda_n^* \langle n|$$

En somme, on voit que ce symbolisme spécifique utilisé pour représenter une forme linéaire a deux objectifs :

- l'identification d'une forme dans une expression est non-ambiguë ;
- la construction d'un produit scalaire se fait simplement en juxtaposant un bra et un ket, et en transformant les doubles barres verticales « $||$ » en simple barre le cas échéant. Les règles de priorités, et les propriétés de distributivité sont les mêmes qu'en algèbre (des parenthèses pouvant modifier les priorités des opérations d'addition et de multiplication, cf. exemple ci-dessous).

Ainsi quelques illustrations :

- la norme au carré de ψ s'écrit simplement $\langle\psi|\psi\rangle$ (une des 2 barres « $|$ » disparaît dans l'écriture), et vaut $\int \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d^3r$ lorsqu'on veut effectivement la calculer³ ;

2. Mais il y a quand même un problème, c'est que manipuler le ket $|\mathbf{r}_0\rangle$, et pas seulement le bra $\langle\mathbf{r}_0|$ associé, fait qu'on se permet d'écrire la distribution comme une fonction, ce qu'elle n'est pas : en l'écrivant « à droite » du produit scalaire, on fait comme si elle appartenait à \mathcal{F} ! En fait, δ_{r_0} n'appartient pas à \mathcal{F} , et pour construire les choses proprement, il faudrait soit travailler dans un espace de distributions ayant une structure d'espace de Hilbert — un espace de Sobolev, c'est lourd, et ça dépasserait largement le cadre de ce cours —, soit s'interdire d'écrire quelque chose comme $|\mathbf{r}_0\rangle$, auquel cas l'intérêt de la notation de Dirac s'écroule car tout devient extrêmement lourd à écrire !

3. Le but de cette notation est précisément de passer le plus tard possible au calcul intégral, voir même de l'éviter en ce contentant de manipuler des kets et des bras.

3.1. Comment décrire un système quantique ?

— la décomposition d'un ket d'état $|\psi\rangle$ sur la base orthonormées $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ s'écrit

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= a_1 |\varphi_1\rangle + a_2 |\varphi_2\rangle \\ &= \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (\text{en sous-entendant la base}) \end{aligned}$$

— la projection de $|\psi\rangle$ sur le ket $|\varphi_1\rangle$ s'écrit simplement

$$\langle\varphi_1|\psi\rangle = a_1 \langle\varphi_1|\varphi_1\rangle + a_2 \langle\varphi_1|\varphi_2\rangle = a_1$$

puisque la base est orthogonale **et** normée.

— le bra $\langle\psi|$ associée à $|\psi\rangle$ s'écrit $\langle\psi| = a_1^* \langle\varphi_1| + a_2^* \langle\varphi_2|$, ou encore, en sous-entendant la base, $\langle\psi| = (a_1^*, a_2^*)$;

— à partir de cette forme, on peut d'ailleurs calculer, par exemple, la norme au carré de ψ , *i.e.*

$$\begin{aligned} \langle\psi|\psi\rangle &= (a_1^* \langle\varphi_1| + a_2^* \langle\varphi_2|)(a_1 |\varphi_1\rangle + a_2 |\varphi_2\rangle) \\ &= a_1^* a_1 \langle\varphi_1|\varphi_1\rangle + a_1^* a_2 \langle\varphi_1|\varphi_2\rangle + a_2^* a_1 \langle\varphi_2|\varphi_1\rangle + a_2^* a_2 \langle\varphi_2|\varphi_2\rangle \\ &= a_1^* a_1 + a_2^* a_2 \\ &= |a_1|^2 + |a_2|^2 \end{aligned}$$

— on peut d'ailleurs retrouver le résultat précédent en écrivant directement le produit matriciel :

$$\langle\psi|\psi\rangle = (a_1^*, a_2^*) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = a_1^* a_1 + a_2^* a_2$$

COMPLÉMENTS : Décomposition d'un ket sur une base de dimension infinie. Lorsque la base est de dimension infinie — cas de la base de Dirac et de la base des ondes monochromatiques planes —, l'indice discret n devient un indice α « continu », et on écrit **conventionnellement** la décomposition du ket $|\psi\rangle$ sous la forme :

$$|\psi\rangle = \int d\alpha c_\alpha |\varphi_\alpha\rangle$$

la base orthonormée servant de support à la décomposition étant la famille $\{|\varphi_\alpha\rangle\}$ paramétrée par $\alpha \in \mathbb{R}$. Cette écriture n'a rien de très rigoureux (quid de la mesure d'intégration ?), mais là encore elle est consacrée par l'usage, et figure donc à ce titre dans la littérature traitant de physique quantique.

Comme pour les bases de dimension finie, la projection de $|\psi\rangle$ sur un vecteur de la base permet d'obtenir la composante **attaché** à ce vecteur :

$$c_\alpha = \langle\varphi_\alpha|\psi\rangle$$

Nous exploiterons cette décomposition lors de l'étude du paquet d'onde, cf. 4.14. En se limitant au cas **unidimensionnel**, on écrit un paquet d'ondes monochromatiques planes sous la forme :

$$\psi(x) = \int \bar{\psi}(p) e^{\frac{i}{\hbar} p x} dp.$$

On peut considérer cette expression,

- soit comme une transformée de Fourier inverse de $\bar{\psi}(p)$;
- soit comme une décomposition de la fonction d'onde $\psi(x)$ sur la base des ondes monochromatiques planes $e^{\frac{i}{\hbar} p x}$, p jouant le rôle de l'index α , et la fonction $\bar{\psi}(p)$ le rôle des composantes c_α .

En notation de Dirac, les ondes planes monochromatiques sont notées $|p_0\rangle$, et forment une base orthonormée paramétrée par p_0 . La décomposition précédente s'écrit :

$$|\psi\rangle = \int dp_0 \bar{\psi}(p_0) |p_0\rangle$$

3.2 Comment décrire une grandeur physique ?

En mécanique quantique, le caractère probabiliste est omniprésent dans l'acte de mesure, et il faut trouver une construction mathématique qui intègre proprement et aussi élégamment que possible ce caractère... En ce qui concerne la mesure des positions, l'introduction de la fonction d'onde a résolu une partie du problème, mais l'objectif est évidemment de pouvoir généraliser cette construction à l'ensemble des grandeurs physiques (vitesse, énergie, etc.), et de préférence avec le même formalisme. Enfin, il faut trouver un moyen d'intégrer la quantification de certaines grandeurs physiques. La procédure suivie pour construire ce programme est :

1. d'attribuer à une grandeur physique un opérateur (linéaire) qui agit dans l'espace des fonctions d'onde (ou de manière équivalente dans l'espace des vecteurs d'état \mathcal{E}) ;
2. d'interpréter le spectre de valeur propre de l'opérateur comme l'ensemble des valeurs possibles d'une mesure — ici, on résout le problème de la quantification, dans le cas où ce spectre est discret ;
3. de faire jouer aux vecteurs propres de cet opérateur (qui sont sauf exception des éléments de \mathcal{E} , donc des états physiques de la particule) un rôle particulier dans le cadre probabiliste : en l'occurrence, ces vecteurs propres sont des états exceptionnels de la particules pour lesquels la grandeur physique associée est connu avec certitude ;
4. de mettre au point une règle qui permettent de déterminer les probabilités de chaque résultat d'une mesure, lorsque l'état de la particule n'est **pas** un état propre de l'opérateur associé à la grandeur physique mesurée.

Cette démarche est formalisée par les postulats exposés dans les paragraphes suivants.

Remarque 3.3 *Là encore, je présenterai les choses du point de vue mathématique sans trop insister sur la validité de certaines affirmations. En particulier, les opérateurs avec lesquelles on travaille agissent dans \mathcal{F} , qui est un espace de dimension infinie, et la théorie spectrale de ces opérateurs (i.e. existence de valeurs propres, diagonalisation, etc.) n'est pas aussi simple qu'en dimension finie, car certains opérateurs n'admettent aucune valeur et fonction propre dans \mathcal{F} (c'est le cas de l'opérateur « position », qui multiplie une fonction d'onde par une coordonnée x , mais là on peut trouver des solutions sous forme de distributions propres).*

Remarque 3.4 *Un certains nombre de termes, consacrés par l'usage en physique, n'ont pas le même sens qu'en mathématique :*

- **mesurable** est utilisé dans son sens usuel en physique, i.e. une grandeur qui peut être **accessible** à la mesure (expérimentale) ;
- la relation de **fermeture** est une relation qui indique qu'une base est orthonormée ;
- le terme **système complet** correspond souvent au terme **système total** en mathématique ;

3.2.1 Définition d'une observable

Définition 3.9 2^epostulat : *A chaque grandeur physique mesurable A est associée un opérateur linéaire hermitique \mathbf{A} agissant dans \mathcal{F} , et appelé **observable**.*

Les observables les plus utilisées correspondent en fait aux grandeurs physiques dont on dispose déjà en mécanique newtonienne, à savoir la position, la vitesse, le moment cinétique, les énergies cinétique, potentielle et mécanique. Les observables de spin, spécifiques à la mécanique quantique, seront introduites ultérieurement.

3.2. Comment décrire une grandeur physique ?

Le 2^e postulat, en tant que tel, formalise donc le caractère mathématique de l'objet physique « grandeur physique mesurable », mais ne donne pas de mode opératoire, *i.e.* la façon d'utiliser effectivement cet opérateur : ce sont les postulats relatifs à la mesure, qui en fin de compte, nous permettrons, à partir de la donnée d'un état physique (ket ou fonction d'onde) et d'un opérateur associé à une grandeur physique (position, énergie, ...) de faire des calculs prédictifs sur les résultats d'une mesure (dans un cadre probabiliste toutefois).

3.2.2 Rappels sur les opérateurs linéaires

Les démonstrations qui vont suivre ne sont valables qu'en dimension finie, et constituent au demeurant de simples rappels d'algèbre linéaire : ne figurent que les définitions et théorèmes utilisés dans la suite du cours... Dans le cadre de ce cours, on **admettra** la validité des résultats en dimension infinie.

Définition 3.10 Soient $(\lambda_1, \lambda_2) \in \mathbb{C}^2$, ψ_1 et ψ_2 deux fonctions de \mathcal{F} . A est un opérateur défini sur l'espace \mathcal{F} si,

$$\forall \psi \in \mathcal{F}, A[\psi] \in \mathcal{F}$$

A est un opérateur linéaire s'il vérifie :

$$A[\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2] = \lambda_1A[\psi_1] + \lambda_2A[\psi_2]$$

En notation de Dirac, cette relation s'écrit :

$$A|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle = \lambda_1A|\psi_1\rangle + \lambda_2A|\psi_2\rangle$$

où $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ sont à présent des kets de \mathcal{E} .

Pour définir complètement un opérateur, il nous suffit de savoir comment il agit dans une base particulière, autrement dit, quelle est sa matrice⁴ dans cette base.

Définition 3.11 Représentation matricielle d'un opérateur :

Soit $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots, |\varphi_N\rangle\}$ une base orthonormée de dimension N . L'élément de matrice A_{ij} (ligne i , colonne j) représentant A sur cette base, est

$$A_{ij} = \langle \varphi_i | (A | \varphi_j \rangle) = \langle \varphi_i | A | \varphi_j \rangle$$

Considérons les kets

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N c_n |\varphi_n\rangle$$

et

$$|\psi'\rangle = A|\psi\rangle = \sum_{k=1}^N c'_k |\varphi_k\rangle$$

La représentation matricielle de A doit nous permettre d'exprimer directement les coefficients c'_k en fonction des c_n par la relation matricielle classique

$$c'_k = \sum A_{kn} c_n. \quad (3.3)$$

4. Évidemment, la matrice d'un opérateur qui possède une infinité de valeurs propres (l'opérateur position par exemple) est difficile à représenter, puisqu'elle possède une infinité de lignes et de colonnes...

Proposons-nous de le montrer. On a

$$\begin{aligned} c'_k &= \langle \varphi_k | \psi' \rangle \\ &= \langle \varphi_k | A | \psi \rangle \\ &= \sum_{n=1}^N c_n \langle \varphi_k | A | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_{n=1}^N A_{kn} c_n \end{aligned}$$

Changement de représentation

Pour effectuer un changement de représentation d'un opérateur (*i.e.* de base de représentation), de la base d'origine $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots, |\varphi_N\rangle\}$ vers la base d'arrivée $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_N\rangle\}$, il faut disposer d'une matrice de passage indiquant comment exprimer les anciens vecteurs dans la base d'arrivée, puis effectuer les remplacements idoines dans l'expression :

$$A_{ij} = \langle \varphi_i | (A | \varphi_j) \rangle = \langle \varphi_i | A | \varphi_j \rangle$$

Le calcul peut être beaucoup plus rapide si l'on utilise la relation de fermeture.

Théorème 3.12 Relation de fermeture

En dimension finie, toute base orthonormée $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots, |\varphi_N\rangle\}$ admet la représentation suivante de l'opérateur **identité**, appelée **relation de fermeture** :

$$\sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| = \mathbf{1}$$

Ce résultat s'étend avec **beaucoup** de difficultés en dimension infinie, mais bon... les physiciens écrivent très souvent, et sans trop d'état d'âme :

$$\int d\alpha |\varphi_\alpha\rangle \langle \varphi_\alpha| = \mathbf{1}$$

alors je me vois mal le passer sous silence...

Utiliser cette relation de fermeture (attention, le sens du terme **fermeture** n'a rien à voir avec le sens usuel en analyse fonctionnelle) pour effectuer un changement de base consiste simplement à insérer l'opérateur **identité** exprimé dans la nouvelle base (via sa relation de fermeture) au bon endroit ! Illustration :

— pour exprimer un ket sur une base particulière,

$$|\psi\rangle = \mathbf{1} |\psi\rangle = \left(\sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| \right) |\psi\rangle = \sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n | \psi \rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle$$

avec $c_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle$;

— pour exprimer un opérateur dans une nouvelle base (le symbole de composition des opérateurs étant sous-entendu),

$$A_{ij} = \langle \psi_i | A | \psi_j \rangle = \langle \psi_i | \mathbf{1} A \mathbf{1} | \psi_j \rangle = \langle \psi_i | \left(\sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| \right) A \left(\sum_m |\varphi_m\rangle \langle \varphi_m| \right) | \psi_j \rangle$$

et, en développant,

$$A_{ij} = \sum_{n,m} \langle \psi_i | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | A | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \psi_j \rangle = \sum_{n,m} \langle \psi_i | \varphi_n \rangle \tilde{A}_{nm} \langle \varphi_m | \psi_j \rangle$$

où \tilde{A}_{nm} représente la matrice de l'opérateur A dans la nouvelle base $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots, |\varphi_N\rangle\}$.

3.2. Comment décrire une grandeur physique ?

Opérateurs adjoints, opérateurs hermitiques

Définition 3.13 Opérateur adjoint

L'opérateur adjoint de A est noté A^\dagger et est défini par la relation

$$|\psi'\rangle = A|\psi\rangle \Leftrightarrow \langle\psi'| = \langle\psi| A^\dagger$$

Cette définition indique en somme comment A agit sur un bra lorsqu'on connaît son action sur un ket. Pour faire comprendre un peu mieux cette définition, on peut l'écrire matriciellement. Prenons un exemple : considérons l'écriture sur la base $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ des kets $|\psi\rangle = c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle$ et $|\psi'\rangle = c'_1|\varphi_1\rangle + c'_2|\varphi_2\rangle$. La relation $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$ se traduit matriciellement par :

$$\begin{pmatrix} c'_1 \\ c'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

Alors la matrice de l'opérateur adjoint A^\dagger est définie par la relation matricielle suivante, (lorsqu'on transpose les kets en bra, ne pas oublier de prendre les conjugués complexes)

$$(c'^*_1, c'^*_2) = (c^*_1, c^*_2) \begin{pmatrix} (A^\dagger)_{11} & (A^\dagger)_{12} \\ (A^\dagger)_{21} & (A^\dagger)_{22} \end{pmatrix}$$

On pourrait alors calculer les éléments de matrice de A^\dagger en développant le produit matriciel précédent. Formalisons cela dans le théorème suivant.

Théorème 3.14 Matrice de l'opérateur adjoint.

$$\forall (|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle) \in \mathcal{E}^2, \langle\psi_1| A |\psi_2\rangle = \langle\psi_2| A^\dagger |\psi_1\rangle^*$$

DÉMONSTRATION : On pose d'abord

$$|\varphi\rangle = A|\psi_2\rangle \tag{3.4}$$

et on écrit

$$\langle\psi_1| A |\psi_2\rangle = \langle\psi_1| \varphi\rangle.$$

Or on sait que

$$\langle\psi_1| \varphi\rangle = \langle\varphi| \psi_1\rangle^*$$

d'où

$$\langle\psi_1| A |\psi_2\rangle = \langle\varphi| \psi_1\rangle^* \tag{3.5}$$

En prenant le bra de (3.4), on a

$$\langle\varphi| = \langle\psi_2| A^\dagger.$$

Reste à remplacer $\langle\varphi|$ par cette expression dans (3.5) ce qui conduit finalement à

$$\langle\psi_1| A |\psi_2\rangle = \langle\psi_2| A^\dagger |\psi_1\rangle^*.$$

Corrolaire : La matrice représentant A^\dagger est la conjuguée complexe de la transposée de A .

En effet, soit A_{ij} l'élément de matrice de A , A^\dagger_{ij} l'élément de matrice de A^\dagger . D'après le théorème précédent, on a

$$A^\dagger_{ij} = \langle\varphi_i| A^\dagger |\varphi_j\rangle = \langle\varphi_j| A |\varphi_i\rangle^* = A^*_{ji}$$

Définition 3.15 Opérateur hermitique

Un opérateur linéaire A défini sur \mathcal{F} est hermitique ou autoadjoint si

$$A = A^\dagger$$

En particulier, si A est hermitique, alors

$$\forall \varphi_1, \forall \varphi_2, \langle \varphi_1 | A | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_2 | A | \varphi_1 \rangle^* \quad (3.6)$$

et

$$A_{ij} = A_{ji}^* \quad (3.7)$$

i.e. les éléments diagonalement opposés sont conjugués complexes l'un de l'autre. La matrice d'un opérateur hermitique est donc caractérisée par le fait qu'elle est identique à sa matrice transconjuguée, *i.e.* à la conjuguée de sa transposée.

Diagonalisation d'un opérateur

A chaque opérateur A correspond un ensemble de vecteurs propres $|\varphi_n\rangle$ et un spectre de valeurs propres a_n qui satisfont l'équation aux valeurs propres de A :

$$A |\varphi_n\rangle = a_n |\varphi_n\rangle \quad (3.8)$$

Notons que si l'on projette cette relation sur la base de Dirac $\{|x_o\rangle\}$, on obtient :

$$A[\varphi_n](x_o) = \langle x_o | A | \varphi_n \rangle = a_n \langle x_o | \varphi_n \rangle = a_n \varphi_n(x)$$

On note là encore que la projection sur la base de Dirac, *i.e.* la **représentation-x** consiste simplement à réécrire l'équation dans l'espace des fonctions d'onde.

Définition 3.16 Nombres quantiques : On appelle nombres quantiques d'une observable la suite de nombres rationnels qui, multipliée par une constante physique ad hoc, permet d'obtenir le spectre de valeurs propres.

Exemple : le spectre de valeurs propres de l'opérateur *moment cinétique de spin* possède deux valeurs propres lorsqu'il s'applique à un électron, $\{\hbar/2, -\hbar/2\}$. Les nombres quantiques correspondant sont tout simplement $\{1/2, -1/2\}$. Le choix de ces nombres est assez arbitraire, et est plutôt dicté par l'usage... L'intérêt est essentiellement de s'affranchir, dans la notation, de la constante physique (ici, \hbar), afin de rendre l'écriture plus lisible. Ainsi, un ket d'état représentant le spin d'un électron est noté généralement, soit $|\pm 1/2\rangle$, soit tout simplement $|\pm\rangle$ lorsqu'aucune ambiguïté ne subsiste.

Théorème 3.17 Les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles.

Démonstration : Comme la relation 3.7 est vraie quelle que soit la base de représentation, elle est vrai en particulier dans la base où A est diagonale. On en déduit immédiatement le résultat.

Ce théorème est fondamental, dans le sens où il justifie presque à lui tout seul le fait qu'on impose que les observables soient représentées par des **opérateurs hermitiques**. En effet, le 3^e postulat affirme que les résultats possibles d'une mesure de la grandeur physique \mathcal{A} sont les valeurs propres de l'observable associée A ; or ces valeurs propres, en tant que résultats **physiques** d'une mesure, sont nécessairement des nombres **réels**.

Enfin, on admettra le théorème suivant :

Théorème 3.18 Les vecteurs propres associées à deux valeurs propres distinctes d'un opérateur hermitique sont orthogonales.

En d'autres termes, un opérateur hermitique est toujours **complètement** diagonalisable, et on peut construire une base **orthonormée** à partir de la base de vecteurs propres.

3.2. Comment décrire une grandeur physique ?

Relations de commutation

On appelle commutateur de deux opérateurs A et B l'opérateur

$$C = [A, B] = AB - BA \quad (3.9)$$

On dit que deux opérateurs **commutent** lorsque leur commutateur est **nul**. Dans ce cas, l'action du produit des deux opérateurs sur une fonction est indépendante de l'ordre dans lequel ils agissent.

Exemples de commutateurs (voir plus bas pour la définition de certains opérateurs) :

$$\begin{aligned} [X, P_x] &= i\hbar \\ [X, P_y] &= 0 \\ [A, A^n] &= 0 \\ [X, f(P_x)] &= i\hbar f'(P_x) \end{aligned}$$

Théorème 3.19 *Lorsque deux observables commutent, elles possèdent un système de vecteurs propres communs formant une base de l'espace des vecteurs d'état.*

Ce théorème est fondamental à la lumière du 4^e postulat. En effet, les états propres d'une observable sont des états particuliers d'une particule : toute mesure de la grandeur physique représentée par l'observable donne **à coup sûr** la valeur propre associée à l'état propre dans lequel se trouve la particule. Imaginons par exemple que la particule se trouve dans un état propre de l'observable position, *i.e.* le ket $|\mathbf{r}_0\rangle$: toute mesure de sa position donne **à coup sûr** la valeur \mathbf{r}_0 . Les observables de *position* et de *quantité de mouvement* ne commutent pas, donc il n'existe pas de système total de vecteurs propres commun aux deux observables : la particule ne peut pas se trouver **à la fois** dans un état propre de l'observable *position* et de l'observable *quantité de mouvement*, et on ne peut donc pas connaître à la fois sa position et sa quantité de mouvement avec certitude. En revanche, l'observable *moment cinétique* et l'observable *énergie* (Hamiltonien) commutent lorsque la force subie par la particule est à symétrie sphérique : dans ce cas, on peut trouver un système total d'états propres communs aux deux observables, et si la particule se trouve dans un état propre de l'un, elle est **automatiquement** dans un état propre de l'autre. Par conséquent, on peut dans ce cas connaître avec certitude et l'énergie, et le moment cinétique de la particule.

Théorème 3.20 *Un ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC) est un ensemble d'observables qui commutent deux à deux, et qui possède **un seul** système total de vecteurs propres commun. Un tel ensemble permet de déterminer de manière **univoque** l'état d'une particule.*

Considérons le cas d'un électron atomique : un ECOC peut être constitué, on le verra, par les observables suivantes :

- l'hamiltonien (énergie totale) H ;
- le module au carré du moment cinétique, \mathbf{L}^2 ;
- une composante, au choix, du moment cinétique, par exemple L_z ;
- une composante, au choix, du spin de l'électron, par exemple S_x .

A partir du quadruplet formé des valeurs propres de ces observables (ou, à une constante physique près, le quadruplet de nombres quantiques n, ℓ, m, s), on peut caractériser de manière univoque l'état de l'électron atomique : en effet, d'une part ces observables commutent deux-à-deux, et on peut donc construire un système total d'états propres commun aux quatre

observables, donc un électron peut être à la fois état propre des quatre observables ; d'autre part, le système d'états propres est unique, et la données des quatre valeurs propres détermine donc un et un seul état quantique, sans ambiguïté.

Nous allons à présent étudier les observables les plus courantes en mécanique quantique.

3.2.3 L'observable *position*

Considérons tout d'abord le cas de l'observable X , associé à la mesure de la position sur l'axe Ox : cette observable permettra ensuite de généraliser à trois dimensions. Pour définir complètement cette observable, nous devons spécifier comment elle agit sur une fonction, ou de manière **tout-à-fait** équivalent, spécifier sa matrice dans une certaine base. Le problème est que la définition la plus commode de cette observable suppose d'utiliser la base de Dirac : or cette base est de dimension infinie, et la matrice est donc infinie. On préfère donc définir l'observable *position* directement par son action sur une fonction d'onde, mais on verra plus bas comment on peut écrire sa matrice.

Si l'on se place à une dimension, on a

$$X[\psi](x) = x\psi(x) \quad (3.10)$$

L'observable *position* agit donc en multipliant la fonction d'onde par la coordonnée x .

En utilisant la notation de Dirac, on a, en **représentation-x**, *i.e.* en projetant sur la base de Dirac,

$$\langle x|X|\psi\rangle = x\langle x|\psi\rangle$$

Théorème 3.21 *Le ket $|x_0\rangle$ est vecteur propre de X , de valeur propre x_0 .*

En effet, le ket $|x_0\rangle$ représente — dans l'approximation unidimensionnelle — l'état d'une particule parfaitement localisée en x_0 : la fonction d'onde de cette particule est une masse de Dirac $\delta_{x_0}(x)$. L'action de l'observable *position* sur $\delta_{x_0}(x)$ est :

$$X[\delta_{x_0}](x) = x\delta_{x_0}(x) = x_0\delta_{x_0}(x)$$

En notation de Dirac, on écrira :

$$X|x_0\rangle = x_0|x_0\rangle \quad (3.11)$$

qui constitue l'**autre définition possible** de l'observable *position*. En effet, prenons le *bra* de cette expression :

$$\langle x_0|X = x_0\langle x_0|$$

et formons le produit scalaire avec le ket $|\psi\rangle$:

$$\langle x_0|X|\psi\rangle = x_0\langle x_0|\psi\rangle = x_0\psi(x_0)$$

Or l'écriture

$$\langle x_0|X|\psi\rangle = \langle x_0|(X|\psi\rangle)$$

est équivalente à

$$X[\psi](x_0)$$

On retrouve donc notre définition de départ, où on avait défini l'observable *position* par son action sur une fonction d'onde. Les définitions 3.10 et 3.11 sont donc équivalentes.

3.2. Comment décrire une grandeur physique ?

COMPLÉMENTS : **Représentation matricielle de l'observable position.** Comment donner une représentation matricielle à l'observable X ? Le problème vient de ce qu'il faut pour cela travailler sur une base de dimension infinie, par exemple la base de Dirac $\{|x_o\rangle\}$ paramétrée par l'indice **continu** x_o : la matrice possède donc un nombre infini de lignes et de colonnes. On peut tout de même donner une idée de la représentation, par exemple sur la base $\{|x_o\rangle\}$, en procédant comme suit. Puisqu'on cherche la représentation de X sur la base $\{|x_o\rangle\}$, on s'intéresse à l'élément de matrice

$$X_{x_o, x_1} = \langle x_o | X | x_1 \rangle$$

paramétré par les indices continus x_o et x_1 . $\langle x_o | X | x_1 \rangle$ représente le produit scalaire de $|x_o\rangle$ avec $X | x_1 \rangle$. On sait que X est défini par

$$X | x_1 \rangle = x_1 | x_1 \rangle.$$

On peut désormais expliciter $\langle x_o | X | x_1 \rangle$. On a

$$X_{x_o, x_1} = \langle x_o | X | x_1 \rangle = x_1 \langle x_o | x_1 \rangle$$

X est donc représenté par une matrice diagonale dans la base de Dirac $\{|x\rangle\}$, la valeur présente sur la diagonale étant précisément celle de l'indice :

$$\begin{array}{c}
 x_o \backslash x_1 \\
 \vdots \\
 1.0 \\
 \vdots \\
 1.1 \\
 \vdots \\
 1.2 \\
 \vdots
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 \cdots & 1.0 & \cdots & 1.1 & \cdots & 1.2 & \cdots \\
 \ddots & & & & & & \\
 & 1.0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 & \\
 & 0 & \ddots & \ddots & & \vdots & \\
 & \vdots & \ddots & 1.1 & \ddots & \vdots & \\
 & \vdots & & \ddots & \ddots & 0 & \\
 & 0 & \cdots & \cdots & 0 & 1.2 & \\
 & & & & & & \ddots
 \end{pmatrix}$$

A trois dimension, on généralise en définissant une **observable vectorielle** $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$, telle que :

$$\mathbf{R} | \mathbf{r}_0 \rangle = \mathbf{r}_0 | \mathbf{r}_0 \rangle$$

Explicitement, cette relation s'écrit :

$$X | \mathbf{r}_0 \rangle = x_0 | \mathbf{r}_0 \rangle$$

$$Y | \mathbf{r}_0 \rangle = y_0 | \mathbf{r}_0 \rangle$$

$$Z | \mathbf{r}_0 \rangle = z_0 | \mathbf{r}_0 \rangle$$

Il est évident que les trois observables X, Y et Z commutent deux à deux : par conséquent, on peut trouver un système total de vecteurs propres commun à ces trois observables (qui constituent en outre un ECOOC), construit par produit tensoriel des bases $\{|x_0\rangle, x_0 \in \mathbb{R}\}$, $\{|y_0\rangle, y_0 \in \mathbb{R}\}$ et $\{|z_0\rangle, z_0 \in \mathbb{R}\}$. On note

$$|x_0, y_0, z_0\rangle = | \mathbf{r}_0 \rangle = |x_0\rangle \otimes |y_0\rangle \otimes |z_0\rangle$$

Cette base constitue la **base de Dirac** que nous avons évoqué au paragraphe précédent.

Les nombres quantiques permettant de déterminer de manière univoque l'état de la particule (ici, la position) sont constitués par le triplet de valeurs propres (x_0, y_0, z_0) . Évidemment, un état propre de \mathbf{R} ne représente pas un état physique d'une particule quantique (elle serait parfaitement localisé), en revanche on peut le décrire par une superposition de tels états propres, *i.e.*

$$| \psi \rangle = \int \psi(x_0, y_0, z_0) |x_0, y_0, z_0\rangle dx_0 dy_0 dz_0$$

On voit à ce propos que les composantes du ket $|\psi\rangle$ sur la base de Dirac $|x_0, y_0, z_0\rangle$ sont simplement les valeurs de la fonction d'onde en chaque point de coordonnées (x_0, y_0, z_0) , ceci résulte simplement du caractère « échantillonneur » de la distribution de Dirac (mais attention, l'écriture précédente, bien que consacrée par l'usage en physique, n'a aucun sens en mathématique...).

Cette démarche est celle que nous suivrons également par la suite pour construire un état quelconque à partir des états propres d'une observable. Il faut comprendre que le choix d'une décomposition sur la base de Dirac, par exemple, n'est qu'un choix possible parmi tous les autres choix de base : base d'ondes monochromatiques planes, base d'états stationnaire (états d'énergie définie), base d'harmoniques sphériques (états de moment cinétique défini), etc. et que le choix dépend pour beaucoup du type de problème que l'on a à résoudre. Mais il faut aussi retenir que le choix d'une base de décomposition construite à partir des états propres d'une observable est un bon choix parce que, en vertu des 3^e et 4^e postulats, ces états possèdent un sens physique particulier.

3.2.4 L'observable *impulsion*

La définition de l'observable d'impulsion est symétrique de la précédente. Là encore, raisonnons à une dimension. L'observable représentant la projection de l'*impulsion* (*i.e.* la quantité de mouvement en l'absence de champ magnétique) sur l'axe Ox peut être définie, de manière équivalente, soit par son action sur une fonction d'onde, soit par son action sur un ket. Pour la première forme, on a :

$$\langle x | P_x | \psi \rangle = P_x[\psi](x) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x)$$

La généralisation à trois dimension est assez triviale. On définit une observable vectorielle $\mathbf{P} = (P_x, P_y, P_z)$, telle que

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | P_x | \psi \rangle &= P_x[\psi](\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(\mathbf{r}) \\ \langle \mathbf{r} | P_y | \psi \rangle &= P_y[\psi](\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \psi(\mathbf{r}) \\ \langle \mathbf{r} | P_z | \psi \rangle &= P_z[\psi](\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \psi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

que l'on écrit encore :

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

Définition 3.22 On note $|\mathbf{p}_0\rangle$ ou $|p_{0,x}, p_{0,y}, p_{0,z}\rangle$ le ket d'état d'une particule dont la fonction d'onde est l'onde monochromatique plane $\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}}$.

On appelle **base des ondes monochromatiques plane** la famille $\{|\mathbf{p}_0\rangle\}$ paramétrée par $\mathbf{p}_0 \in \mathbb{R}^3$. On admettra que cette famille constitue une base orthonormée.

On vérifie aisément que les états propres de cet observable sont les ondes monochromatiques planes, associées à la valeur propre (vectorielle) \mathbf{p}_0 . Du coup, on peut, de manière équivalente (voir exercice ci-dessous), définir l'observable d'impulsion de la manière suivante :

Définition 3.23 Le ket $|p_{0,x}\rangle$ est état propre de l'observable P_x , associé à la valeur propre $p_{0,x}$.

3.2. Comment décrire une grandeur physique ?

ce qui s'écrit explicitement :

$$P_x |p_{0,x}\rangle = p_{0,x} |p_{0,x}\rangle$$

(et même chose sur y et z lorsqu'on est à trois dimensions).

Exercice 3.5 Montrer que la définition 3.23 permet de retrouver l'action de l'observable sur une fonction d'onde.

3.2.5 L'observable Hamiltonien

A l'énergie potentielle $V(\mathbf{r})$ correspond l'observable $V(\mathbf{R})$, qui agit en représentation- x comme une multiplication⁵ scalaire par la fonction $V(x, y, z)$. L'hamiltonien d'un système correspond à l'énergie totale :

$$H = Ec + V = \frac{p^2}{2m} + V \quad (3.12)$$

A l'expression \mathbf{p}^2 correspond l'observable

$$\mathbf{P}^2 = P_x \circ P_x + P_y \circ P_y + P_z \circ P_z \quad (3.13)$$

(i.e. il faut appliquer 2 fois de suite l'opérateur P_x). A l'expression précédente correspond donc l'observable hamiltonien

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R}) \quad (3.14)$$

qui agit ainsi en représentation- r :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | H | \psi \rangle &= H[\psi](\mathbf{r}) & (3.15) \\ &= \frac{1}{2m} \langle \mathbf{r} | \mathbf{P}^2 | \psi \rangle + \langle \mathbf{r} | V(\mathbf{R}) | \psi \rangle \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) & (3.16) \end{aligned}$$

D'une manière générale, on construit une observable à partir d'une grandeur physique en transformant toutes les occurrences de x (de \mathbf{r} en 3 dimensions) par l'observable X (respectivement \mathbf{R}), et toutes les occurrences de \mathbf{p} par l'observable \mathbf{P} . Notez toutefois que :

- cette règle de correspondance n'est valable qu'en coordonnées cartésiennes,
- si les grandeurs scalaires commutent toujours, ce n'est pas toujours le cas entre observables associées, ce qui peut laisser subsister des ambiguïtés. Par exemple, prenons $\mathcal{A} = x p_x$: du point de vue scalaire on a bien entendu $x p_x = p_x x$, mais au niveau des observables on a $X \circ P_x \neq P_x \circ X$ car ces opérateurs ne commutent pas. Dans ce cas, A (l'observable associée à \mathcal{A}) pourrait avoir une forme dépendante de l'ordre dans lequel on considère les grandeurs scalaires avant d'appliquer la règle de correspondance. Pour lever l'ambiguïté, on convient d'adopter la forme symétrisée $A = \frac{1}{2}(X \circ P_x + P_x \circ X)$.

5. On peut le montrer sur un cas particulier. Par exemple, prendre un potentiel harmonique unidimensionnel $V(x) = x^2$, construire l'observable correspondant, à savoir $X^2 = X \circ X$, et l'appliquer à $\psi(x)$.

3.2.6 Le moment cinétique orbital

Le moment cinétique orbital \mathbf{L} d'une particule est défini en mécanique classique par $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ où \mathbf{r} représente la position de la particule et \mathbf{p} son impulsion⁶. Il lui correspond l'observable vectorielle

$$\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}, \quad (3.17)$$

dont la composante L_x a pour expression, en « représentation-x » (L_y et L_z étant obtenus par cyclicité),

$$L_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right).$$

3.3 Mesures et probabilités

3.3.1 Mesure d'une grandeur physique (3^e postulat)

Définition 3.24 La mesure d'une grandeur physique A ne peut donner comme résultat que l'une des valeurs propres de l'observable associée A .

Comme le résultat d'une mesure physique est nécessairement un nombre réel, l'observable associée ne doit admettre que des valeurs propres réelles. Les observables sont forcément des opérateurs hermitiques.

Soit A une observable admettant les fonctions propres $|\varphi_n\rangle$ et les valeurs propres réelles a_n . On a donc :

$$A |\varphi_n\rangle = a_n |\varphi_n\rangle \quad (3.18)$$

On suppose que les $|\varphi_n\rangle$ sont normées. Puisque A est hermitique, nous savons que deux fonctions propres associées à des valeurs propres distinctes sont orthogonales : l'ensemble des fonctions propres d'une observable forme donc une base orthonormée.

Le spectre des valeurs que peut prendre la grandeur physique mesurée est fourni par l'ensemble des valeurs propres de l'observable A .

Exercice 3.6 Les fonctions $|x_o\rangle$ sont vecteurs propres de l'observable X , et les ondes planes $|p_o\rangle$ sont vecteurs propres de l'observable P . En déduire les résultats possibles d'une mesure de position, et d'une mesure d'impulsion.

3.3.2 Prédiction des résultats d'une mesure (4^e postulat)

Pour simplifier, nous nous plaçons ici dans le cas où les valeurs propres de l'observable A ne sont pas dégénérées, *i.e.* à chaque valeur propre correspond alors un et un seul vecteur propre.

Définition 3.25 Lorsque l'on effectue une mesure de la grandeur physique A sur une particule qui est dans un état décrit par le ket d'état $|\psi(t)\rangle$, la probabilité $\mathcal{P}(a_i)$ que le résultat de la mesure soit une valeur propre a_i de A , associée au vecteur propre $|\varphi_i\rangle$ est donnée par :

$$\mathcal{P}(a_i) = \langle \psi(t) | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \psi(t) \rangle = |\langle \varphi_i | \psi(t) \rangle|^2$$

La fonction d'onde $|\psi\rangle$, qui n'est pas forcément fonction propre de A , peut être développée sur la base $\{|\varphi_i\rangle\}$:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\varphi_i\rangle \quad (3.19)$$

6. \times représente le produit vectoriel.

3.3. Mesures et probabilités

La condition de normalisation de $|\psi\rangle$ entraîne (le montrer) que la somme des termes c_i^2 est égale à l'unité. De plus, la probabilité que le résultat d'une mesure donne la valeur propre a_i est aussi donnée par $|c_i|^2$. En effet

$$\langle \varphi_i | \psi \rangle = c_i \quad (3.20)$$

et donc

$$\mathcal{P}(a_i) = |c_i|^2 \quad (3.21)$$

3.3.3 Exemple : mesure de la position d'une particule quantique

Toute mesure d'une position donne un résultat appartenant au spectre de valeurs propres de l'observable X . L'équation aux valeurs propres de X est (cf. exercice précédent)

$$X |x_o\rangle = x_o |x_o\rangle \quad (3.22)$$

ce qui montre que le spectre de valeurs propres de X est le corps des réels, et que l'ensemble de ses fonctions propres est la base de Dirac $|x_o\rangle$ (avec $\langle x_o | x_1 \rangle = 0$ si $x_o \neq x_1$, 1 sinon).

La probabilité d'obtenir une valeur x_o particulière comme résultat d'une mesure de position sur une particule se trouvant, à l'instant t , dans l'état $|\psi(t)\rangle$ est donc :

$$\mathcal{P}(x_o) = |\langle x_o | \psi(t) \rangle|^2 = |\psi(x_o, t)|^2 \quad (3.23)$$

Nous retrouvons ainsi, à partir d'un postulat beaucoup plus général, le lien que nous avons établi entre la probabilité de présence de la particule et sa fonction d'onde.

Exercice 3.7 Montrer que la probabilité de mesurer une valeur particulière p_o de l'impulsion d'une particule de fonction d'onde $\psi(x)$ est donnée par $|\bar{\psi}(p_o)|^2$, où $\bar{\psi}(p_o)$ est la transformée de Fourier de la fonction d'onde.

COMPLÉMENTS : SPECTRE DE VALEURS PROPRES DÉGÉNÉRÉES. Si plusieurs vecteurs propres $|\varphi_i^n\rangle$ sont associés à la même valeur propre a_i , la probabilité $\mathcal{P}(a_i)$ que le résultat d'une mesure soit la valeur propre a_i est donnée par :

$$\mathcal{P}(a_i) = \sum_n \langle \psi(t) | \varphi_i^n \rangle \langle \varphi_i^n | \psi(t) \rangle = \sum_n |\langle \varphi_i^n | \psi(t) \rangle|^2 \quad (3.24)$$

On peut considérer $|\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|$ comme un opérateur de projection sur le vecteur propre $|\varphi_i\rangle$. On vérifie notamment que cet opérateur a les propriétés d'un projecteur, *i.e.* $P \circ P = P$:

$$(|\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|)(|\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|) = |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | = |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| \quad (3.25)$$

car $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$ puisque les vecteurs propres sont normés. On vérifie également que :

$$(|\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|) |\varphi_i\rangle = |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = |\varphi_i\rangle \quad (3.26)$$

Dans la même optique, on peut considérer

$$\sum_n |\varphi_i^n\rangle \langle \varphi_i^n|$$

comme un opérateur de projection sur le sous-espace vectoriel associé à la valeur propre a_i et sous-tendu par l'ensemble des vecteurs propres $|\varphi_i^n\rangle$.

Si nous appelons P_i le projecteur sur le sous-espace vectoriel associé à la valeur propre a_i (sachant que ce sous-espace peut être de dimension 1 ce qui inclut le cas des valeurs propres non-dégénérées), alors on peut écrire le 4^e postulat en faisant intervenir simplement la valeur moyenne de ce projecteur dans l'état $|\psi\rangle$:

$$P(a_i) = \langle \psi(t) | P_i | \psi(t) \rangle = \langle P_i \rangle_\psi \quad (3.27)$$

3.3.4 Réduction du paquet d'onde (5^e postulat)

Définition 3.26 Si la mesure d'une grandeur physique A , réalisée sur un système se trouvant dans l'état $|\psi\rangle$, donne le résultat a_n , l'état du système immédiatement après la mesure est l'état propre $|\varphi_n\rangle$ associé à la valeur propre a_n .

Ce postulat détermine donc l'effet d'une opération de mesure sur l'état du système : on voit que, si le système n'est pas **avant la mesure** dans un état propre de l'observable mesurée — par exemple l'énergie —, alors il est irrémédiablement perturbé par l'opération de mesure, puisque son état est « subitement » projeté sur un vecteur propre de l'opérateur. Cette perturbation est incontrôlable car on ne sait pas à l'avance — sauf cas trivial où la probabilité est nulle sauf pour une valeur particulière a_n — quel sera le résultat de la mesure, donc sur quel état propre l'état du système sera projeté. Ainsi, si l'état du système avant la mesure s'écrit

$$|\psi\rangle = \frac{1}{2} |\varphi_1\rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} |\varphi_2\rangle \quad (3.28)$$

et si le résultat de la mesure donne a_1 — d'après ce qui précède, il y a $(1/2)^2 = 1/4 = 25\%$ de chance de l'obtenir — alors l'état du système immédiatement après la mesure a été *réduit* à l'état propre $|\varphi_1\rangle$.

Le fait que l'état de la particule immédiatement après la mesure soit un vecteur propre $|\varphi_n\rangle$ de l'observable mesurée, conduit à donner une interprétation nouvelle du nombre :

$$\langle \varphi_n | \psi(t) \rangle$$

D'après le 4^e postulat, le module au carré de ce nombre représente la probabilité de trouver a_n comme résultat d'une mesure de A . Or, si on obtient **effectivement** ce résultat, le 5^e postulat affirme que l'état du système après la mesure est précisément le vecteur propre $|\varphi_n\rangle$. Pour cette raison, on appelle :

- **amplitude de probabilité de transition** de l'état $|\psi(t)\rangle$ vers l'état $|\varphi_n\rangle$, le nombre $\langle \varphi_n | \psi(t) \rangle$;
- **probabilité de transition** de l'état $|\psi(t)\rangle$ vers l'état $|\varphi_n\rangle$, le module au carré de ce nombre, *i.e.* $|\langle \varphi_n | \psi(t) \rangle|^2$.

Exercice 3.8 Ce postulat possède une conséquence intéressante : en effet, si l'on mesure la même grandeur (par exemple, l'impulsion), à deux instants très rapprochés, sur le même système, on sait, dès l'obtention du résultat de la première mesure, quel sera celui de la seconde. Pourquoi ?

Remarque 3.9 Lorsque l'observable mesurée possède des valeurs propres dégénérées, on doit utiliser une autre formulation du postulat car il y a plusieurs états propres associés à chaque valeur propre. Dans ce cas, l'état du système immédiatement après la mesure est

$$\frac{P_n |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | P_n | \psi \rangle}} \quad (3.29)$$

où P_n est le projecteur sur le sous-espace vectoriel associé à la valeur propre a_n , défini précédemment en (3.24). Le facteur au dénominateur assure simplement que l'état après la mesure est normé si $|\psi\rangle$ l'est avant la mesure.

3.4. Évolution temporelle d'un état quantique (6^epostulat)

3.4 Évolution temporelle d'un état quantique (6^epostulat)

En mécanique newtonienne, toute l'information relative au mouvement d'une particule est contenue dans la donnée, à un instant initial, du couple (\mathbf{r}_0, t_0) , à partir duquel la *loi fondamentale de la dynamique* $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ permet de déterminer la trajectoire $\{\mathbf{r}, t\}$ à chaque instant. Puisque en mécanique quantique, c'est la fonction d'onde qui contient effectivement toute l'information permettant de caractériser une particule quantique, il devient indispensable de disposer, là aussi, d'une équation permettant de déterminer l'expression de $\psi(\mathbf{r}, t)$ à tout instant, et ce à partir de la donnée :

- des forces exercées sur la particule,
- d'un état initial $\psi(\mathbf{r}, t_0)$

Définition 3.27 6^epostulat : L'évolution dans le temps de la fonction d'onde $|\psi(t)\rangle$ est régie par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi\rangle \quad (3.30)$$

où H est l'hamiltonien du système.

En « représentation-x », l'équation de Schrödinger s'écrit donc :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = H[\psi(\mathbf{r}, t)] \quad (3.31)$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.32)$$

où l'opérateur Δ représente le Laplacien :

$$\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

L'équation de Schrödinger est une équation aux dérivées partielles dont la résolution fournit en général une infinité de solutions. Les propriétés exigées par la fonction d'onde (notamment les conditions de norme et de continuité) permettent de retenir les solutions qui sont compatibles avec le problème étudié. Comme c'est une équation aux dérivées partielles linéaire et homogène (mais pas à coefficients constants, à cause du terme $V(\mathbf{r})$), on peut appliquer le principe de superposition comme en électromagnétisme. Cela permet notamment de justifier l'existence de phénomènes d'interférence pour les particules quantiques.

Notons que, dans un problème à une dimension, cette équation se réduit à :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t)$$

3.5 États stationnaires

On dit qu'un système est dans un état stationnaire lorsque son énergie totale est une **constante du mouvement**. Il s'agit :

- des systèmes isolés ;
- des systèmes plongés dans un champ extérieur au système, mais **indépendant du temps**.

Ainsi, c'est le cas d'une particule plongée dans un champ électrique ou magnétique constant dans le temps : il peut s'agir d'un électron soumis au champ électrique créé par

le noyau atomique, d'un gaz d'électrons libres dans un métal plongé dans un champ magnétique, etc.

En revanche, ce n'est pas le cas si un rayonnement électromagnétique est incident sur le système, car dans ce cas les champs électrique et magnétique dépendent sinusoidalement du temps et il y a échange d'énergie entre le rayonnement et le système.

D'un point de vue formel, l'observable associée à la grandeur physique « énergie totale du système » est l'hamiltonien, dont l'expression en *représentation-x* est :

$$H[\varphi(\mathbf{r})] = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r})$$

L'hamiltonien joue donc un rôle fondamental dans l'étude des états stationnaires.

3.5.1 Définitions

Définition 3.28 On appelle *état stationnaire* un état quantique défini par :

- une valeur particulière E_n de l'énergie, appelée **niveau d'énergie**, appartenant au spectre de valeurs propres de l'hamiltonien ;
- un ket $|\varphi_n\rangle$, solution de l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien, pour cette valeur E_n de l'énergie ;

Un état stationnaire est donc un couple $(E_n, |\varphi_n\rangle)$ défini *formellement* par **l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien**⁷ :

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad (3.33)$$

En **représentation-x**, l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien prend la forme suivante :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \varphi_n(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r}) = E_n \varphi_n(\mathbf{r}). \quad (3.34)$$

3.5.2 Origine de la quantification de l'énergie atomique

D'après le troisième postulat, le spectre des valeurs propres de l'hamiltonien fournit l'ensemble des résultats possibles d'une mesure de l'énergie du système. L'éventuelle quantification de l'énergie d'un système quantique découle donc simplement de l'application de ce postulat à l'hamiltonien, dans le cas où son spectre de valeurs propres est **discret** : c'est la cas à chaque fois qu'on a affaire à un **état lié**, par exemple lorsqu'on considère un électron dans un atome. En effet, les conditions aux limites imposées à la fonction d'onde $\varphi(\mathbf{r})$, traduisant le fait qu'elle doit être de carré sommable, conduisent alors systématiquement à un spectre **discret** de valeurs propres $\{E_1, E_2, \dots\}$, associées à un ensemble discret de vecteurs (ou fonctions) propres $\{\varphi_1, \varphi_2, \dots\}$. L'ensemble $\{E_1, E_2, \dots\}$ constitue alors l'ensemble des **niveaux d'énergie** du système : tout résultat d'une mesure de l'énergie du système (par exemple, lorsque celui-ci émet un photon) appartient nécessairement à cet ensemble de valeurs.

Dans le cas d'un état libre ou de **diffusion**, en revanche, la résolution de l'équation aux valeurs propres de H conduit souvent à un spectre continu (ou en partie continu) de valeurs propres. Toute valeur réelle positive est alors un résultat possible d'une mesure de l'énergie, et le spectre énergétique est continu. Par exemple, un électron **libre** peut, s'il est accéléré, rayonner de l'énergie électromagnétique à toutes les fréquences.

⁷. Cette équation est aussi appelée *équation de Schrödinger indépendante du temps* ou *équation des états stationnaires*.

3.5. États stationnaires

3.5.3 Évolution temporelle d'un état stationnaire

Pour déterminer l'évolution temporelle d'un système quantique se trouvant **initialement** dans un état stationnaire d'énergie E , il faut résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps (6^e postulat) :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = H[\psi(\mathbf{r}, t)] \quad (3.35)$$

La méthode de séparation des variables (\mathbf{r} et t sont indépendantes) permet de factoriser la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ en une partie spatiale $\varphi(\mathbf{r})$ et une partie temporelle $f(t)$, soit

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) f(t) \quad (3.36)$$

où $f(0) = 1$ afin que $\psi(\mathbf{r}, 0) = \varphi(\mathbf{r})$, le système étant initialement dans un état stationnaire $\varphi(\mathbf{r})$.

En injectant l'expression précédente dans l'équation (3.35), on obtient d'abord

$$i\hbar \varphi(\mathbf{r}) \frac{df(t)}{dt} = f(t) H[\varphi(\mathbf{r})], \quad (3.37)$$

puis, en divisant par $\varphi(\mathbf{r}) f(t)$, la forme définitive suivante

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{\varphi(\mathbf{r})} H[\varphi(\mathbf{r})]. \quad (3.38)$$

$\varphi(\mathbf{r})$ étant un état stationnaire d'énergie E , on a

$$H[\varphi(\mathbf{r})] = E\varphi(\mathbf{r}) \quad (3.39)$$

d'où

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = E \quad (3.40)$$

qui, une fois intégrée, conduit à

$$f(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad (3.41)$$

Finalement, pour un système qui se trouve initialement dans un état stationnaire, la fonction d'onde complète $\psi(\mathbf{r}, t)$ est de la forme :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar} \quad (3.42)$$

On note immédiatement que la probabilité de présence de la particule dans un tel état, est indépendant du temps, puisque

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\varphi(\mathbf{r})|^2. \quad (3.43)$$

Le système **reste** donc dans un état stationnaire (d'où son nom...), du moins tant qu'on ne le perturbe pas, *i.e.* qu'on ne lui fournit pas d'énergie.

Il faut noter qu'un tel état n'est pas réaliste physiquement, puisqu'il devrait posséder une durée de vie infinie, en vertu de la relation d'incertitude $\delta E \delta t \geq \hbar$, ce que traduit d'ailleurs le fait que la probabilité de présence de la particule dans un tel état **n'évolue pas dans le temps** (donc cet état possède une durée infinie). En fait, l'état physique est un paquet d'onde, *i.e.* une superposition d'états stationnaires, dont la largeur δE peut être plus ou moins étroite, selon la durée de vie de l'état. C'est d'ailleurs là l'origine de la largeur naturelle des raies d'un spectre d'émission.

3.5.4 Évolution temporelle d'un état quelconque

En notation de Dirac, l'évolution d'un état stationnaire d'énergie E_n s'écrit :

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iE_n t/\hbar} |\varphi_n\rangle$$

Un état quelconque peut être décrit comme une superposition d'états stationnaires. Par exemple, à $t = 0$,

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n(0) |\varphi_n\rangle$$

Comme l'équation de Schrödinger est linéaire, l'évolution temporelle de $|\psi(t)\rangle$ est :

$$\boxed{|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n\rangle = \sum_n c_n(0) e^{-iE_n t/\hbar} |\varphi_n\rangle} \quad (3.44)$$

En **représentation-x**, cette équation s'écrit :

$$\boxed{\psi(x, t) = \sum_n c_n(0) e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n(x)} \quad (3.45)$$

Ces résultats ne sont naturellement valables que pour une particule soumise à des forces **indépendantes du temps** ; dès qu'un terme dépendant du temps apparaît dans l'hamiltonien (par exemple : champ électromagnétique dû à une onde incidente sur un atome), l'évolution de l'état quantique de la particule est donné par l'équation des perturbations dépendant du temps, exposée au chapitre *Méthodes d'approximations*.

Remarque 3.10 Cette méthode de résolution de l'équation de Schrödinger est à rapprocher de la méthode utilisée en physique vibratoire, consistant à rechercher une solution comme superposition de modes propres. En somme, on résout l'équation, non pas directement par intégration, mais en cherchant une solution dans un espace vectoriel (ou fonctionnel en représentation-x), en l'occurrence l'espace construit à partir des états propres de l'hamiltonien.

3.5.5 Parité

Le résultat suivant permettra souvent de trouver plus rapidement les états stationnaires lorsqu'on aura réussi, par un changement de repère *ad hoc*, à mettre en évidence une symétrie. Bien entendu, ce n'est pas toujours possible, mais il est toutefois assez fréquent que les objets d'étude, atomes, noyaux, molécules, etc. présentent une symétrie, au moins de parité.

Théorème 3.29 Soit une particule soumise au potentiel $V(\mathbf{r})$. Si le potentiel est **pair**, les solutions de l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien sont, soit paires, soit impaires, i.e. possèdent une parité définie.

DÉMONSTRATION : Un potentiel $V(\mathbf{r})$ pair vérifie :

$$V(\mathbf{r}) = V(-\mathbf{r})$$

Nous allons montrer que les solutions de l'équation aux valeurs propres de H sont, soit symétriques (paires), soit antisymétriques (impaires).

Au point \mathbf{r} , l'équation des états stationnaires s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) = E \varphi(\mathbf{r}). \quad (3.46)$$

3.6. Évolution des valeurs moyennes

Au point $-\mathbf{r}$, on a par conséquent

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(-\mathbf{r}) + V(-\mathbf{r})\varphi(-\mathbf{r}) = E\varphi(-\mathbf{r}), \quad (3.47)$$

d'où, puisque le potentiel est symétrique,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(-\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\varphi(-\mathbf{r}) = E\varphi(-\mathbf{r}) \quad (3.48)$$

Les équations (3.46) et (3.48) sont identiques vis-à-vis de φ , et par conséquent $\varphi(\mathbf{r})$ et $\varphi(-\mathbf{r})$ sont toutes deux solutions de l'équation de Schrödinger. Puisque l'équation de Schrödinger est linéaire, on a donc

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon\varphi(-\mathbf{r}),$$

et, en changeant \mathbf{r} en $-\mathbf{r}$,

$$\varphi(-\mathbf{r}) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}),$$

d'où finalement

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon^2\varphi(\mathbf{r}).$$

La solution de cette équation est $\varepsilon^2 = 1$, c'est-à-dire $\varepsilon = \pm 1$.

3.6 Évolution des valeurs moyennes

3.6.1 Valeur moyenne d'une grandeur physique

Soit $|\psi\rangle$ le vecteur décrivant l'état d'un système et A une observable ayant un spectre discret de valeurs propres $\{a_n\}$ et de vecteurs propres $\{|\varphi_n\rangle\}$. Imaginons que nous pouvons réaliser, sur le même système se trouvant à chaque fois dans le même état $|\psi\rangle$, une infinité de mesure de la grandeur physique \mathcal{A} associée à A . Chaque résultat particulier a_n d'une mesure est associé à une probabilité $\mathcal{P}(a_n)$, et on peut définir la valeur moyenne des mesures de la grandeur physique par

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_\psi &= \sum_n a_n \mathcal{P}(a_n) \\ &= \sum_n a_n \langle \psi | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \psi \rangle \\ &= \sum_n \langle \psi | A | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \psi \rangle \end{aligned}$$

soit finalement :

$$\boxed{\langle A \rangle_\psi = \langle \psi | A | \psi \rangle} \quad (3.49)$$

en notation de Dirac, et

$$\boxed{\langle A \rangle_\psi = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) A \psi(x) dx} \quad (3.50)$$

en représentation- x . On a utilisé la relation de fermeture sur la base $\{|\varphi_n\rangle\}$, $\sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| = 1$. L'équation (3.49) correspond à la formulation « bra-ket » de la valeur moyenne, tandis que l'équation (3.50) fait explicitement intervenir les fonctions d'onde (dans un problème à 3 dimensions, il faudrait intégrer sur tout l'espace).

Considérons par exemple une particule se déplaçant suivant l'axe O_x et dont l'état est décrit par le vecteur $|\psi\rangle$. La valeur moyenne de la position est

$$\langle X \rangle_\psi = \langle \psi | X | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* x \psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi^* \psi dx,$$

relation parfaitement cohérente, puisque $\psi^* \psi dx = |\psi(x)|^2 dx$ représente la probabilité de présence de la particule dans l'intervalle $[x, x + dx]$.

Pour une particule libre se trouvant dans un état stationnaire φ_n d'énergie E_n , la valeur moyenne de l'hamiltonien H est

$$\langle H \rangle_{\varphi_n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n^* \mathbf{H}[\varphi_n] dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n^* E_n \varphi_n dx = E_n$$

3.6.2 Évolution temporelle d'une valeur moyenne

Théorème 3.30 Soit H l'hamiltonien d'un système quantique décrit par le vecteur d'état $|\psi\rangle$, et A une observable du système associée à la grandeur physique \mathcal{A} . L'évolution temporelle de la valeur moyenne de \mathcal{A} est indiquée par l'équation :

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} \langle A \rangle_{\psi} = \langle [A, H] \rangle_{\psi} + i\hbar \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle_{\psi}} \quad (3.51)$$

DÉMONSTRATION : La valeur moyenne de la grandeur physique \mathcal{A} étant donnée par l'équation (3.49),

$$\langle A \rangle_{\psi} = \langle \psi | A | \psi \rangle,$$

sa dérivée par rapport au temps est

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_{\psi} = \left\langle \frac{d\psi}{dt} \middle| A | \psi \right\rangle + \langle \psi | \frac{\partial A}{\partial t} | \psi \rangle + \langle \psi | A \left| \frac{d\psi}{dt} \right\rangle \quad (3.52)$$

Compte tenu de l'équation de Schrödinger (3.30)

$$i\hbar \left| \frac{d\psi}{dt} \right\rangle = H | \psi \rangle$$

et de son équation conjuguée hermitique (notez le signe moins dû à l'antilinearité du produit scalaire)

$$-i\hbar \left\langle \frac{d\psi}{dt} \middle| = \langle \psi | H \quad (3.53)$$

on obtient, en remplaçant terme à terme,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle_{\psi} &= \langle \psi | \frac{HA}{i\hbar} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial A}{\partial t} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{AH}{i\hbar} | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \frac{[A, H]}{i\hbar} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial A}{\partial t} | \psi \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle_{\psi} + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle_{\psi} \end{aligned}$$

Cette équation montre qu'une grandeur physique reste en valeur moyenne constante au cours du temps si son observable :

- ne dépend pas explicitement du temps,
- et commute avec H .

Choisissons d'abord $A = H$. On a bien entendu $[H, H] = 0$, puisqu'un opérateur commute toujours avec lui-même. Si H ne dépend pas explicitement du temps, ce qui est le cas si l'énergie potentielle ne dépend pas du temps⁸, l'énergie moyenne $\langle H \rangle$ (au sens de la

8. Est ainsi exclu de cette situation le cas d'un atome en interaction avec une onde électromagnétique, auquel cas de l'énergie est transférée du champ électromagnétique vers l'atome sous forme de photons, et vice-versa.

3.7. Théorèmes d'Ehrenfest

mesure quantique) est donc une constante du mouvement. En mécanique quantique, l'énergie moyenne d'un système isolé se conserve donc dans le temps, ce qui était déjà le cas en mécanique newtonienne. En revanche, et ceci est une propriété spécifique aux systèmes quantiques, cette même énergie peut fluctuer autour de sa valeur moyenne, et ce **même pour un système isolé**.

Soit une particule de masse m dans un potentiel $V(\mathbf{r})$ et choisissons maintenant $A = P_x$. Pour approfondir notre parallèle avec la mécanique newtonienne, nous allons étudier sous quelles conditions la quantité de mouvement P_x se conserve **en moyenne**. Nous savons que l'observable P_x ne dépend pas explicitement du temps. Nous savons également que $[X, P_x] = i\hbar$, mais que $[Y, P_x] = [Z, P_x] = 0$ d'une part, et que $[\mathbf{P}^2, P_x] = 0$ d'autre part car les différentes composantes de \mathbf{P} commutent entre elles (rappelons que $\mathbf{P}^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2$). Par conséquent, l'hamiltonien $H = \mathbf{P}^2/2m + V(\mathbf{R})$ ne commute avec P_x que si $V(\mathbf{r})$ ne dépend pas de x (i.e. $V(\mathbf{r}) = V(y, z)$).

A titre d'exemple, considérons le potentiel $V(\mathbf{r}) = x^2 + y^2 + z^2$. Le calcul du commutateur de H et P_x donne, en vertu des considérations précédentes,

$$\begin{aligned} [H, P_x] &= [\mathbf{P}^2/2m + V(\mathbf{R}), P_x] \\ &= [\mathbf{P}^2/2m, P_x] + [V(\mathbf{R}), P_x] \\ &= [V(\mathbf{R}), P_x] \\ &= [X^2 + Y^2 + Z^2, P_x] \\ &= [X^2, P_x] \\ &\neq 0. \end{aligned}$$

Il n'est pas nul, et il faut en déduire que la quantité de mouvement P_x ne se conserve pas **en moyenne** si le potentiel dépend de x .

Nous voyons en revanche qu'un potentiel de la forme $V(\mathbf{r}) = y^2 + z^2$ aurait donné un commutateur $[H, P_x]$ nul. Dans ce dernier cas, il y aurait donc conservation de la **valeur moyenne** de P_x au cours du mouvement de la particule, tout comme en mécanique classique. Mais attention, seule la valeur moyenne $\langle P_x \rangle$ se conserve, P_x pouvant **fluctuer** autour de cette valeur moyenne même en l'absence de forces extérieures.

Ce dernier point est fondamental lorsqu'on applique les équations de la mécanique quantique aux systèmes macroscopiques. Pour ces derniers, en effet, les fluctuations deviennent négligeables, et l'on peut confondre les grandeurs mesurées avec leur valeur moyenne. Le respect des équations de la mécanique newtonienne pour les systèmes macroscopiques est ainsi assuré.

3.7 Théorèmes d'Ehrenfest

Les deux théorèmes d'Ehrenfest vont nous permettre de préciser quantitativement les remarques précédentes.

Théorème 3.31 Premier théorème d'Ehrenfest : les valeurs moyennes des observables **position** et **impulsion** sont liées par les relations suivante :

$$\boxed{m \frac{d}{dt} \langle X \rangle = \langle P_x \rangle} \quad (3.54)$$

et les relations analogues entre les couples (Y, P_y) et (Z, P_z)

Ce théorème constitue l'équivalent quantique, **en ce qui concerne les valeurs moyennes**, de la relation newtonienne (non-relativiste) $\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{r}}$.

DÉMONSTRATION : L'application de l'équation 3.51 aux observables X et P_x permet en effet de faire le lien avec le principe fondamental de la mécanique classique. Soit une particule de masse m placée dans un potentiel $V(\mathbf{r})$. Son Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(\mathbf{R}) = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m} + V(X, Y, Z)$$

Appliquons l'équation d'évolution des valeurs moyennes (3.51) à X et P_x . On obtient, dans le cas où V ne dépend pas du temps,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle X \rangle &= \langle [X, H] \rangle \\ &= \frac{1}{2m} \langle [X, P_x^2 + P_y^2 + P_z^2] \rangle + \langle [X, V(X, Y, Z)] \rangle \\ &= \frac{1}{2m} \langle [X, P_x^2] \rangle \\ &= \frac{1}{2m} 2i\hbar \langle P_x \rangle \\ &= i\hbar \frac{\langle P_x \rangle}{m} \end{aligned}$$

Or $[X, V(X, Y, Z)] = 0$ car les composants de \mathbf{R} commutent entre elles. En outre, on montre aisément, en explicitant l'expression de $P_x = i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, et en exploitant le fait que $[X, P_x] = i\hbar$, que $[X, P_x^2] = 2i\hbar P_x$.

Théorème 3.32 Second théorème d'Ehrenfest : Soit un système quantique soumis au potentiel $V(x, y, z)$ associé à l'observable $V(X, Y, Z)$. Alors on a :

$$\boxed{\frac{d\langle P_x \rangle}{dt} = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial X} \right\rangle} \quad (3.55)$$

et les relations analogues entre les couples (Y, P_y) et (Z, P_z)

Nous trouvons là encore, entre les valeurs moyennes tout au moins, une relation assez analogue au principe fondamental de la dynamique.

DÉMONSTRATION : Calculons la dérivée par rapport au temps de P_x ,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle P_x \rangle &= \frac{i}{\hbar} \langle [H, P_x] \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle [V(X, Y, Z), P_x] \rangle. \end{aligned}$$

Nous pouvons calculer $[V(X, Y, Z), P_x]$ en exploitant le fait que $V(X, Y, Z)$ peut être développée en puissances de X, Y et Z . Comme P_x commute de toute façon avec Y et Z , donc également avec leurs puissances, seules les puissances de X nous intéressent. On peut d'abord montrer la relation de récurrence

$$[P_x, X^n] = -i\hbar X^{n-1} + X [P_x, X^{n-1}]$$

Par récurrence (jusqu'à obtenir $[P_x, X] = -i\hbar$), on obtient ensuite

$$[P_x, X^n] = -i\hbar n X^{n-1},$$

ce qui montre qu'au facteur $-i\hbar$ près, P_x agit comme un dérivateur. En généralisant à l'ensemble du développement en série de Taylor de $V(X) = \sum_n a_n X^n$, on en déduit la relation

$$[P_x, V(X)] = -i\hbar V'(X).$$

Par conséquent,

$$[H, P_x] = \left\langle i\hbar \frac{\partial V}{\partial X} \right\rangle.$$

3.8. L'essentiel...

On peut condenser ces diverses relations dans une écriture vectorielle :

$$m \frac{d}{dt} \langle \mathbf{R} \rangle = \langle \mathbf{P} \rangle$$

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{P} \rangle = - \langle \nabla V(R) \rangle$$

En combinant ces deux relations, on retrouve ainsi une relation très analogue à l'équation de Newton en mécanique classique,

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \mathbf{R} \rangle = - \langle \nabla V(\mathbf{R}) \rangle .$$

Lorsque les fluctuations sont négligeables (ce qui est le cas des systèmes macroscopiques), le paquet d'onde décrivant la particule possède un pic très étroit (faible dispersion Δx), et $\langle \mathbf{R} \rangle$ s'identifie avec la position classique de la particule, puisque toutes les mesures donnent presque toujours le même résultat. Dans ce même cas, la valeur moyenne de $\nabla V(\mathbf{R})$ s'identifie avec la résultante des forces exercées sur la particule.

Le théorème d'Ehrenfest exprime donc le fait que, lorsque le paquet d'onde décrivant la particule possède une faible dispersion spatiale, donc correspond à un état quasi-classique de la particule, les relations entre grandeurs physiques sont les mêmes qu'en mécanique classique. Ce résultat exprime notamment le fait que le mouvement d'ensemble du paquet d'onde associé à une particule obéit aux lois de la mécanique classique. Autrement dit, la mécanique quantique redonne les lois de la mécanique classique, quand on ne considère que les valeurs moyennes, *i.e.* lorsqu'on ignore (ou que l'on peut négliger, comme dans le cas des systèmes macroscopiques) le détail du comportement (probabiliste) microscopique du système étudié.

3.8 L'essentiel...

- L'état d'une particule quantique est décrit par un vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ dont l'évolution temporelle est régie par l'équation de Schrödinger (6^epostulat) $i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = H |\psi(t)\rangle$.
- en **représentation-x**, ce vecteur d'état s'identifie avec la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ de la particule ; le module au carré de la fonction d'onde représente la densité de probabilité de présence de la particule dans un élément de volume infinitésimal entourant le point \mathbf{r} à l'instant t . Pour que cette probabilité ait un sens, la fonction d'onde doit être normée à 1 ;
- à chaque grandeur physique \mathcal{A} est associé un opérateur hermitique A , appelé **observable**, et dont le spectre de **valeurs propres** constitue l'ensemble des résultats possibles d'une mesure de cette grandeur ; la probabilité $\mathcal{P}(a_n)$ d'obtenir comme résultat d'une mesure de \mathcal{A} une valeur propre a_n particulière est égale au carré du module de la projection du vecteur d'état sur le vecteur propre $|\varphi_n\rangle$ associé à a_n : $|\langle \varphi_n | \psi(t) \rangle|^2$;
- ces postulats sont appliqués, notamment, à l'obtention des niveaux d'énergie et des états stationnaires d'une particule quantique, à l'aide de l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien $H |\varphi\rangle = E |\varphi\rangle$; un état quelconque du système peut alors être construit par combinaison linéaire des états stationnaires ;
- le théorème d'Ehrenfest, déduit de l'équation d'évolution des valeurs moyennes, montre que les lois de la dynamique quantique tendent vers les lois newtoniennes lorsque le paquet d'onde décrivant la particule est quasi-classique.

Chapitre 3. Postulats de la mécanique quantique

Chapitre 4

Études de cas

L'équation de Schrödinger est une équation linéaire à coefficients non-constants — en raison du terme $V(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})$ —, et les problèmes exactement solubles analytiquement sont rares. Parmi ceux-ci, les problèmes faisant intervenir des potentiels constants par morceau et des discontinuités sont particulièrement intéressants car leur étude mathématique se ramène alors à la résolution d'une équation différentielle du 2^e ordre linéaire et à coefficients constants.

En outre, une discontinuité de potentiel représente un phénomène physique qui, spatialement, varie infiniment rapidement, donc de toute façon plus rapidement que la longueur d'onde de n'importe quelle particule : ils donnent donc forcément lieu à des phénomènes quantiques.

Enfin, ces modèles fournissent malgré leur extrême naïveté, des résultats intéressants : effet tunnel, diffusion, oscillations et résonances quantiques...

Les cas que nous allons traiter seront souvent ramenés à des modèles unidimensionnels par soucis de simplicité, bien que les résultats soient souvent très proches d'un cas tridimensionnel. Nous considérerons donc des particules en mouvement selon un axe O_x , plongées dans un potentiel $V(x)$ — indépendant du temps — subissant des discontinuités¹.

4.1 Particule confinée dans un puits de potentiel

4.1.1 Puits carré infini

Considérons une particule, par exemple un électron, soumise au potentiel $V(x)$ défini figure 4.1. Ce modèle de potentiel constitue le modèle le plus simple que l'on puisse imaginer pour traduire, par exemple, l'interaction entre un électron et le noyau atomique. Certes, l'allure du potentiel est parfaitement irréaliste (notamment par le fait que l'énergie potentielle est infinie dans certaines régions de l'espace), mais l'ingrédient essentiel y est : l'électron se trouve dans un **état lié**, et nous voulons montrer que c'est là l'origine de la quantification de son énergie.

Nous allons amorcer l'étude de ce modèle par le calcul des états stationnaires. On notera E_n l'énergie d'un tel état, $|\varphi_n\rangle$ le ket d'état correspondant, et $\varphi_n(x)$ la fonction d'onde, *i.e.* la représentation- x du ket.

L'énergie potentielle étant infinie dans les régions I et III , la particule ne peut pas s'y trouver, et la fonction d'onde de la particule y est nulle. Dans la région permise II , la fonction

1. ...donc subissant par endroits une force infinie, on peut pas tout avoir...

Chapitre 4. Études de cas

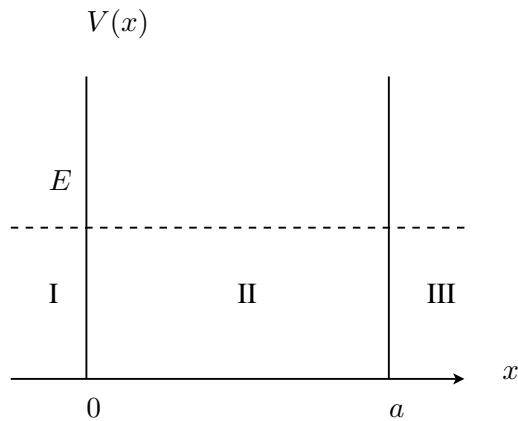


FIGURE 4.1 – Puits de potentiel infini.

d'onde de la particule vérifie l'équation aux valeurs propres de L'hamiltonien,

$$H[\varphi_n](x) = E_n \varphi_n(x)$$

qui s'écrit explicitement ainsi :

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \varphi = 0$$

Cette équation admet comme solution générale

$$\varphi(x) = A \sin \alpha x + B \cos \alpha x$$

où

$$\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (4.1)$$

Les conditions aux limites s'écrivent

$$\varphi(0) = \varphi(a) = 0$$

et l'on en déduit que $B = 0$ et que les seules valeurs possibles de α satisfont

$$\alpha = \frac{n\pi}{a}, n \in \mathbb{N}.$$

Il en résulte, d'après (4.1), que l'énergie de la particule est quantifiée, *i.e.*

$$\boxed{E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}} \quad (4.2)$$

Finalement, pour définir complètement la fonction d'onde — en effet, A n'est toujours pas déterminé —, on utilise la condition de normalisation, *i.e.*

$$\int_0^a |\varphi(x)|^2 dx = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

d'où finalement l'expression de la fonction d'onde d'un état stationnaire d'énergie E_n ,

$$\boxed{\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(n \frac{\pi x}{a}\right)} \quad (4.3)$$

La figure 4.2 indique les fonctions d'onde des 3 premiers états stationnaires, translattées (pour la commodité de la représentation graphique) sur leur niveau respectif.

4.1. Particule confinée dans un puits de potentiel

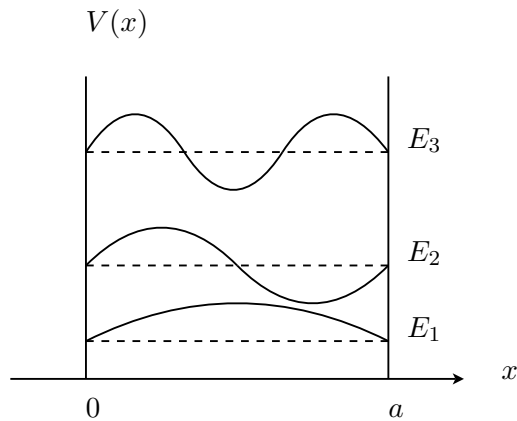


FIGURE 4.2 – États d'énergie liés de la particule dans un puits de potentiel infini.

Remarque 4.1 L'ordre de grandeur de E_n pour un électron confiné dans une « boîte » atomique — de diamètre $a \approx 5$ — est de 1.5 eV pour le premier niveau, ce qui constitue un ordre de grandeur somme toute assez réaliste pour un modèle aussi simplifié.

Il faut noter que l'origine de la quantification est exclusivement liée à la présence de conditions aux limites imposées à la fonction d'onde sur les bords du puits de potentiel. Certes, on rencontre un phénomène identique en électromagnétique, lorsqu'on étudie les conditions de propagation guidée (guide d'onde, fibre optique) : seuls certains modes *i.e.* seules certaines fréquences correspondent à une propagation. Certes, et dans un même ordre d'idée, une corde attachée à deux extrémités ne vibre que selon certains modes, correspondant à une quantification de la fréquence de vibration. Mais ce qui est nouveau en mécanique quantique (et peut de prime abord paraître déroutant) c'est que, si la quantification de l'énergie résulte simplement du caractère ondulatoire associé aux particules, on **associe** à cette onde une particule matérielle qui porte **elle aussi** les attributs de la quantification.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que l'énergie minimale d'une particule effectivement présente dans le puits n'est pas nulle : en effet, $n = 0$ correspondrait à une fonction d'onde nulle, donc à une particule absente avec 100% de chance...

Construction d'un état quelconque

Un état quelconque est construit en superposant linéairement les différents états stationnaires d'énergie E_n , pour $n \in \mathbb{N}$, *i.e.*

$$\boxed{|\psi(t)\rangle = \sum_{n \geq 1} c_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\varphi_n\rangle = \sum_{n \geq 1} c_n(t) |\varphi_n\rangle} \quad (4.4)$$

avec

$$\sum_{n \geq 1} |c_n(t)|^2 = 1$$

afin que $|\psi(t)\rangle$ soit normé. En effet, rappelons que, d'après le 4^e postulat, la probabilité de trouver le système dans l'état d'énergie E_n vaut, d'après la décomposition précédente de $|\psi(t)\rangle$, et le fait que les $|\varphi_n\rangle$ constituent les états propres de l'hamiltonien,

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{(E=E_n)} &= |\langle \varphi_n | \psi(t) \rangle| \\ &= \left| c_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \right|^2 \\ &= |c_n(t)|^2 \end{aligned}$$

Chapitre 4. Études de cas

et l'on a bien sûr

$$\sum_{n \geq 1} \mathcal{P}_{(E=E_n)} = 1$$

Par commodité, on peut également représenter cet état par ses composantes sur la base des états stationnaires,

$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \dots \\ c_n(t) \end{pmatrix}$$

Dans cette base, la matrice de l'hamiltonien est naturellement diagonale :

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & & & \\ & E_2 & & (0) \\ & & \ddots & \\ & (0) & & E_n \end{pmatrix}$$

L'équation de Schrödinger

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

s'écrit alors sous forme matricielle

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_1(t) \\ \dot{c}_2(t) \\ \dots \\ \dot{c}_n(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 & & & \\ & E_2 & & (0) \\ & & \ddots & \\ & (0) & & E_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \dots \\ c_n(t) \end{pmatrix}$$

qui permet de retrouver l'évolution temporelle de chaque composante :

$$c_n(t) = c_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

Finalement, l'évolution temporelle de la fonction d'onde est obtenue par projection sur la représentation-x :

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \sum_{n \geq 1} c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \langle x | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_{n \geq 1} c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \varphi_n(x) \\ &= \sum_{n \geq 1} c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(n \frac{\pi x}{a}\right) \end{aligned} \quad (4.5)$$

où

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (4.6)$$

Il est clair que, si c_n est nul sauf pour une valeur particulière de n , par exemple $n = 3$, la particule est dans un état stationnaire, en l'occurrence l'état d'énergie E_3 , et sa fonction

4.1. Particule confinée dans un puits de potentiel

d'onde est simplement $\varphi_3(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E_3t}$. Dans ce cas, la densité de probabilité de présence en un point x du puits est constante dans le temps, puisqu'elle vaut

$$\begin{aligned} \left| \varphi_3(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E_3t} \right|^2 &= |\varphi_3(x)|^2 \\ &= \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{3\pi x}{a}\right) \end{aligned}$$

Si la mesure de la position ne donne pas à chaque mesure le même résultat — ainsi que l'indique la densité de probabilité en $\sin^2\left(\frac{3\pi x}{a}\right)$ — c'est bien parce que la particule n'est pas dans un état propre de l'opérateur « position » X — dont, rappelons-le, les états propres sont les états $|x_0\rangle \equiv \delta(x-x_0)$. En revanche, toute mesure de l'énergie donne **à coup sûr** la valeur E_3 , et le système demeure, après la mesure — cf. 5^e postulat — dans l'état stationnaire $|\varphi_3\rangle$.

Considérons le cas où deux coefficients sont non-nuls, par exemple c_1 et c_2 : prenons $c_1 = \frac{1}{2}$ et $c_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}$. Alors la fonction d'onde de la particule s'écrit

$$\psi(x, t) = c_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} \varphi_1(x) + c_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t} \varphi_2(x) \quad (4.7)$$

$$= c_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) + c_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{3\pi x}{a}\right) \quad (4.8)$$

En particulier, on a à $t = 0$,

$$\psi(x, 0) = c_1 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) + c_2 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{3\pi x}{a}\right)$$

qui n'est rien d'autre qu'une série de Fourier — ceci étant, c'est un cas particulier ici, car les fonctions d'onde stationnaires sont en $\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$. Pour t quelconque, la fonction d'onde est donc une série de Fourier dont les coefficients varient dans le temps.

La probabilité de trouver la particule dans l'état d'énergie E_1 vaut $|c_1|^2 = 1/4 = 25\%$, et celle de la trouver dans l'état d'énergie E_2 vaut 75% . Ces probabilités ne dépendent pas du temps, puisque le module d'une exponentielle vaut 1. La valeur moyenne de l'énergie est donc elle aussi constante dans le temps, et vaut d'ailleurs

$$\langle E \rangle = \frac{E_1 + 3E_2}{4}.$$

C'est la conséquence somme toute très logique du fait que la particule est placée dans un puits de potentiel indépendant du temps, donc les conditions sont réunies pour que l'énergie totale se conserve : on notera cependant qu'elle ne se conserve, pour un système quantique, qu'en **valeur moyenne**, chaque mesure donnant selon les cas E_1 ou E_2 , mais jamais $\langle E \rangle$. L'énergie fluctue donc autour de $\langle E \rangle$, même pour un système quantique **isolé**.

Exercice 4.2 Évaluer les fluctuations de l'énergie, dans le cas précédent, en calculant l'écart-type $\Delta E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}$. Application numérique dans le cas d'un électron atomique : prendre $a \approx 5$. Solution : $\Delta E \approx 1.93$ eV et en fluctuations relatives $\Delta E / \langle E \rangle \approx 40\%$.

Examinons maintenant l'évolution temporelle de la densité de probabilité de présence de la particule en un point x du puits. Il faut évaluer

$$\begin{aligned} |\psi(x, t)|^2 &= \left| c_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} \varphi_1(x) + c_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t} \varphi_2(x) \right|^2 \\ &= c_1^2 \varphi_1^2(x) + c_2^2 \varphi_2^2(x) + 2c_1 c_2 \varphi_1(x) \varphi_2(x) \cos\left(\frac{E_2 - E_1}{\hbar}t\right) \end{aligned}$$

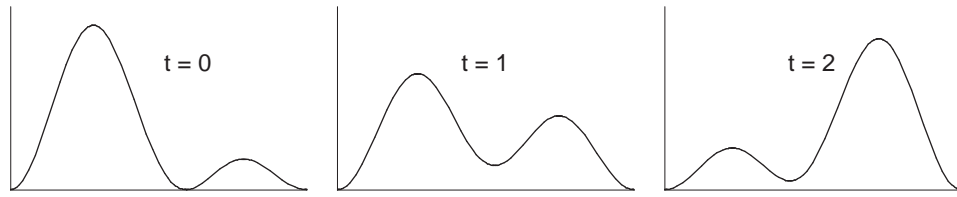


FIGURE 4.3 – Évolution de la fonction d'onde d'une particule confinée dans un puits de potentiel, partant de l'état initial $c_1 = \frac{1}{2}$ et $c_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}$.

(en ayant supposé les coefficients c_n et les fonctions d'ondes $\varphi_n(x)$ réelles — ce qui est le cas ici)

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2a} \left(\sin^2 \left(\frac{\pi x}{a} \right) + 3 \sin^2 \left(\frac{3\pi x}{a} \right) \right) \\
 &+ 2 \sqrt{3} \sin \left(\frac{\pi x}{a} \right) \sin \left(\frac{3\pi x}{a} \right) \cos \left(\frac{E_2 - E_1}{\hbar} t \right)
 \end{aligned}$$

La densité de probabilité de présence est donc désormais une fonction périodique du temps, de période

$$T = \frac{h}{E_2 - E_1}$$

ainsi que le confirme le tracé de $|\psi(x, t)|^2$ fig.4.3. On notera que, T s'interprétant comme le temps que met la particule à retrouver le même état, il suffit d'observer la particule pendant une durée T pour tout connaître sur elle. On voit alors que, plus l'écart $E_2 - E_1$ est faible — pour quelque raison que ce soit — mieux l'énergie est définie, car les fluctuations de E sont d'autant plus faibles, et plus la durée T pendant laquelle on doit observer le système pour déterminer son état doit être grande. C'est là la signification de la relation d'incertitude d'Heisenberg (cf. equ. 4.18).

Exercice 4.3 Déterminer, dans le cas où la particule se trouve dans un état stationnaire $\varphi_n(x)$ d'énergie E_n , sa distribution de probabilité en impulsion, i.e. la probabilité de trouver une valeur p lors de la mesure de son impulsion. Indication : utiliser la transformée de Fourier $\bar{\varphi}_n(p)$ de l'état stationnaire $\varphi_n(x)$.

4.1.2 Puits carré fini

On considère une particule de masse m , d'énergie E , soumise à l'énergie potentielle indiquée figure 4.4. Par rapport au cas précédent, on améliore (doux euphémisme !) le réalisme du modèle en tenant compte de la possibilité que l'électron s'échappe du puits de potentiel, si son énergie est supérieure à 0. Le niveau d'énergie E_1 étant le **niveau fondamental**, l'énergie $-E_1$ représente l'énergie **d'ionisation** de notre modèle très rudimentaire d'atome. Par ailleurs, le fait que l'énergie potentielle ne soit plus infinie sur les bords du puits permet à la fonction d'onde de « déborder » dans les régions *I* et *III* (termes en exponentielle réelle).

Deux cas se présentent, selon la valeur de l'énergie de la particule. Pour $E > 0$, la particule peut se déplacer librement dans les trois régions : la fonction d'onde est alors légèrement perturbée par le puits de potentiel mais le spectre d'énergie de la particule demeure continu. Pour $-U < E < 0$, les états d'énergie sont des états liés. Nous allons montrer que dans ce cas, la fonction d'onde a un comportement exponentiel (onde évanescence) dans les régions

4.1. Particule confinée dans un puits de potentiel

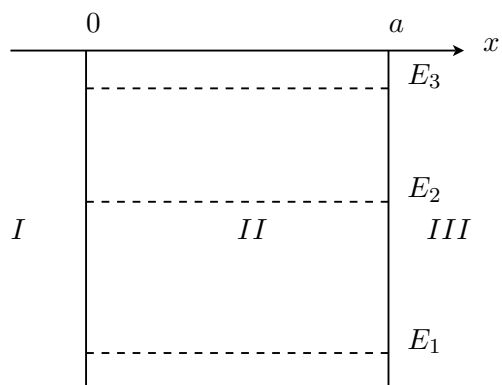


FIGURE 4.4 – Puits de potentiel carré de profondeur finie.

I et III , et un comportement ondulatoire dans la région II . La localisation de la particule entraîne la quantification du spectre d'énergie, les valeurs propres de l'énergie s'obtenant à partir des conditions de continuité aux limites comme précédemment.

Pour résoudre élégamment le problème, on utilise ici les résultats sur la parité des fonctions d'onde — cf. p. 54. L'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien s'écrit, dans les régions I et III ,

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} - \gamma^2 \varphi(x) = 0,$$

et dans la région II ,

$$\frac{d^2\varphi_{II}(x)}{dx^2} + \alpha^2 \varphi_{II}(x) = 0,$$

où

$$\gamma = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}, \alpha = \frac{\sqrt{2m(E+U)}}{\hbar}$$

Les solutions physiquement acceptables, toujours bornées, sont :

— dans la région I ,

$$\varphi_I(x) = \pm B e^{\gamma x},$$

(\pm selon que la fonction est respectivement paire ou impaire),

— dans la région II ,

$$\varphi_{II}(x) = A \cos(\alpha x)$$

pour les fonctions paires, et

$$\varphi_{II}(x) = A \sin(\alpha x)$$

pour les fonctions impaires,

— et dans la région III ,

$$\varphi_{III}(x) = B e^{-\gamma x}.$$

Les valeurs propres de l'énergie sont données par les relations de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée. Considérons d'abord le cas des fonctions paires, pour lesquelles on écrit

$$\varphi_{II}(a) = \varphi_{III}(a)$$

et

$$\varphi'_{II}(a) = \varphi'_{III}(a).$$

Chapitre 4. Études de cas

On en déduit que

$$A \cos \alpha a = B e^{-\gamma a}$$

et

$$A \alpha \sin \alpha a = B \gamma e^{-\gamma a}$$

soit finalement

$$\alpha \tan(\alpha a) = \gamma \quad (4.9)$$

Les valeurs de E qui satisfont l'équation (4.9) constituent les valeurs propres de l'énergie. Cette relation peut se résoudre graphiquement, en posant

$$X = \alpha a$$

et

$$X_0^2 = \frac{2ma^2U}{\hbar^2}$$

avec $X_0 > 0$.

La relation (4.9) se réécrit alors

$$(\tan X)^2 = \left(\frac{X_0}{X}\right)^2 - 1.$$

Les valeurs de X sont fournies par l'intersection des courbes

$$y_1(X) = \tan(X)$$

d'une part et

$$y_2(X) = \sqrt{\left(\frac{X_0}{X}\right)^2 - 1}$$

d'autre part. La figure 4.5 donne un exemple de résolution graphique.

La démarche est semblable en ce qui concerne les fonctions impaires, les conditions de continuité se traduisant par

$$A \sin \alpha a = B e^{-\gamma a}$$

et

$$A \alpha \cos \alpha a = -B \gamma e^{-\gamma a}$$

soit, en combinant ces deux relations,

$$\alpha \cot(\alpha a) = -\gamma.$$

On obtient les valeurs propres de l'énergie par le même type de résolution graphique (figure 4.5) que précédemment. Les figures 4.6 et 4.7 indiquent l'allure des fonctions d'ondes des états stationnaires solutions de la résolution graphique.

4.2 Particule libre

Nous nous intéressons désormais aux états d'une particule libre (dits « états de diffusion » par opposition aux états liés), pour lesquels la fonction d'onde d'un état stationnaire ne peut être normalisée, puisque la particule n'est pas confinée dans une région finie de l'espace. La première étape consiste à étudier le cas d'une particule libre, *i.e.* soumise à aucune force : elle permettra de dégager la notion importante de vitesse de groupe, et d'établir les relations d'incertitude d'Heisenberg.

4.2. Particule libre

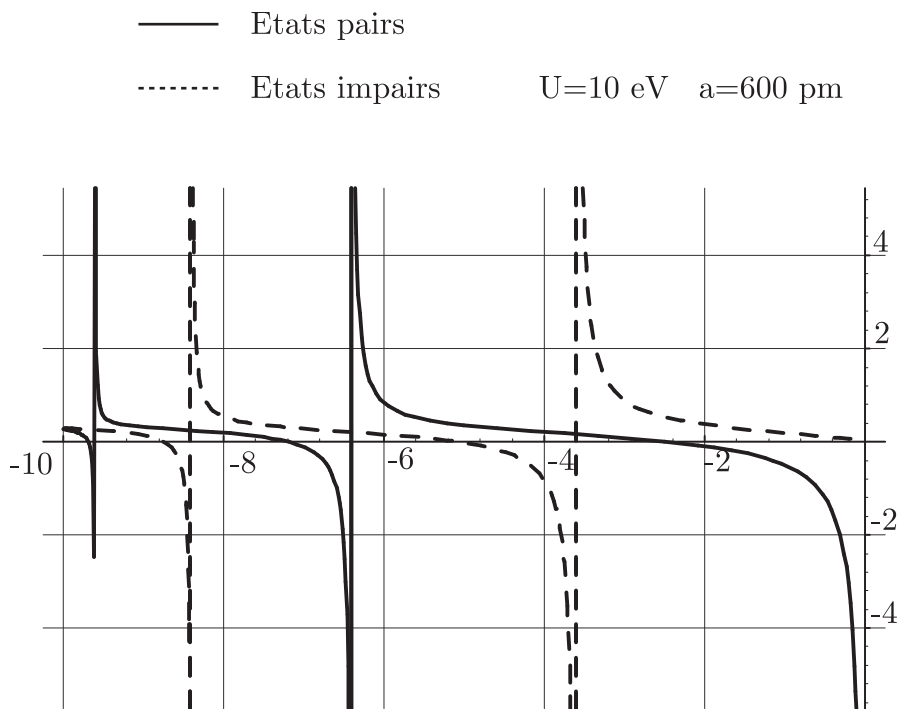


FIGURE 4.5 – Résolution graphique de l'équation aux valeurs propres de H : les valeurs propres de l'énergie correspondent aux intersections de la courbe $y_1 - y_2$ avec l'axe des abscisses. Résultats numériques approchés (en eV) : -9.7 , -8.7 , -7.2 , -5.0 et -2.5 .

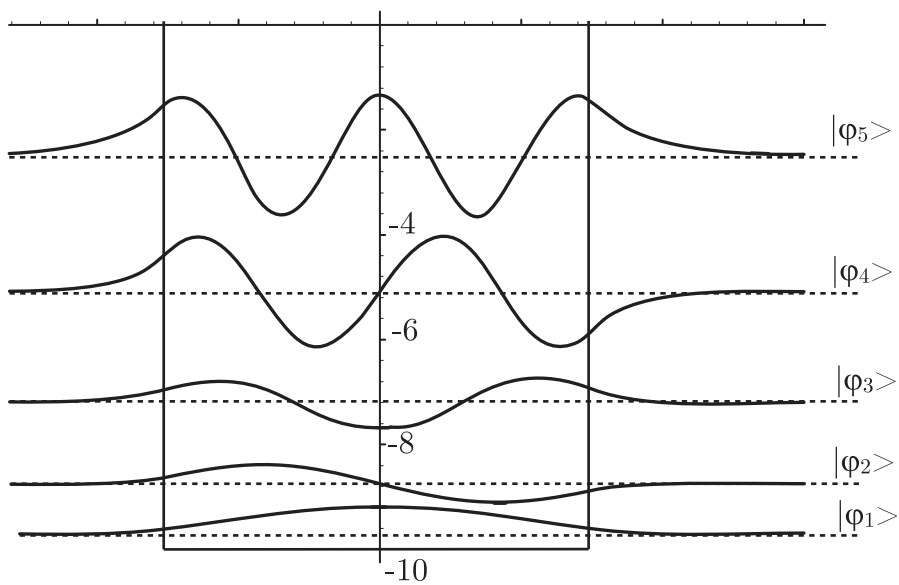


FIGURE 4.6 – Fonctions d'onde du puits fini, traduites sur leur niveau respectif pour la clarté du schéma.

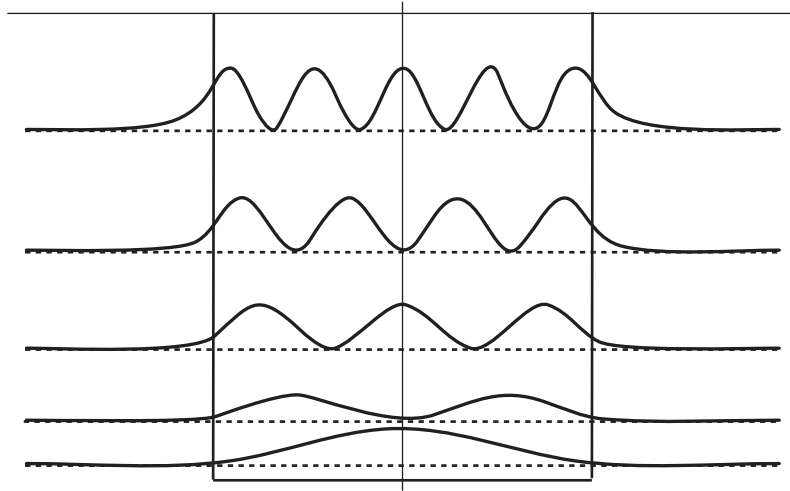


FIGURE 4.7 – Représentation des densités de probabilité de présence pour chaque état propre. On constate que la probabilité de présence n’est pas nulle hors du puits.

4.2.1 États stationnaires d’une particule libre

Le cas d’une particule libre dans un espace à une dimension s’étudie en imposant un potentiel $V(x)$ constant dans tout l’espace : on peut poser $V(x) = 0$ sans restreindre la généralité, puisqu’un potentiel est toujours défini à une constante près. L’équation aux valeurs propres de l’hamiltonien s’écrit alors, en « représentation- x »,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r})$$

soit encore, dans un problème unidimensionnel,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = E\varphi(x)$$

Les états stationnaires d’énergie E d’une particule libre sont donc de la forme

$$\varphi(x) = Ae^{ikx} + BAe^{-ikx} \quad (4.10)$$

$$= Ae^{\frac{i}{\hbar}px} + Be^{-\frac{i}{\hbar}px} \quad (4.11)$$

où

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (4.12)$$

$$p = \sqrt{2mE} \quad (4.13)$$

On note donc que les états stationnaires d’une particule libre sont les ondes planes monochromatiques $|p\rangle$, $p \in \mathbb{R}$, et ne sont donc **pas normalisables**. Les coefficients A et B ne sont donc pas déterminables. Pour faire « compact », on écrira donc un état stationnaire d’énergie E d’une particule libre sous la forme :

$$\varphi(x) \propto e^{ikx} = e^{\frac{i}{\hbar}px}$$

4.2. Particule libre

en se souvenant que, pour chaque valeur de l'énergie E , il existe 2 valeurs de p , *i.e.* $p = \pm\sqrt{2mE}$.

L'évolution temporelle d'un tel état stationnaire est donnée par l'expression

$$\psi(x, t) \propto e^{i(kx - \omega t)} = e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}$$

On notera qu'une onde plane monochromatique possède une extension spatiale infinie, puisque la densité de probabilité de présence est une constante dans tout l'espace : elle ne peut donc pas représenter un état physique de particule libre². La seule solution est de construire un paquet d'onde en combinant plusieurs états stationnaires.

4.2.2 Construction du paquet d'onde

On obtient, en superposant plusieurs états stationnaires correspondant à des énergies E — donc des fréquences ω — légèrement différentes, une solution physiquement acceptable, *i.e.* telle que la fonction d'onde complète soit **normalisable** : le fait de construire un état quelconque par superposition d'états stationnaires permet donc de **localiser** la particule dans une région d'extension finie de l'espace.

On considère désormais un problème à un seul degré de liberté, c'est-à-dire une propagation selon l'axe O_x . Il faut se persuader que l'extrapolation au cas tridimensionnel est assez triviale.

Cas de deux énergies voisines

Soient deux ondes planes monochromatiques d'énergies voisines et de fonctions d'onde respectives :

$$\left. \begin{aligned} \psi_1(x, t) &= A e^{i(k_1 x - \omega_1 t)} = A e^{\frac{i}{\hbar}(p_1 x - E_1 t)} \\ \psi_2(x, t) &= A e^{i(k_2 x - \omega_2 t)} = A e^{\frac{i}{\hbar}(p_2 x - E_2 t)} \end{aligned} \right\}$$

On pose :

$$\left. \begin{aligned} \omega_1 &= \omega_0 - \Delta\omega \\ k_1 &= k_0 - \Delta k \\ \omega_2 &= \omega_0 + \Delta\omega \\ k_2 &= k_0 + \Delta k \end{aligned} \right\}$$

avec $\Delta\omega \ll \omega_0$ et $\Delta k \ll k_0$. La fonction d'onde résultante $\psi_1 + \psi_2$ est :

$$\psi(x, t) = 2A \cos(\Delta\omega t - \Delta k x) e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}$$

On a bien l'expression d'une onde plane progressive (par le terme en exponentielle), dont la pulsation et le nombre d'onde sont respectivement ω_0 et k_0 . Le module de cette fonction d'onde est :

$$|\psi(x, t)| = 2A \cos(\Delta\omega t - \Delta k x)$$

et présente une variation sinusoïdale. La phase de l'onde se déplace à la vitesse de phase v_φ :

$$v_\varphi = \frac{\omega_0}{k_0} = \frac{E_0}{p_0}$$

alors que le module³ se déplace à la vitesse de groupe v_g :

$$v_g = \frac{\Delta\omega(k)}{\Delta k} = \frac{\Delta E(p)}{\Delta p}$$

2. Alors que c'était le cas lors de l'étude du puits de potentiel.

3. *i.e.* son enveloppe. En d'autres termes, l'onde et son enveloppe ne se déplacent pas à la même vitesse.

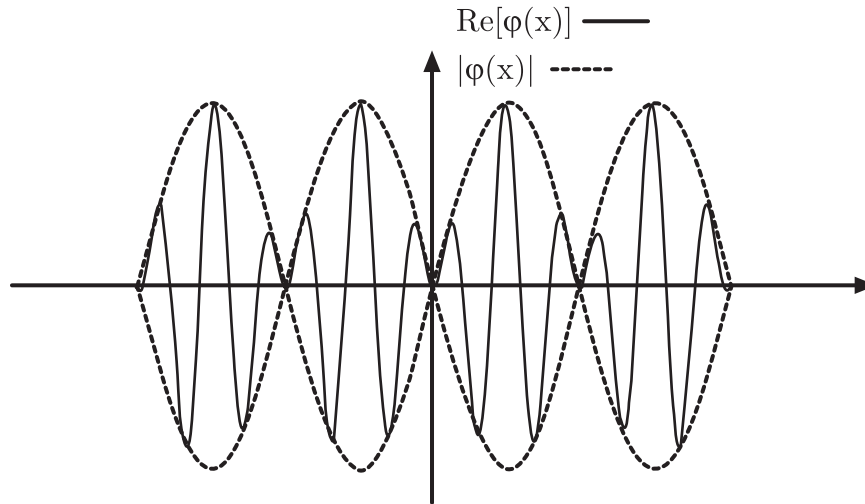


FIGURE 4.8 – Superposition de 2 ondes planes.

D'autre part, la période de ψ_0 est d'autant plus grande devant la période de ψ_1 et ψ_2 que $\Delta\omega$ et Δk sont faibles. L'onde résultante à un instant donné est représentée sur la figure 4.8.

Paquet d'onde

Même si l'amplitude s'annule et passe par des maxima, la fonction d'onde précédente n'est toujours pas physique puisqu'elle s'étend sur une distance infinie, *i.e.* elle n'est toujours pas de carré sommable. On obtient une solution physique réellement acceptable pour une particule en superposant un nombre **infini** d'ondes planes monochromatiques⁴ de nombres d'onde k contenus dans un domaine Δk centré sur k_0 . On obtient ainsi un paquet d'ondes dont la fonction d'onde s'écrit :

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(k) e^{i(kx - \omega t)} dk$$

où $f(k)$, qui représente la transformée de Fourier de $\psi(x)$, ne diffère de zéro que sur un voisinage $\mathcal{V}(k_0)$, en fait grossièrement sur le domaine Δk . Ceci implique que la fonction d'onde n'a de valeur notable que dans une région donnée de l'espace et c'est une telle fonction que l'on peut associer à une particule avec un véritable sens physique.

En utilisant la variable p au lieu de k , on écrira

$$\boxed{\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi}(p) e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)} dp} \quad (4.14)$$

Remarque 4.4 Le coefficient $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ est nécessaire dans la définition de la transformée de Fourier — en mécanique quantique exclusivement — afin que, si $\psi(x)$ est normée, alors $\bar{\psi}(p)$ le soit aussi. Voir l'annexe A à ce sujet.

4. C'est précisément le passage d'une série de Fourier (cas précédent : superposition de deux ondes planes) à une transformée de Fourier (superposition d'une infinité d'ondes planes) qui permet de « rendre » la fonction d'onde de carré sommable, donc physiquement acceptable.

4.2. Particule libre

En notation de Dirac, on écrira donc le paquet d'onde sous la forme

$$|\psi(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi}(p) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} |p\rangle$$

le terme $\bar{\psi}(p)$ pouvant être vu,

- soit comme la transformée de Fourier de $\psi(x)$;
- soit comme la composante d'indice « p » de la décomposition du « vecteur » $|\psi(t)\rangle$ sur la base des ondes planes $|p\rangle$; notez cependant que l'indice p est **continu** ici, contrairement au cas du puits de potentiel, ceci provenant du fait que l'énergie — donc l'impulsion p — d'une particule libre n'est pas quantifiée.

Or on a vu en 3.2.4, que $|\bar{\psi}(p)|^2$ représente, d'après le 3^e postulat, la probabilité d'obtenir la valeur p lors d'une mesure de l'impulsion de la particule. Par conséquent, $\bar{\psi}(p)$ nous informe sur la distribution en impulsion, donc en **vitesse**, de la dynamique de la particule : une fonction $\bar{\psi}(p)$ fortement étalée correspondra à un écart-type important sur la valeur de p , donc à des fluctuations importantes lors d'une mesure de l'impulsion de la particule.

Comme $\psi(x)$ et $\bar{\psi}(p)$ sont liées par transformée de Fourier, une fonction de distribution en impulsion $\bar{\psi}(p)$ à fort étalement conduira à une fonction d'onde $\psi(x)$ très piquée, donc à une faible dispersion sur la mesure de la position de la particule. Réciproquement, une forte dispersion sur la localisation spatiale conduira à une faible dispersion sur la mesure de l'impulsion.

Ces remarques qualitatives sont formalisées quantitativement dans les relations d'incertitude d'Heisenberg, cf.(4.18).

Exemple 4.5 Supposons que $f(k)$ soit de la forme

$$f(k) = \begin{cases} A & \text{pour } k_0 - \frac{\delta k}{2} < k < k_0 + \frac{\delta k}{2} \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases}$$

On a alors

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \delta k/2}^{k_0 + \delta k/2} A e^{i(kx - \omega t)} dk$$

En faisant apparaître les valeurs moyennes ω_0 et k_0 et en tenant compte de ce que k est proche de k_0 on peut écrire, en développant au voisinage de k_0

$$\omega(k) = \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0} (k - k_0).$$

En posant

$$v_g = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0}$$

on a alors

$$\omega t - k x = \omega_0 t - k_0 x + (v_g t - x)(k - k_0).$$

Après intégration, on obtient pour la fonction d'onde l'expression suivante⁵

$$\psi(x, t) = A \delta k \left[\frac{\sin \left[\frac{\delta k}{2} (v_g t - x) \right]}{\frac{\delta k}{2} (v_g t - x)} \right] e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}$$

5. $\text{sinc}(x) = (\sin x) / x$ est la fonction sinus cardinal.

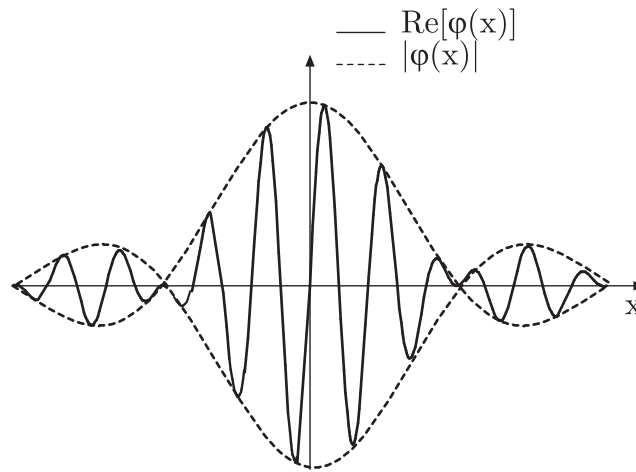


FIGURE 4.9 – Paquet d’onde rectangulaire d’extension Δk dans l’espace des k . Dans l’espace des positions, ce paquet d’onde est un sinus cardinal, dont le premier passage par 0 a lieu en $x = 2\pi/\Delta k$.

Le terme en exponentielle correspond encore à une onde plane monochromatique de pulsation ω_0 et de nombre d’onde k_0 . Cette onde se propage à la vitesse de phase $v_\varphi = \omega_0/k_0$. L’amplitude, de la forme $\frac{\sin x}{x}$, ne prend des valeurs importantes que dans la région de l’espace x comprise entre $-\pi/\delta k$ et $+\pi/\delta k$. Pour une telle fonction on a la courbe représentée figure 4.9. Le maximum de cette fonction d’onde se déplace le long de l’axe O_x à la vitesse de groupe v_g définie précédemment. La région de valeur importante varie comme $1/\delta k$ (la largeur du lobe principal est $4\pi/\delta k$ et la largeur à mi-hauteur vaut approximativement $2\pi/\delta k$), elle est donc d’autant plus étroite que l’intervalle de fréquence est élevé. Si l’on cherche à confiner un phénomène ondulatoire ou une particule dans un espace très restreint, on ne pourra pas déterminer la fréquence avec une grande précision (plus l’espace de confinement sera étroit, plus l’incertitude sur la fréquence sera grande). Ceci se traduit par la relation :

$$\delta x \approx \frac{2\pi}{\delta k} \Rightarrow \delta x \delta k \approx 2\pi$$

ou encore, puisque $p_x = p = \hbar k$:

$$\delta x \delta p_x \approx h$$

4.2.3 Vitesse de groupe, vitesse de phase

Nous venons de voir que le maximum de la fonction d’onde se propage à la vitesse de groupe v_g . Soit l’expression d’un paquet d’onde :

$$\psi(x, t) = \int f(k) e^{i(kx - \omega.t)} dk$$

Lorsque la relation de dispersion $\omega(k)$ est linéaire, la vitesse de phase est constante et donc identique pour toutes les ondes planes du paquet. Le paquet d’ondes se déplace alors comme un objet rigide. On dit qu’il n’y a pas **dispersion**. C’est le cas pour un paquet d’ondes électromagnétiques se propageant dans le vide puisqu’alors $v_\varphi = \omega/k = c$.

En général, la relation de dispersion n’est cependant pas linéaire. Par exemple, pour une particule libre de masse m , puisque $E = \hbar\omega$, $E = p^2/2m$ et $p = \hbar k$, cette relation s’écrit :

4.2. Particule libre

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (4.15)$$

ou, si l'on préfère travailler avec E ,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (4.16)$$

La vitesse de phase du paquet d'onde dépend donc ici du nombre d'onde k .

$$v_\varphi(k) = \frac{\hbar k}{2m}$$

Cela signifie que la taille du paquet d'ondes varie au cours du temps. Pour un paquet d'ondes centré en k_0 , les ondes planes telles que $k > k_0$ vont plus vite que celles pour lesquelles $k < k_0$. Le paquet d'onde s'élargit au cours du temps : il y a étalement du paquet d'ondes.

La vitesse de groupe, par définition, est la vitesse à laquelle se propage le centre du paquet d'onde. Elle est donnée par l'expression

$$v_g = \frac{dE}{dp} = \frac{d\omega}{dk}, \quad (4.17)$$

soit, pour une particule libre,

$$v_g = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m}$$

Pour une particule de masse m se déplaçant dans la direction x , le centre du paquet d'onde se déplace ainsi à la vitesse « classique » de la particule.

Durée de vie et dispersion énergétique

Pour ce paquet d'onde d'extension finie δx se déplaçant à la vitesse de groupe v_g , on peut définir en un point une durée de vie $\delta t = \delta x/v_g$ qui correspond au temps mis par le paquet d'onde pour passer par ce point. Puisque $v_g = \delta\omega/\delta k$ et $\delta x \delta k \approx 2\pi$, on a aussi $\delta\omega \delta t \approx 2\pi$. Et puisque $E = \hbar\omega$ on obtient finalement :

$$\delta E \delta t \approx h$$

Cette dernière relation fait apparaître que pour une bonne détermination de ω (ou de E), le paquet doit avoir une grande durée de vie.

4.2.4 Incertitude et complémentarité

Alors que la mécanique classique permet d'attribuer à un instant donné des caractéristiques déterminées au mouvement d'une particule (position, vitesse, ...), la fonction d'onde donne seulement une distribution de probabilités des grandeurs considérées. Les relations vues précédemment montrent en effet que position et vitesse d'une part, énergie et durée de vie d'un état d'autre part, ne sauraient être ensemble parfaitement déterminées. C'est là une conséquence physique de la dualité onde-corpuscule.

Principe de complémentarité

Cet aspect a été souligné pour la première fois par N. Bohr et est connu sous le nom de principe de complémentarité : les systèmes à l'échelle atomique ne peuvent être décrits d'une manière aussi complète que le ferait la mécanique classique. Ainsi des grandeurs qui sont complémentaires en mécanique classique pour décrire complètement la dynamique d'un système, ne peuvent à l'échelle atomique être déterminées simultanément avec une précision parfaite.

Ces grandeurs sont par exemple :

- les composantes, suivant l'axe O_x , de la position et de la l'impulsion,
- la composante J_z du moment angulaire de la particule et sa position angulaire φ mesurée dans le plan perpendiculaire (O_x, O_y),
- l'énergie E d'un état quantique et le temps t pendant lequel elle est mesurée.

Ce principe de complémentarité s'exprime d'une manière plus quantitative par les relations d'incertitudes d'Heisenberg. Ces relations donnent une limite inférieure du produit des incertitudes sur les mesures de chacune des deux variables complémentaires :

$$\left. \begin{aligned} \Delta x \Delta p_x &\geq \hbar \\ \Delta E \Delta t &\geq \hbar \\ \Delta J_z \Delta \varphi &\geq \hbar \end{aligned} \right\} \quad (4.18)$$

COMPLÉMENTS : RELATIONS D'INCERTITUDE ET TRANSFORMÉE DE FOURIER.

Dans le cas le plus général, la fonction d'onde $\psi(x, t)$ associée à une particule possède la forme suivante :

$$\psi(x, t) \propto \int \bar{\psi}(p) e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)} dp$$

à une constante multiplicative près. Les relations d'incertitudes s'obtiennent aisément à partir des propriétés de la transformée de Fourier d'un paquet gaussien. Ce paquet est construit à partir d'une fonction $\bar{\psi}(p)$ gaussienne : la transformée de Fourier d'une gaussienne est aussi une gaussienne, et nous allons exploiter cet aspect intéressant. Pour simplifier, nous considérons la fonction d'onde à $t = 0$, ceci ne restreignant pas la généralité du raisonnement :

$$\psi(x) \propto \int \bar{\psi}(p) e^{\frac{i}{\hbar}px} dp$$

On cherche à construire un paquet d'onde gaussien, *i.e.* tel que la fonction d'onde ait finalement la forme suivante :

$$\psi(x) \propto e^{-\frac{x^2}{4\Delta x^2}} \quad (4.19)$$

$(\Delta x)^2$ représente l'écart quadratique de la position de la particule, c.-à-d. la valeur moyenne de x^2 puisque $\langle x \rangle$ est nulle :

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2/4\Delta x^2} dx = \Delta x^2$$

Évidemment, $\psi(x)$ est construit par superposition d'onde planes monochromatiques. Pour avoir plus de détails sur cette construction, nous pouvons chercher sa transformée de Fourier. Le calcul donne une fonction gaussienne :

$$\bar{\psi}(p) \propto e^{-\frac{p^2 \Delta x^2}{\hbar^2}} \quad (4.20)$$

On peut donc écrire

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2 \Delta x^2}{\hbar^2}} e^{\frac{i}{\hbar}px} dp$$

qui indique comment construire le paquet d'onde à partir d'une superposition d'onde planes. Intéressons nous maintenant à la relation existant entre Δx et Δp . Par analogie avec l'expression (4.19) de $\psi(x)$, nous pouvons en effet écrire :

$$\bar{\psi}(p) \propto e^{-p^2/4\Delta p^2} \quad (4.21)$$

4.2. Particule libre

où Δp représente l'écart quadratique de la grandeur p , *i.e.* l'incertitude sur la connaissance de k . En comparant (4.20) et (4.21), on obtient alors :

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2},$$

relation qui n'est valable que pour un paquet gaussien. C'est donc ce type de paquet d'onde qui réalise le minimum de la relation d'incertitude d'Heisenberg. Avec le même type de raisonnement — mais en travaillant sur le couple (t, ω) cette fois, on montrerait que :

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Processus de mesure

Du point de vue de l'expérimentateur, les relations d'incertitude affirment que les appareils dont il dispose, aussi parfaits soient-ils (d'ailleurs, on a raisonné ici sur des appareils idéaux) ne lui permettent pas de mesurer simultanément et avec une précision infinie deux grandeurs complémentaires. Ceci ne doit pas être considéré comme une déficience de l'opérateur ou de ses techniques. C'est plutôt une loi de la nature qui fait que lorsque l'on tente de mesurer avec précision l'une des grandeurs d'un couple de variables non-compatibles, l'autre est perturbée, modifiée d'une quantité qui ne peut pas être connue avec précision sans interférer alors avec la première tentative. Physiquement, cela résulte de l'impossibilité de séparer l'objet de l'instrument de mesure (même idéal).

Cette séparation est implicitement admise dans la mécanique classique. A l'échelle macroscopique, on peut imaginer (du moins théoriquement) un processus de mesure parfait qui ne perturbe pas le système mesuré.

A l'échelle microscopique, et même en supposant l'appareil de mesure infiniment précis, les relations d'incertitude traduisent le fait que l'intervention de l'appareil de mesure a modifié l'état dynamique du système mesuré. Cette perturbation est jusqu'à un certain point incontrôlable, mais elle est toujours suffisamment forte pour que les relations d'Heisenberg soient toujours vérifiées.

Il est intéressant de noter que les relations d'incertitude proviennent simplement du caractère à la fois corpusculaire et ondulatoire qu'on associe aux particules quantiques. Dans d'autres champs de la physique (électromagnétisme, physique vibratoire, acoustique, sismologie, traitement analogique du signal, ...), on rencontre également ce type d'incertitudes à chaque fois qu'une description ondulatoire intervient. Ainsi, l'incertitude sur l'instant d'arrivée d'un signal électrique impulsionnel sur l'entrée d'un amplificateur d'impulsion est indissociable de l'incertitude sur la composition fréquentielle de ce même signal : l'impulsion sera d'autant plus proche d'un Dirac (donc son instant d'arrivée d'autant mieux connu) que son spectre fréquentiel sera large (donc sa dispersion fréquentielle importante) et réciproquement. De même, la position d'un front de surpression en acoustique (propagation du son) sera également affectée d'une incertitude d'autant plus importante que l'onde en question sera proche d'une onde plane monochromatique, donc que sa fréquence sera parfaitement définie...

Il est évident que ces incertitudes sont conceptuellement beaucoup moins troublantes, puisqu'il n'y a pas de « particule » associée, par exemple, à une onde acoustique, mais seulement quelques cm^3 d'air⁶ qui se compriment et se dilatent localement au rythme d'une onde élastique...

6. Certes, ces quelques cm^3 sont eux-mêmes composés de molécules, donc de particules. Toutefois, $1 cm^3$ d'air contient, à température ambiante ($25^\circ C$) et pression normale ($1 atm$), environ 2.10^{19} molécules : il est donc fort raisonnable de considérer le gaz d'un strict point de vue macroscopique.

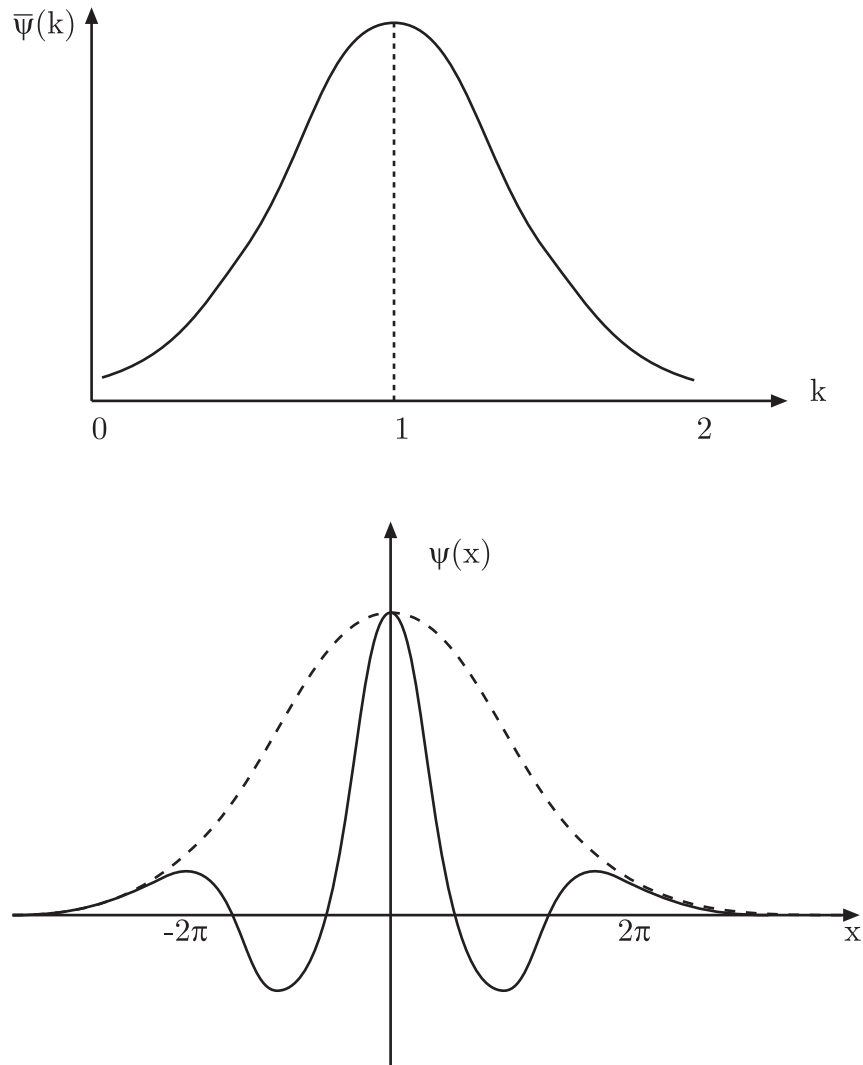


FIGURE 4.10 – Illustration des relations d’incertitudes à partir de la transformée de Fourier d’un paquet d’onde gaussien, avec : $k_0 = 1$, $\Delta k = \frac{1}{4}$, $\Delta x = 2$. Comme $\bar{\psi}(k)$ a subi un décalage afin d’être centrée en $k_0 = 1$, $\psi(x)$ est déphasée de $k_0 x$ et la partie réelle montre des oscillations de période $\lambda = 2\pi/k_0 = 2\pi$.

4.2. Particule libre

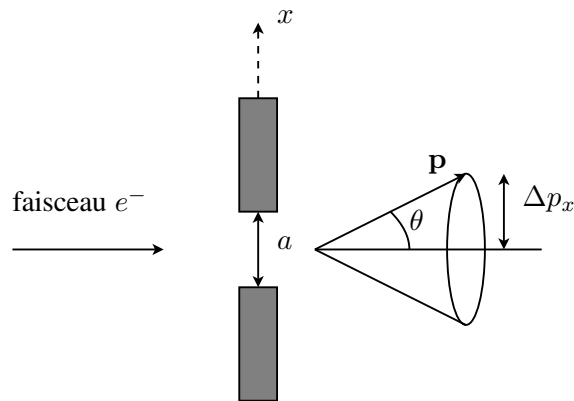


FIGURE 4.11 – Expérience de diffraction d’un faisceau d’électrons.

4.2.5 Expériences

Diffraction d’un faisceau d’électrons

Soit un faisceau incident, parallèle à l’axe O_y , d’électrons monochromatiques d’impulsion p . On peut imaginer que la détermination de l’abscisse x d’un électron est réalisée en observant s’il passe ou non à travers une fente de largeur a percée dans un écran métallique (figure 4.11). Si l’électron passe effectivement on connaîtra x avec une précision Δx de l’ordre de a . Donc si on cherche à déterminer la position d’un électron avec une très grande précision il faut utiliser une fente dont la largeur a est très petite.

Lors de la traversée de la fente, étant donné que sa dimension est très faible, le faisceau subit un phénomène de diffraction. Les particules incidentes dans la direction de l’axe O_y sont donc comprises, à la sortie de la fente, dans un cône de demi-angle au sommet θ . La composante p_x de l’impulsion suivant l’axe O_x (perpendiculaire à la direction incidente) est comprise entre 0 et Δp_x . Or $\Delta p_x = p \sin \theta \approx p \theta$ (approximation des petits angles). On sait⁷ que l’angle de diffraction est donné par $\theta \approx \lambda/a$ et on a donc

$$\Delta p_x \approx \frac{p \lambda}{a}$$

p et λ sont liés par la relation de De Broglie. On a donc $\Delta p_x = h/a$ et du fait que $\Delta x = a/2$ on retrouve finalement la relation d’incertitude suivante :

$$\Delta x \Delta p_x \approx h/2$$

Réciproquement, cette relation d’incertitude permet de retrouver la valeur de l’angle d’ouverture du cône de diffraction obtenue par le principe d’Huygens, résultat somme toute très rassurant puisque les deux méthodes sont fondées sur la nature ondulatoire des particules.

Pouvoir de résolution d’un microscope

Observer l’image d’un objet au microscope revient à mesurer la position de chacune des particules le constituant (figure 4.12). Pour mesurer la position d’une particule, on peut l’éclairer — cas du microscope optique — ou la bombarder d’électrons — microscope électronique : ce n’est qu’après diffusion d’un photon (ou d’un électron) sur la particule que

7. cf. cours d’électromagnétisme 1ère année : diffraction.

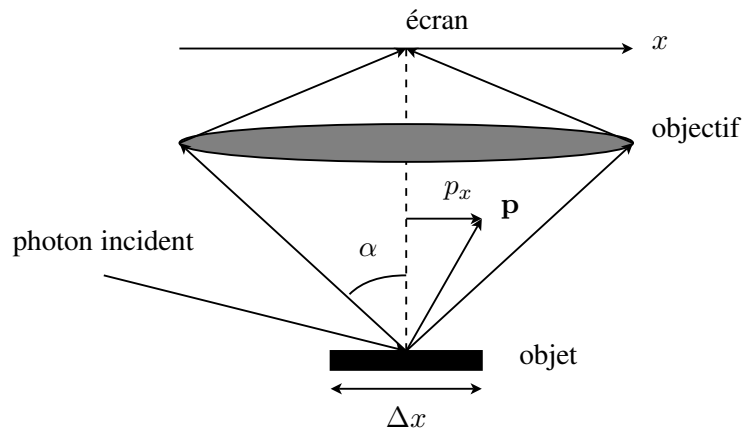


FIGURE 4.12 – Un microscope mesure la position d’un photon diffusé par l’objet à observer.

l’observateur peut repérer sa position. En tout état de cause, un objet ne peut être généralement⁸ observé que si l’on « agit » sur lui.

Le pouvoir de résolution caractérise le plus fin détail observable avec un microscope.

Appelons α l’angle d’ouverture du microscope, λ la longueur d’onde des photons incidents sur l’objet, et Δx la dimension de l’objet selon O_x et considérons un photon incident sur l’objet. A l’instant où un photon diffuse sur l’objet, sa position sur l’axe O_x est « mesurée » à Δx près. D’après la relation d’incertitude, l’incertitude sur son impulsion Δp_x est instantanément « réglée » à la valeur $h/\Delta x$. Comme le module de son impulsion est inchangé⁹ et vaut toujours h/λ , le photon diffuse dans une direction¹⁰ située dans un cône d’ouverture $\beta = \arcsin(\lambda/\Delta x)$.

Si l’on veut que ce photon atteigne effectivement (avec certitude) l’objectif, il faut qu’il diffuse dans un cône d’ouverture β inférieure à α , soit

$$\Delta x \geq \frac{\lambda}{\sin \alpha},$$

relation qui fixe la taille du plus petit détail observable avec une luminosité raisonnable. Si la taille de l’objet diminue, une proportion de plus en plus importante de photon diffusera hors du cône d’ouverture de l’objectif, et sera donc perdue pour l’observateur : la luminosité du détail diminue jusqu’à devenir insuffisante pour l’observation.

On peut se demander si la précision d’un microscope est inéluctablement bridée... En fait, pour augmenter la résolution d’un microscope optique, on peut d’abord jouer sur le paramètre géométrique, *i.e.* augmenter l’angle d’ouverture : ceci justifie l’utilisation de lentilles « boule » comme objectif de microscope, car elles possèdent un angle d’ouverture proche de 90° .

On peut ensuite diminuer la longueur d’onde de la lumière incidente (*i.e.* aller vers l’ultraviolet). Comme le spectre visible est borné à 400 nm vers le bas (soit une résolution expérimentale de l’ordre du micron dans le cas d’une optique de très bonne qualité), on est alors conduit à utiliser, soit des rayons X (mais alors ceux-ci sont diffractés, non par l’objet lui-même, mais directement par la structure atomique qui le constitue, notamment dans le cas où celle-ci est cristalline : cette méthode permet alors de « visualiser » directement une structure cristalline), soit des électrons (dont on peut ajuster à volonté l’énergie cinétique *i.e.*

8. Effectivement, des expériences de mesure quantique sans interaction ont récemment été menées avec succès, cf. <http://p23.lanl.gov/Quantum/kwiat/ifm-folder/ifmtext.htm>.

9. La diffusion est supposée élastique, *i.e.* il n’y a pas excitation du milieu atomique constituant l’objet.

10. Différente à chaque coup puisque c’est un processus quantique indéterministe.

4.3. Diffusion sur une discontinuité de potentiel

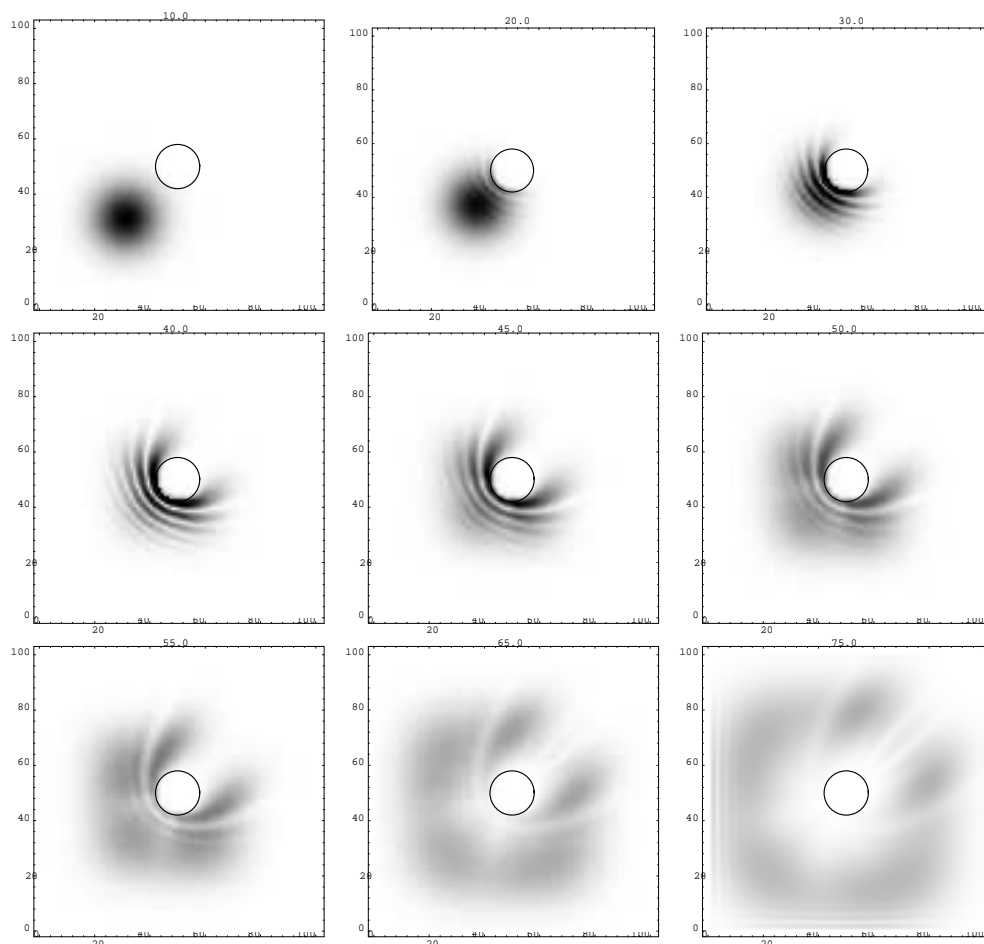


FIGURE 4.13 – Simulation numérique à 2 dimensions de la diffusion d’une particule sur un potentiel répulsif matérialisant la cible. La fonction d’onde $\psi(x, y, 0)$ à $t = 0$ est une gaussienne, dont l’évolution ultérieure est calculée pas à pas à l’aide de l’équation de Schrödinger.

la longueur d’onde : c’est le principe du microscope électronique). Par exemple, une source d’électrons à 1 keV offre un pouvoir de résolution idéal de l’ordre de $\lambda = 1$.

4.3 Diffusion sur une discontinuité de potentiel

On s’intéresse ici au cas d’une particule libre diffusée par un « pic » de potentiel correspondant, par exemple, au potentiel répulsif dû à une particule « cible » se trouvant sur sa trajectoire (voir la figure 4.13 pour une simulation bidimensionnelle). On aborde donc ici l’étude — très rudimentaire, car unidimensionnelle — des phénomènes de collisions à l’échelle quantique : il ne s’agit plus de traiter ces collisions comme des chocs entre sphères « dures », comme ce peut être le cas dans l’étude newtonienne, mais bien de considérer l’interaction entre une particule incidente et le potentiel¹¹ créée par une particule « cible ».

On considère une particule de masse m , d’énergie totale E , incidente sur une barrière de

11. Ce problème est donc davantage dans la lignée du problème de Kepler concernant l’étude des états de diffusion d’une masse dans un champ de gravitation, à la différence fondamentale qu’on ne peut plus, ici, parler de trajectoire au sens propre du terme.

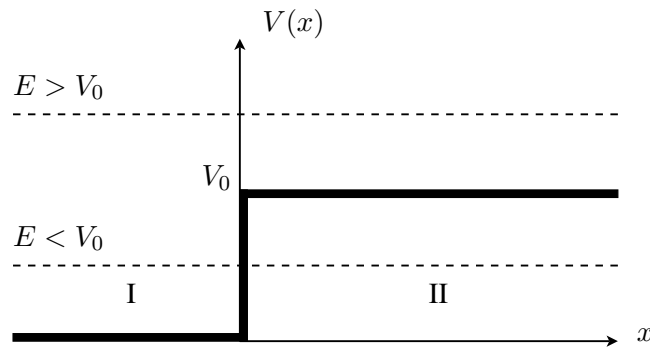


FIGURE 4.14 – Discontinuité de potentiel.

potentiel de hauteur V_0 .

4.3.1 Description classique

Dans le cadre de la physique classique, les particules peuvent se déplacer librement, sauf au voisinage de la discontinuité de potentiel. A cet endroit, les particules sont soumises à une force infinie — représentée par un dirac, dérivée d'un échelon — mais « pendant » une durée infiniment courte. Une analyse énergétique s'impose si l'on veut s'affranchir du traitement mathématique des discontinuités.

Deux cas sont alors à étudier suivant la valeur de l'énergie totale E des particules incidentes :

- $E < V_0$: les particules ne peuvent se déplacer que dans la région I . Elles seront réfléchies lorsqu'elles parviendront sur la discontinuité de potentiel. La vitesse dans la région I est donnée par :

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}}$$

- $E > V_0$: les particules peuvent alors franchir la barrière de potentiel, mais sont évidemment freinées par la force dérivant de la discontinuité. Leur vitesse devient dans la région II :

$$v = \sqrt{\frac{2(E - V_0)}{m}}$$

4.3.2 Description quantique

Dans le cadre de la mécanique quantique, on peut étudier le problème en résolvant l'équation de Schrödinger par morceaux, φ_I et φ_{II} étant les « morceaux » de φ respectivement dans les régions I et II . Évidemment, il faut à la fin « recoller » les morceaux, en imposant des **conditions aux limites** sur φ et sa dérivée.

L'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien s'écrit :

- dans la région I ,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi_I(x)}{dx^2} = E \varphi_I(x),$$

que l'on peut encore écrire sous la forme **standard**

$$\frac{d^2 \varphi_I(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \varphi_I(x) = 0.$$

4.3. Diffusion sur une discontinuité de potentiel

— dans la région II ,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi_{II}(x)}{dx^2} = (E - V_0) \varphi_{II}(x),$$

que l'on peut écrire

$$\frac{d^2 \varphi_{II}(x)}{dx^2} + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \varphi_{II}(x) = 0.$$

Cas où $E > V_0$

Posons

$$k_0 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \text{ et } k = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}$$

Les solutions générales des équations différentielles sont :

$$\varphi_I(x) = Ae^{ik_0x} + Be^{-ik_0x} \quad (4.22)$$

$$\varphi_{II}(x) = Ce^{ikx} + De^{-ikx} \quad (4.23)$$

Une fonction d'onde de la forme

$$\varphi(x) = e^{ikx}$$

a un comportement temporel de la forme

$$\psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}.$$

D'après cette relation, l'onde associée à la fonction ψ est une onde se déplaçant de **gauche** à **droite**. On peut donc associer $\psi(x, t)$ à un flux de particules allant de gauche à droite. A l'inverse,

$$\psi(x, t) = e^{-i(kx + \omega t)}$$

est associée à un flux de particules se déplaçant vers la **gauche**. A priori, ψ est donc composée de deux flux de particules. Si l'on suppose que la particule arrive par la gauche, en rencontrant la discontinuité, l'onde incidente — terme Ae^{ik_0x} — peut se scinder en une onde réfléchie — terme Be^{-ik_0x} — et une onde transmise dans la région II — terme Ce^{ikx} . L'onde transmise se propage alors vers la droite sans jamais rencontrer d'autre discontinuité : on en déduit que $D = 0$. La détermination des autres coefficients suit la démarche suivante. La fonction doit être continue et continûment dérivable. On utilise donc les conditions aux limites en $x = 0$:

$$\left. \begin{aligned} A + B &= C + D = C \\ ik_0A - ik_0B &= ikC - ikD = ikC \end{aligned} \right\}$$

On est en présence de deux équations à trois inconnues. Une des constantes est donc arbitraire : elle correspondrait à la constante de normalisation de la fonction d'onde, qui précisément n'est pas normalisable puisque son module au carré¹² vaut 1. On va donc exprimer les deux autres constantes en fonction de celle-ci. Il vient

$$\frac{B}{A} = \frac{k_0 - k}{k_0 + k} \text{ et } \frac{C}{A} = \frac{2k_0}{k_0 + k}$$

12. Elle le serait si on avait considéré un paquet d'onde incident et non une onde monochromatique. Mais alors le problème serait différent.

Chapitre 4. Études de cas

On peut ainsi réécrire les relations (4.22) et (4.23) sous la forme suivante

$$\begin{aligned}\varphi_I(x) &= A \left[e^{ik_0x} + \frac{k_0 - k}{k_0 + k} e^{-ik_0x} \right] \\ \varphi_{II}(x) &= A \left[\frac{2k_0}{k_0 + k} e^{ikx} \right]\end{aligned}$$

On voit donc qu'en mécanique quantique, le comportement de la particule est différent de celui qui est annoncé en physique classique. En effet, les relations précédentes montrent que l'onde-particule incidente se sépare au niveau de la discontinuité du potentiel en une onde-particule réfléchie et une onde-particule transmise, tandis que la physique classique prévoit, dans ce cas, une transmission totale. Cette situation est à rapprocher de la réflexion d'une onde électromagnétique — associée à un photon — par un dioptre plan — associé à une barrière de potentiel. Nous préciserons l'interprétation physique à donner à ce phénomène lors de l'étude des coefficients de réflexion.

Cas où $0 < E < V_0$

k étant désormais imaginaire pur, nous posons

$$k' = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}$$

Les solutions générales des équations différentielles sont :

$$\varphi_I(x) = A' e^{ik_0x} + B' e^{-ik_0x} \quad (4.24)$$

$$\varphi_{II}(x) = C' e^{-k'x} + D' e^{k'x} \quad (4.25)$$

D' doit être nul, afin que φ_{II} converge en $+\infty$ (k' étant positif). Les conditions aux limites en $x = 0$ donnent, après quelques manipulations algébriques,

$$\frac{B'}{A'} = \frac{k_0 - ik'}{k_0 + ik'} \quad \text{et} \quad \frac{C'}{A'} = \frac{2k_0}{k_0 + ik'}$$

On peut ainsi réécrire les relations (4.24) et (4.25) sous la forme suivante

$$\begin{aligned}\varphi_I(x) &= A' \left[e^{ik_0x} + \frac{k_0 - ik'}{k_0 + ik'} e^{-ik_0x} \right] \\ \varphi_{II}(x) &= A' \left[\frac{2k_0}{k_0 + ik'} e^{-k'x} \right]\end{aligned}$$

Il existe une onde transmise qui décroît exponentiellement pour $x > 0$ (appelée, comme en électromagnétisme, onde évanescence), et qui traduit une probabilité de présence non-nulle de la particule dans la région II . Ce résultat a une conséquence importante lorsque la discontinuité de potentiel est remplacée par une barrière de potentiel suffisamment étroite : la particule peut alors traverser la barrière de potentiel et se retrouver de l'autre côté (effet « tunnel »).

Coefficient de transmission et de réflexion

Par analogie avec les phénomènes ondulatoires, il est possible de définir un coefficient de réflexion R et un coefficient de transmission T associés à la discontinuité de potentiel. Pour cela, on utilise la notion de flux de particules.

4.3. Diffusion sur une discontinuité de potentiel

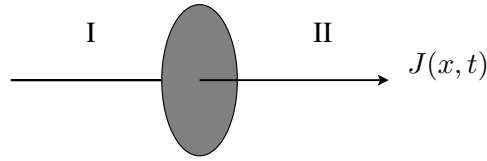


FIGURE 4.15 – Courant de probabilité à travers la barrière de potentiel (le sens de passage algébrique est de I vers II). Si $J > 0$, la probabilité de trouver une particule (ou le nombre moyen de particule) à droite augmente.

En effet, par définition, on a :

$$R = \frac{\Phi_{\text{REFLECHI}}}{\Phi_{\text{INCIDENT}}}$$

$$T = \frac{\Phi_{\text{TRANSMIS}}}{\Phi_{\text{INCIDENT}}}$$

On introduit alors la notion de courant de probabilité en exploitant l'analogie avec :

- le concept de flux en mécanique classique — par exemple : courant électrique = quantité de charge passant à travers une section, flux de particules lors d'une diffusion = nombre de particules passant à travers une section ;
- l'équation de conservation de la quantité de matière ou de charge

$$\text{div } \mathbf{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

où $\rho(x, t)$ représente la densité de probabilité.

Le courant de probabilité correspond donc, physiquement, à la quantité de probabilité de présence « transitant » à travers une section (figure 4.15). On peut donc l'associer :

- s'il s'agit d'un paquet d'onde, à l'évolution dans l'espace, au cours du temps, de la position la plus probable d'une particule, et à la vitesse de cette évolution — donc à la vitesse moyenne de la particule ;
- soit au nombre de particule passant en moyenne — puisqu'il s'agit d'un flux de probabilité — à travers une section, en l'occurrence, la barrière de potentiel.

Ce courant de probabilité est donné, à une dimension, par :

$$J_x(x, t) = \Re \left(\psi^*(x, t) \frac{-i\hbar}{m} \frac{d}{dx} \psi(x, t) \right) \quad (4.26)$$

ou encore, sous une forme un peu analogue à l'expression classique $\mathbf{J} = \rho \mathbf{v} = \rho \frac{\mathbf{p}}{m}$,

$$J_x(x, t) = \Re \left(\psi^*(x, t) \frac{1}{m} P_x \psi(x, t) \right)$$

Dans un problème à trois dimensions, il suffit bien entendu de remplacer $\frac{d}{dx}$ par l'opérateur ∇ .

En appliquant l'expression (4.26) à chaque région, on a dans le cas où $E > V_0$:

$$J_{x,I}(x, t) = \frac{\hbar k_0}{m} |A|^2 \left[1 - \left| \frac{k_0 - k}{k_0 + k} \right|^2 \right]$$

$$J_{x,II}(x, t) = \frac{\hbar k}{m} |A|^2 \left[\frac{2k_0}{k_0 + k} \right]^2$$

Ces relations permettent de définir et de calculer :

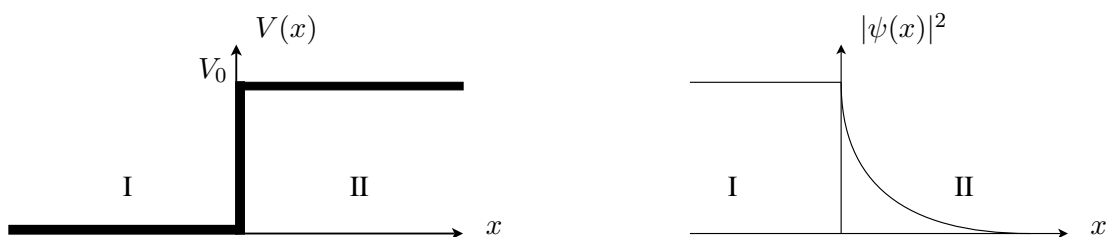


FIGURE 4.16 – Densité de probabilité de présence de la particule à la discontinuité de potentiel.

- le flux incident $\Phi_I = \frac{\hbar k_0}{m} |A|^2$
 - le flux réfléchi $\Phi_R = \frac{\hbar k}{m} |A|^2 \left(\frac{k_0 - k}{k_0 + k} \right)^2$
 - et le flux transmis $\Phi_T = \frac{\hbar k}{m} |A|^2 \left(\frac{2k_0}{k_0 + k} \right)^2$
- Ainsi, le coefficient de réflexion vaut

$$R = \frac{\Phi_R}{\Phi_I} = \left(\frac{k_0 - k}{k_0 + k} \right)^2$$

et le coefficient de transmission

$$T = \frac{\Phi_T}{\Phi_I} = \frac{4kk_0}{(k_0 + k)^2}.$$

On vérifie d'ailleurs aisément que $R + T = 1$, conformément à l'équation de conservation de la probabilité).

Dans le cas où $0 < E < V_0$, on peut voir que le courant de probabilité $J(x)$ est nul en tout point de la région II , malgré une probabilité de présence non-nulle : ceci est finalement assez rassurant puisqu'il n'y a pas de propagation dans la région II . On peut interpréter ceci en disant que l'onde incidente pénètre légèrement dans la région II avant d'être réfléchi — cf. figure 4.16) : situation analogue à la réflexion d'une onde électromagnétique sur un dioptre tel que l'indice du deuxième milieu soit complexe - il y a alors réflexion totale, mais accompagné d'un léger déphasage de l'onde réfléchi par rapport à l'onde incidente et qui correspond au « temps » que l'onde passe dans la région II .

On retrouve d'ailleurs ce déphasage dans l'expression de B'/A' . En outre, le calcul de R dans ce cas donne :

$$R = \frac{(k_0 - ik')(k_0 + ik')}{(k_0 + ik')(k_0 - ik')} = 1$$

4.4 Effet tunnel

Soit une particule d'énergie E , de vitesse v et de masse m , se déplaçant vers les x croissants — cf. figure 4.17. Au point $x = 0$, la particule rencontre une barrière d'énergie potentielle schématisée ci-dessus. La description classique de ce problème est identique à l'exemple précédent. En particulier, si l'énergie E de la particule est inférieure à la hauteur V_0 de la barrière, la description classique prévoit une réflexion de la particule en $x = 0$.

Intéressons nous maintenant à la description quantique du problème. Nous ne traiterons que le cas où $E < V_0$ qui donne lieu à l'effet tunnel¹³. Dans chaque région, la fonction

13. Notons que les résultats pour l'autre cas s'obtiendraient aisément en posant $k' = i g$ — cas où $E > V_0$ — puisque alors g est imaginaire, et en remplaçant g par k' dans l'expression des coefficients de réflexion.

4.4. Effet tunnel

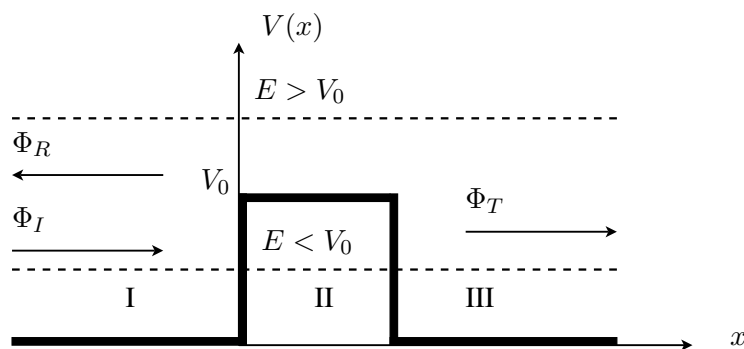


FIGURE 4.17 – Franchissement d'une barrière de potentiel.

d'onde doit satisfaire l'équation de Schrödinger :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\varphi_I(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi_I(x) &= 0. \\ \frac{d^2\varphi_{II}(x)}{dx^2} + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\varphi_{II}(x) &= 0. \\ \frac{d^2\varphi_{III}(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi_{III}(x) &= 0. \end{aligned}$$

En posant

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \text{ et } \gamma = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

les solutions générales sont de la forme

$$\begin{aligned} \varphi_I(x) &= A_I e^{ikx} + B_I e^{-ikx} \\ \varphi_{II}(x) &= A_{II} e^{\gamma x} + B_{II} e^{-\gamma x} \\ \varphi_{III}(x) &= A_{III} e^{ikx} \end{aligned}$$

Dans l'expression de φ_{III} on a posé $B_{III} = 0$ pour tenir compte du fait que la particule ne peut pas être réfléchi à l'infini dans la région *III*. Les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée en $x = 0$ et $x = a$ permettent d'écrire

$$\begin{cases} A_I + B_I = A_{II} + B_{II} \\ ik(A_I - B_I) = \gamma(A_{II} - B_{II}) \\ A_{II} e^{\gamma a} + B_{II} e^{-\gamma a} = A_{III} e^{ika} \\ \gamma A_{II} e^{\gamma a} - \gamma B_{II} e^{-\gamma a} = ik A_{III} e^{ika} \end{cases}$$

Le but du calcul est de déterminer la proportion de particules qui ont pu traverser la barrière. Cette valeur est donnée par le coefficient de transmission de *I* vers *III*. On calcule les courants de probabilité selon (4.26) :

$$j_I(x, t) = \frac{\hbar k}{m} (|A_I|^2 - |B_I|^2) \text{ et } j_{III}(x, t) = \frac{\hbar k}{m} |A_{III}|^2$$

d'où le coefficient de transmission

$$T = \frac{\Phi_T}{\Phi_I} = \left| \frac{A_{III}}{A_I} \right|^2$$

Le calcul est long mais sans piège. Il vient finalement :

$$T = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \frac{V_0}{E} \frac{1}{1-E/V_0} sh^2(\gamma a)}$$

Dans l'approximation d'une barrière épaisse, *i.e.* $\gamma a \gg 1$, où l'on a $sh(\gamma a) \sim e^{\gamma a}/2$, on peut écrire

$$T \approx 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) e^{-2\gamma a}.$$

Ces relations montrent qu'un faisceau de particules qui arrive sur la barrière de potentiel est partiellement transmis à travers cette barrière. Ce phénomène est appelé effet « tunnel ». Notons encore une fois qu'il existe un phénomène similaire en électromagnétique, dans le cas d'une réflexion sur deux dioptries parallèles et très rapprochés l'un de l'autre, et séparés par un milieu absorbant d'indice imaginaire pur — k est alors imaginaire, il n'y a pas de propagation, mais simplement une onde évanescente qui, si elle « frôle » d'assez près le deuxième dioptre, parvient à passer.

La figure 4.18 présente les résultats d'une simulation numérique à 2 dimensions, dans laquelle un électron, initialement modélisé par un paquet d'onde gaussien, est incident sur une barrière de potentiel. Certes, l'onde est pour l'essentiel réfléchi, mais la petite partie qui s'étend, après la collision, au-delà de la barrière, correspond à une faible probabilité de passage par effet tunnel. On notera l'apparition de franges d'interférences (les « vagues » sur les figures intermédiaires) dues au fait que les ondes incidentes et réfléchies interfèrent localement au moment de la collision, et donnent une impression d'écrasement du paquet d'onde. L'effet tunnel est fréquemment invoqué en physique quantique, par exemple :

- dans le modèle simplifié de l'émission de particules α par les noyaux (radioactivité α) ;
- dans le phénomène d'émission de champs (passage d'un courant d'électrons à travers la barrière de potentiel qui se forme à la surface des solides ou de certains liquides), qui est à la base des diodes « tunnel » et du microscope à effet tunnel ¹⁴.

4.5 L'essentiel...

- une particule confinée dans un puits de potentiel possède une énergie quantifiée ; l'origine mathématique de cette quantification est l'existence de conditions aux limites imposées à la fonction d'onde sur les bords du puits ;
- un état quelconque d'un système quantique est construit par combinaison linéaire de ses états stationnaires, dont les carrés des modules des coefficients indiquent la probabilité de trouver le système dans un état d'énergie donné ;
- l'étude des états libres ou de diffusion repose sur l'introduction d'un courant de probabilité, qui vérifie l'équation de conservation de la densité de probabilité de présence, et permet de calculer les coefficients de réflexion et de transmission ;
- la fonction d'onde d'un état stationnaire de diffusion n'étant pas normalisable, seul un paquet d'onde, construit en superposant une infinité d'états stationnaires d'énergies

14. Une pointe très fine, portée à un potentiel légèrement positif afin de créer une barrière, balaye la surface d'un conducteur à une distance de l'ordre d'un Angström ; des électrons libres du conducteur, habituellement maintenus prisonnier du métal par l'attraction des ions du réseau métalliques, peuvent s'échapper par effet tunnel, et ce d'autant plus facilement qu'ils sont proches de la pointe — donc que la surface est proche de la pointe. En mesurant le courant dans la pointe, on a donc une mesure du profil de la surface du conducteur, à l'échelle de l'atome.

4.5. L'essentiel...

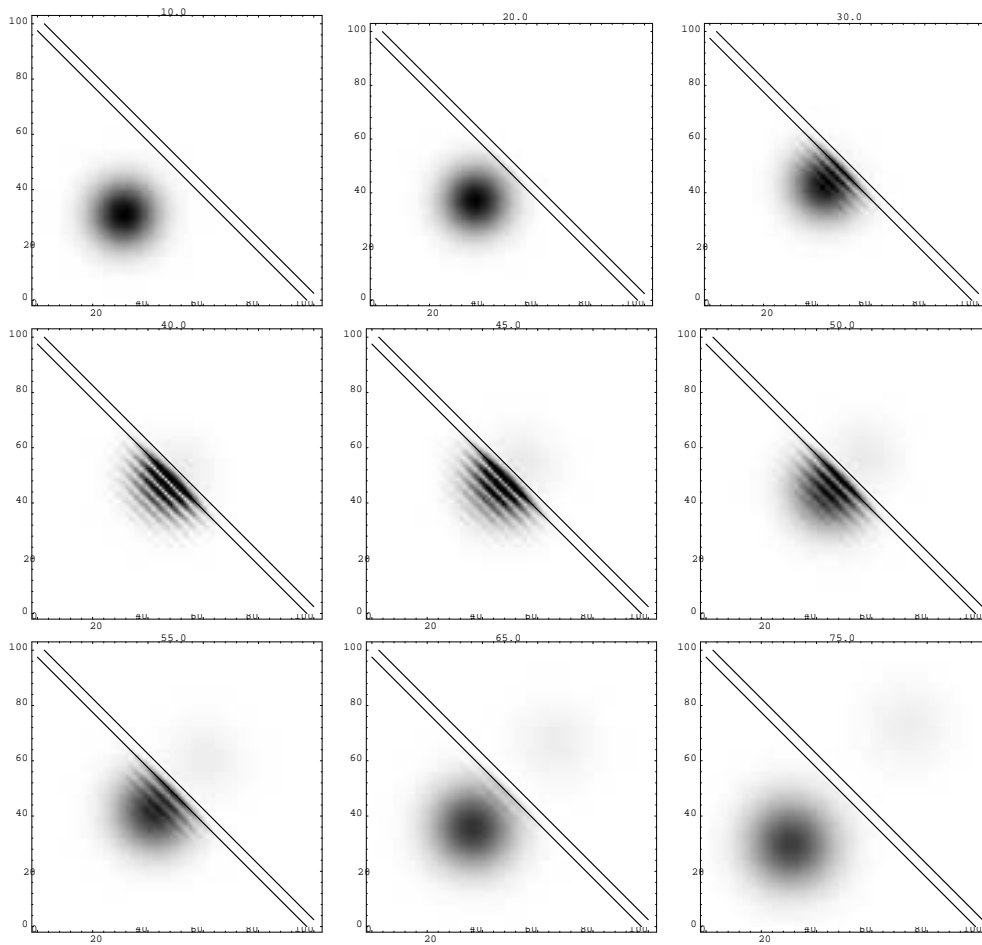


FIGURE 4.18 – Simulation numérique à 2 dimensions du franchissement d'une barrière de potentiel par effet tunnel. L'électron est modélisé, initialement, par une fonction d'onde gaussienne, dont l'évolution est calculée pas à pas à l'aide de l'équation de Schrödinger.

Chapitre 4. Études de cas

- voisines peut représenter un état physique ; ce paquet d'onde possède une vitesse de groupe, qui est la vitesse physique de la particule ;
- les relations d'incertitude affirment qu'il est impossible de mesurer simultanément, et avec une précision infinie, des grandeurs dont les observables ne commutent pas : la position et l'impulsion par exemple.
 - l'effet tunnel permet à une particule de traverser une barrière de potentiel même si son énergie est inférieure à la hauteur de la barrière.

Chapitre 5

L'oscillateur harmonique

En mécanique quantique, de nombreux phénomènes peuvent être étudiés en modélisant un système physique par un oscillateur harmonique : en mécanique newtonienne, un oscillateur harmonique est par exemple constitué d'un système masse-ressort ; il s'agit donc d'un paradigme particulièrement efficace chaque fois que l'on désire étudier les petites oscillations d'un système quantique autour d'une position d'équilibre. C'est le cas par exemple lorsqu'on s'intéresse aux vibrations des atomes dans une molécule diatomique, aux oscillations des nucléons dans le noyau atomique, à la propagation des ondes acoustiques (appelées *phonons*) dans les cristaux, ou encore, lorsqu'on veut modéliser dans le formalisme quantique les vibrations du champ électromagnétique ¹

Du point de vue *calculatoire*, l'oscillateur harmonique quantique est un modèle très intéressant car il admet des solutions analytiques exactes. En effet, on peut rarement résoudre analytiquement l'équation aux valeurs propres de l'énergie (3.33) en raison du terme **non-constant** $V(r)$. De fait, l'approximation d'un potentiel réel par un potentiel harmonique constitue une approche analytique très puissante et au demeurant extrêmement courante. En tout état de cause, une simulation numérique peut préciser *a posteriori* les résultats obtenus analytiquement.

5.1 L'oscillateur harmonique en mécanique newtonienne

Un oscillateur harmonique classique est par exemple constitué d'une masse m soumise à une force de rappel $F(x)$ proportionnelle à l'élongation x (pendule, ressort...), et oscillant à une pulsation ω autour d'un point de repos. Si $x = 0$ correspond à la position d'équilibre, F s'écrit

$$F(x) = -m\omega^2 x$$

et conduit à l'équation du mouvement

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega^2 x = 0.$$

1. L'électrodynamique quantique (Feynmann, 1948) constitue la théorie quantique du champ électromagnétique. Elle consiste à appliquer les règles de quantification aux équations de Maxwell : un moyen de quantifier le champ électromagnétique est de le modéliser comme une somme d'oscillateurs harmoniques. C'est la seule théorie quantique qui relie « proprement » le photon à la quantification du champ électromagnétique, et permet de traiter d'un point de vue strictement quantique les chocs inélastiques entre particules (chocs relativistes avec création de particules) et le phénomène d'émission spontanée de rayonnement électromagnétique (création de photon).

Cette équation différentielle du second ordre a pour solution

$$x = X_o \cos(\omega t + \varphi).$$

L'énergie potentielle de la particule s'écrivant

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

l'énergie totale s'en déduit aisément, *i.e.*

$$\begin{aligned} E &= V + Ec \\ &= \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + \frac{1}{2}m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \\ &= m\omega^2 X_o^2 \end{aligned}$$

Cette énergie n'est évidemment pas quantifiée : elle peut prendre toutes les valeurs réelles possibles correspondant chacune à une condition initiale X_o (abscisse initiale) particulière.

Le potentiel de l'oscillateur harmonique étant en x^2 , il est d'une importance fondamentale dans l'étude des oscillations d'une particule autour d'une position d'équilibre. En effet, autour d'un minimum d'énergie potentielle correspondant à l'abscisse x_o , $V(x)$ peut être développé au second ordre en série de Taylor, *i.e.*

$$V(x) \approx V(x_o) + \frac{1}{2}(x - x_o)^2 V''(x_o)$$

l'absence de terme d'ordre 1 étant due au fait qu'on se trouve sur un extrémum. On peut donc, autour de x_o , réaliser une approximation du potentiel $V(x)$ par un potentiel quadratique (*i.e.* en x^2), et associer aux petits mouvements autour de la position d'équilibre le mouvement d'un oscillateur harmonique tel que

$$m\omega_0^2 = V''(x_o)$$

La figure 5.1 donne une illustration de cette approximation.

5.2 Étude quantique

5.2.1 Hamiltonien quantique de l'oscillateur harmonique

On s'intéresse d'abord, comme au chapitre précédent, aux états stationnaires $|\varphi_n\rangle$, d'énergie E_n , pour lesquels la fonction d'onde vérifie l'équation aux valeurs propres de $H = 1/2m\omega^2 X^2 + P_x^2/2m$,

$$H |\varphi_n\rangle = E_n \varphi_n$$

qui s'écrit en **représentation-x**,

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi_n(x)}{dx^2} + V(x) \varphi_n(x) = E_n \varphi_n(x)$$

Rappelons qu'à partir de ces états stationnaires, on peut construire un état quelconque de la particule, par superposition d'états propres (munis de leur dépendance temporelle),

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(0) e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} |\varphi_n\rangle$$

5.2. Étude quantique

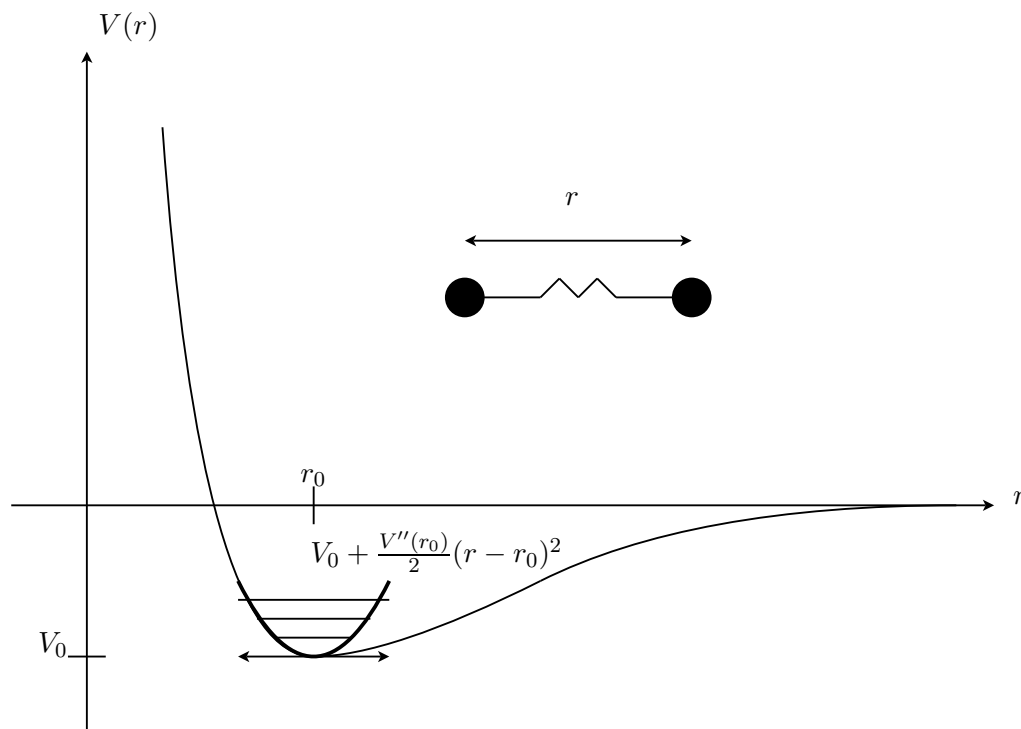


FIGURE 5.1 – Exemple d'énergie potentielle réelle d'un système en fonction de r (ici, molécule diatomique) et son approximation près du point d'équilibre par un potentiel harmonique en r^2 . Le calcul des niveaux d'énergie, fonctions d'onde, ... est évidemment d'autant plus réaliste que l'énergie est faible, *i.e.* que le mouvement est proche du point d'équilibre (faible erreur d'approximation).

Chapitre 5. L'oscillateur harmonique

Pour mémoire, cette équation s'écrit, en **représentation-x**,

$$\psi(x, t) = \langle x | \psi(t) \rangle = \sum_n c_n(0) e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} \varphi_n(x)$$

et c'est cette forme, qui, au final, permettra de représenter graphiquement l'évolution de l'état de la particule dans le potentiel harmonique.

Il est intéressant de donner une représentation graphique de l'énergie potentielle $V(x)$ dans laquelle se déplace la particule (figure 5.1). Nous allons voir que, à l'instar de la particule se déplaçant dans un puits de potentiel, la particule se trouve confinée dans une région particulière de l'espace et que son énergie s'en trouve donc quantifiée.

L'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien s'écrit, compte-tenu de la forme du potentiel,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi_n(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \varphi_n(x) = E_n \varphi_n(x).$$

Il s'agit d'une équation différentielle à coefficients non-constants, que l'on rencontre par ailleurs assez fréquemment en physique (classique et quantique) comme en électronique (oscillateurs...). Il existe plusieurs méthodes pour résoudre cette équation différentielle.

On peut tout d'abord utiliser un développement en série de $\varphi(x)$: après avoir dédimensionné l'équation en posant $y = x\sqrt{m\omega/\hbar}$, il faut poser $\psi(y) = \exp(-y^2/2) \varphi(y)$ et chercher $\varphi(y)$ sous la forme d'un développement en série. On montre alors que la solution $\psi(y)$ n'est normalisable, *i.e.* de carré sommable, que pour des valeurs de E_n de la forme $\hbar\omega(n + 1/2)$.

On peut aussi faire intervenir les opérateurs de création/annihilation et résoudre de manière purement algébrique : c'est un peu plus rapide, mais surtout l'intérêt de la méthode est de donner un sens physique à la résolution, ce qui n'est pas le cas de la méthode précédente.

5.2.2 Opérateurs de création / annihilation

Pour résoudre élégamment l'équation précédente, on la « dé-dimensionne », en effectuant les changements de variable suivants sur les observables de position et d'impulsion :

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

et

$$\hat{P}_x = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} P_x$$

L'hamiltonien s'écrit, en fonction de ces nouvelles observables,

$$H = \frac{m\omega^2}{2} X^2 + \frac{P_x^2}{2m} = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{X}^2 + \hat{P}_x^2)$$

On dédimensionne donc également l'hamiltonien, en posant,

$$\hat{H} = \frac{\hat{X}^2 + \hat{P}_x^2}{2}$$

On note alors

$$\varepsilon_n = \frac{E_n}{\hbar\omega}$$

5.2. Étude quantique

les valeurs propres de \hat{H} , *i.e.*

$$\hat{H} |\varphi_n\rangle = \varepsilon_n |\varphi_n\rangle \quad (5.1)$$

Le nombre ε_n a l'avantage d'être un nombre sans dimension, et on verra même qu'il est demi-entier, et qu'il représente, à une constante additive près, le nombre de quanta d'énergie de la particule (un quanta valant $\hbar\omega$).

On s'intéresse alors aux valeurs propres de ε_n (plutôt qu'à celles de E_n) et aux états propres associées $|\varphi_n\rangle$.

Remarque 5.1 *La terminologie employée pour désigner ces opérateurs trouve son origine en électrodynamique quantique, où l'on modélise le champ électromagnétique comme un objet quantique. Chacun de ces deux opérateurs décrit respectivement la création ou l'annihilation d'un quantum de champ, et s'interprète comme la création/annihilation d'un photon. On rencontre ces opérateurs entre autres chaque fois qu'on modélise un champ classique : on les utilise également pour modéliser les vibrations acoustiques dans les cristaux (ce qu'on appelle des **phonons**).*

L'opérateur d'annihilation est défini par

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

et son adjoint par

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

puisque les observables X et P_x sont hermitiques, *i.e.* autoadjoints.

L'utilité de ces opérateurs tient au fait que l'on peut donner une formulation de l'équation 5.1 ne faisant intervenir **que** ces deux opérateurs.

Pour la suite de la résolution, on aura besoin de quelques relations que nous allons démontrer à présent. Montrons tout d'abord que $[a, a^\dagger] = 1$.

$$\begin{aligned} [a, a^\dagger] &= \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} + i\hat{P}_x), \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} - i\hat{P}_x) \right] \\ &= \frac{1}{2} [\hat{X} + i\hat{P}_x, \hat{X} - i\hat{P}_x] \\ &= \frac{1}{2} \left\{ [\hat{X}, -i\hat{P}_x] + [i\hat{P}_x, \hat{X}] \right\} \\ &= \frac{1}{2} \{ (-i)i + i(-i) \} \\ &= 1 \end{aligned}$$

où on a utilisé $[X, P_x] = i\hbar$, d'où $[\hat{X}, \hat{P}_x] = i$.

Montrons qu'on peut exprimer l'opérateur composé $a^\dagger a$ en fonction de \hat{H} :

$$a^\dagger a = \frac{\hat{X} - i\hat{P}_x}{\sqrt{2}} \circ \frac{\hat{X} + i\hat{P}_x}{\sqrt{2}} = \frac{\hat{X}^2 + \hat{P}_x^2 - 1}{2} = \hat{H} - \frac{1}{2}$$

A partir de $[a, a^\dagger] = 1$, *i.e.* $aa^\dagger = a^\dagger a + 1$, on en déduit que :

$$aa^\dagger = \hat{H} + \frac{1}{2}$$

Si on applique les opérateurs $a^\dagger a$ et $a a^\dagger$ au ket $|\varphi_n\rangle$, on obtient naturellement :

$$a^\dagger a |\varphi_n\rangle = \hat{H} |\varphi_n\rangle - \frac{1}{2} |\varphi_n\rangle = \left(\varepsilon_n - \frac{1}{2}\right) |\varphi_n\rangle \quad (5.2)$$

d'une part, et

$$a a^\dagger |\varphi_n\rangle = \hat{H} |\varphi_n\rangle + \frac{1}{2} |\varphi_n\rangle = \left(\varepsilon_n + \frac{1}{2}\right) |\varphi_n\rangle \quad (5.3)$$

d'autre part. Ces relations seront effectivement utilisées un peu plus loin.

Les deux relations sont deux formulations équivalentes de l'équation 5.1. L'utilisation des opérateurs de création/annihilation permet ensuite d'aboutir plus rapidement au résultat, en vertu des trois résultats suivants.

Théorème 5.1 *Si $|\varphi_n\rangle$ est solution de l'équation 5.1, avec la valeur propre ε_n , $a^\dagger |\varphi_n\rangle$ est aussi une fonction propre de 5.1 de valeur propre $\varepsilon'_n = \varepsilon_n + 1$, donc d'énergie $E'_n = E_n + \hbar\omega$.*

DÉMONSTRATION : On applique a^\dagger à 5.3 :

$$a^\dagger a a^\dagger |\varphi_n\rangle = a^\dagger \left[\left(\varepsilon_n + \frac{1}{2}\right) |\varphi_n\rangle \right] = \left(\varepsilon_n + \frac{1}{2}\right) a^\dagger |\varphi_n\rangle$$

donc $|\varphi_n\rangle$ est état propre de $a^\dagger a$ de valeur propre $\varepsilon_n + \frac{1}{2}$. Comme $a^\dagger a = \hat{H} - \frac{1}{2}$, alors $|\varphi_n\rangle$ est état propre de \hat{H} de valeur propre $\varepsilon_n + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \varepsilon_n + 1 = \varepsilon'_n$.

Théorème 5.2 *Si $|\varphi_n\rangle$ est solution de l'équation 5.1, associée à la valeur propre ε_n , $a |\varphi_n\rangle$ est aussi une fonction propre de l'équation 5.1, associée à la valeur propre $\varepsilon''_n = \varepsilon_n - 1$, donc à l'énergie $E''_n = E_n - \hbar\omega$.*

La démonstration procède de la même méthode, mais en appliquant l'opérateur a à l'équation 5.2.

Théorème 5.3 *L'énergie E_n est supérieure ou égale à $\frac{\hbar\omega}{2}$.*

DÉMONSTRATION : Calculons le carré de la norme du ket $a |\varphi_n\rangle$. Le bra associé à ce ket s'écrit :

$$\langle \varphi_n | a^\dagger$$

puisque a^\dagger est l'adjoint de l'opérateur a ,

$$\|a |\varphi_n\rangle\|^2 = (\langle \varphi_n | a^\dagger)(a |\varphi_n\rangle) = \langle \varphi_n | a^\dagger a |\varphi_n\rangle = \left(\varepsilon_n - \frac{1}{2}\right) \langle \varphi_n | \varphi_n\rangle$$

La norme étant toujours positive sur l'espace des états \mathcal{E} ,

$$\left(\varepsilon_n - \frac{1}{2}\right) \geq 0$$

d'où le résultat.

Par action de l'opérateur a^\dagger (respectivement a) sur un état propre $|\varphi_n\rangle$ d'énergie E_n , on construit donc une solution, que nous notons $|\varphi_{n+1}\rangle$ (resp. $|\varphi_{n-1}\rangle$) d'énergie $E_{n+1} = E_n + \hbar\omega$ (resp. $E_{n-1} = E_n - \hbar\omega$). Physiquement, on est souvent amené à interpréter ceci en disant que l'opérateur a^\dagger crée un nouveau quantum d'énergie $\hbar\omega$ dans le système, tandis que l'opérateur a supprime un quantum d'énergie existant. Par exemple, en électrodynamique quantique, il peut s'agir de la création d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ par désexcitation d'un atome, auquel cas le champ électromagnétique couplé à l'atome « gagne » un photon.

5.2. Étude quantique

5.2.3 États stationnaires et niveaux d'énergie

Pour obtenir les fonctions propres de l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique, *i.e.* les états stationnaires, il suffit donc de trouver l'état propre non-nul de plus basse énergie, *i.e.* $|\varphi_0\rangle$, puis d'engendrer toutes les autres en y appliquant l'opérateur a^\dagger . Cherchons tout d'abord le niveau fondamental.

Théorème 5.4 $E_0 = \hbar\omega/2$ est l'énergie du niveau fondamental.

DÉMONSTRATION : Puisque $|\varphi_0\rangle$ est la solution de plus basse énergie, le vecteur $a|\varphi_0\rangle$ doit être nul, puisqu'il n'y a pas de niveau d'énergie inférieur, donc

$$a|\varphi_0\rangle = 0$$

et par conséquent

$$a^\dagger a|\varphi_0\rangle = 0.$$

En utilisant 5.2, on peut donc écrire

$$a^\dagger a|\varphi_0\rangle = \left(\varepsilon_0 - \frac{1}{2}\right)|\varphi_0\rangle = 0$$

Comme $|\varphi_0\rangle \neq 0$, on en déduit que la valeur propre de plus basse énergie est

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2}$$

soit encore

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

L'état propre $|\varphi_n\rangle$ correspondant au nombre quantique n (entier), est obtenu par l'action répétée n fois de l'opérateur a^\dagger sur $|\varphi_0\rangle$, et est donc associé à la valeur propre

$$\varepsilon_n = n + \frac{1}{2} \text{ soit } E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega.$$

Cette méthode permet de trouver tous les états propres, une fois qu'on connaît $|\varphi_0\rangle$. Or $|\varphi_0\rangle$ est solution de l'équation $a|\varphi_0\rangle = 0$, ce qui se traduit, en **représentation-x**, et compte-tenu de la définition de l'opérateur a , par :

$$a|\varphi_0\rangle(x) = 0 \Leftrightarrow \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\varphi_0(x) + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\varphi_0'(x) = 0$$

On en déduit que

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

Pour déterminer la constante d'intégration, on utilise la condition de normalisation ²

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi_0(x)|^2 dx = 1 \Leftrightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} A^2 e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x^2} dx = 1.$$

En appliquant successivement l'opérateur a^\dagger à $\varphi_0(x)$, et en calculant les constantes d'intégration par la condition de normalisation, on construit l'ensemble des fonctions propres du

2. Cf. Annexe A sur l'intégration des fonctions gaussiennes.

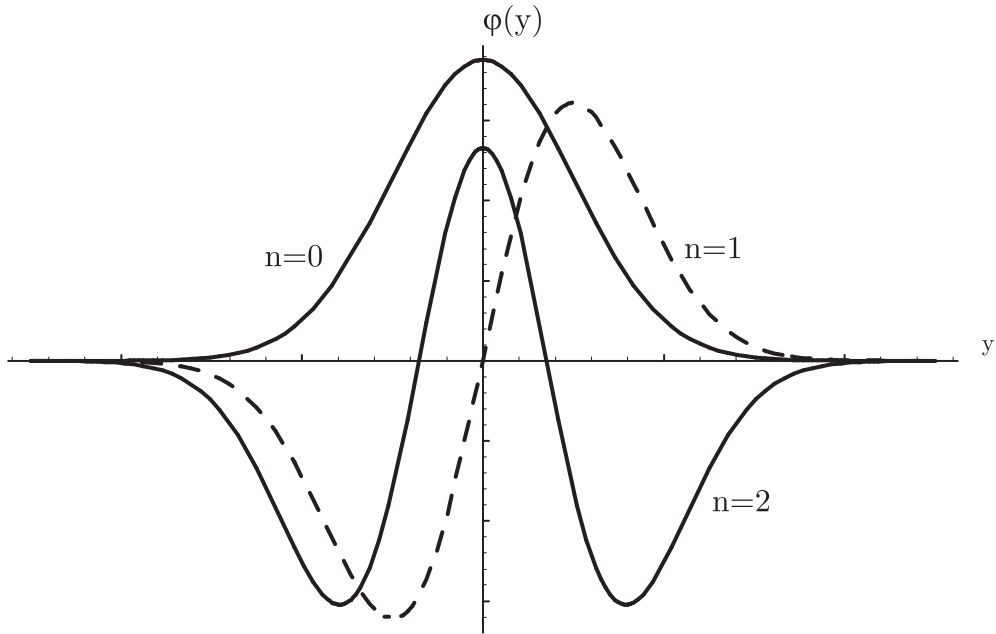


FIGURE 5.2 – Allure des premières fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique, centrées sur leur niveau respectif.

système :

$$\begin{aligned}\varphi_0(x) &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \\ \varphi_1(x) &= a^\dagger\varphi_0(x) = \left(\frac{4m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} x e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \\ \varphi_2(x) &= a^\dagger\varphi_1(x) = \left(\frac{m\omega}{64\pi\hbar}\right)^{1/4} (4x^2 - 2) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}\end{aligned}$$

Remarque 5.2 Les fonctions $\varphi_n(x)$ ainsi obtenues correspondent également, à une constante multiplicative près, aux polynômes d'Hermite $H_n(x)$ pondérés par la fonction $e^{-x^2/2}$, qui sont solutions de l'équation différentielle

$$y'' - 2xy' + 2ny = 0, n \in \mathbb{N}$$

Ce résultat aurait été obtenu en utilisant la méthode du développement en série exposé au premier paragraphe.

5.2.4 Commentaires

On retrouve, comme pour le puits carré, que l'énergie du niveau fondamental n'est pas nulle. En revanche, contrairement aux systèmes étudiés jusqu'à présent, la différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie consécutifs est constante, et égale au quantum $\hbar\omega = h\nu$.

C'est une raison (mais c'est loin d'être la seule raison !) qui fait du modèle d'oscillateur harmonique un bon modèle de quantification du champ électromagnétique. L'interprétation est alors que l'énergie du champ électromagnétique ne peut varier que par « pas » de valeur $h\nu$, correspondant à la création ou à l'annihilation d'un photon de fréquence ν .

5.2. Étude quantique

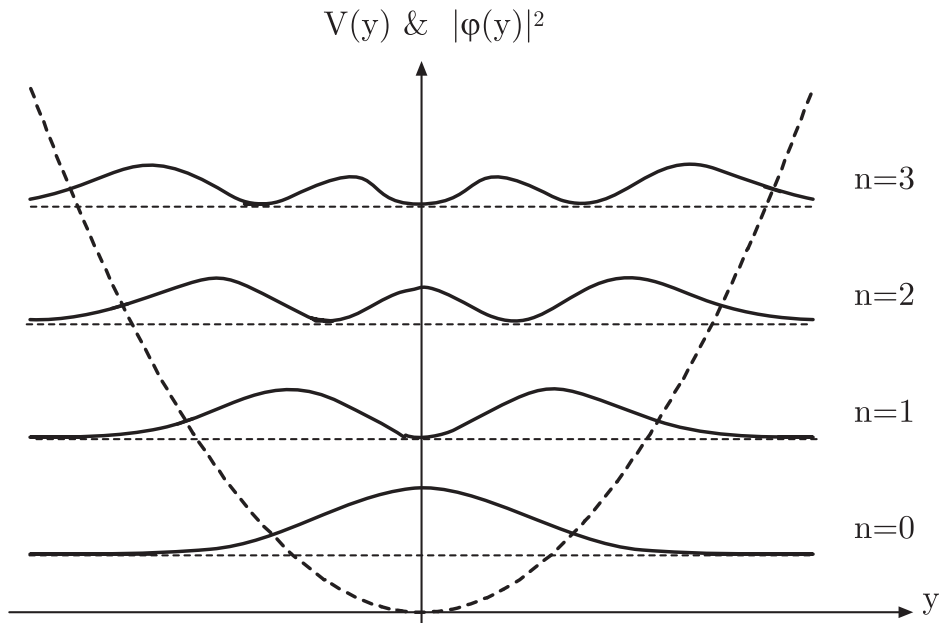


FIGURE 5.3 – Densités de probabilité de présence pour les 4 premiers états d'énergie de l'oscillateur harmonique.

A l'échelle atomique, la quantification n'est en général pas négligeable. Par exemple, dans un solide cristallin, les vibrations mécaniques des ions autour de leur position d'équilibre, appelées « phonons », peuvent être modélisées par un oscillateur harmonique : pour une pulsation de l'ordre de 10^{15} rad/s , l'énergie du phonon varie par quantum de 1 eV . Cette valeur correspond d'ailleurs à l'énergie d'un photon visible, qui peut ainsi être absorbée lors de sa traversée d'un solide cristallin.

Pour $\omega = 10^9 \text{ rad/s}$ (soit 160 MHz , bande VHF des ondes radiofréquences), le quantum de champ électromagnétique ne vaut plus que $6,6 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$. Cette valeur, très faible devant l'énergie du champ électromagnétique habituellement émis par une antenne, justifie que l'on puisse traiter la propagation à ces fréquences là uniquement à l'aide du formalisme classique fourni par les équations de Maxwell, et considérer l'énergie du champ électromagnétique comme un continuum d'énergie. A plus forte raison, à l'échelle macroscopique, l'intervalle entre deux niveaux d'énergie successifs est négligeable devant l'énergie de l'oscillateur : pour un pendule battant la seconde, $\hbar\omega = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ eV}$. Une étude classique suffit donc, et on peut considérer là aussi l'énergie de l'oscillateur comme un continuum.

La figure 5.3 indique les densités de probabilité de présence pour chaque état d'énergie. Notez que la particule peut se trouver hors de la région permise en mécanique classique, *i.e.* la région délimitée par le potentiel $V(y)$. Notez également que, lorsque n augmente, *i.e.*, la probabilité de présence de la particule « dans le potentiel $V(y)$ » est effectivement de plus en plus uniforme (comparer $n = 0$ et $n = 3$), mais présente systématiquement un « pic » aux extrémités de la cuvette. On retrouve le fait qu'un pendule (classique) passe plus de temps dans les positions extrêmes (où sa vitesse est alors nulle), et par conséquent a plus de chance d'y être trouvé qu'en position verticale.

5.3 L'essentiel...

- L'oscillateur harmonique est un modèle important lorsqu'on désire approximer un potentiel, autour d'une position d'équilibre, par une parabole. Exemple important : vibrations des molécules.
- Le spectre énergétique de l'oscillateur harmonique est discret, chaque niveau étant séparé par le quantum $\hbar\omega_0$, où ω_0 caractérise la « raideur » de l'oscillateur.
- L'opérateur de création (resp. d'annihilation) permet, à partir d'un état stationnaire donné, de générer l'état stationnaire suivant (resp. précédent).

Chapitre 6

Méthodes d'approximations

6.1 Perturbations stationnaires

L'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien, permettant de rechercher les états stationnaires d'une particule quantique dans un potentiel donné, est rarement soluble analytiquement. L'approximation de ce potentiel par un potentiel harmonique, vue au chapitre précédent, est une technique possible d'approche. Une autre méthode consiste à séparer l'hamiltonien H du problème en une partie H_0 pour laquelle on sait résoudre analytiquement, et une partie V , appelée **perturbation**, qui conduira à apporter des corrections aux énergies et vecteurs propres de l'hamiltonien H_0 . Comme on le verra, cette méthode n'est valable que si la partie *perturbante* de l'hamiltonien est « petite » devant l'hamiltonien initial H_0 : dans ces conditions, on peut trouver les énergies et vecteurs propres de H sous forme d'un développement en puissance de la perturbation.

On écrit donc l'hamiltonien complet sous la forme :

$$H = H_0 + V$$

où V constitue la **perturbation**. Pour la commodité du développement, on pose

$$V = \alpha W$$

où α est, dans toute la suite, un *petit* paramètre. L'expression des solutions sera faite selon des puissances ordonnées de ce paramètre. L'idée va être d'exprimer les niveaux d'énergie E_n de H en fonction :

- de puissances du paramètre α ;
- des niveaux d'énergie E_n^0 de l'hamiltonien *non-perturbé*.

et de même, d'exprimer les états stationnaires $|\varphi_n\rangle$ de H sur la base des états stationnaires $|\varphi_n^0\rangle$ de H_0 .

On note :

- E_n^0 les niveaux d'énergie (*i.e.* les valeurs propres) de H_0 , que l'on suppose **non-dégénérés** ;
- $\{|\varphi_n^0\rangle\}$ une base orthonormée d'états stationnaires de H_0 , *i.e.* telle que

$$H |\varphi_n^0\rangle = E_n^0 |\varphi_n^0\rangle$$

- E_n les niveaux d'énergie de H ;
- $\{|\varphi_n\rangle\}$ une base orthonormée d'états stationnaires de H , *i.e.* telle que

$$H |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle$$

On cherche les E_n et les $|\varphi_n\rangle$ sous la forme d'un développement en puissances de α , *i.e.*

$$E_n = E_n^0 + \alpha E_n^1 + \alpha^2 E_n^2 + \dots$$

$$|\varphi_n\rangle = |\varphi_n^0\rangle + \alpha |\varphi_n^1\rangle + \alpha^2 |\varphi_n^2\rangle + \dots$$

Le but de la méthode est donc d'exprimer les différents termes E_n^i et $|\varphi_n^i\rangle$ du développement.

Injectons le développement précédent de $|\varphi_n\rangle$, ainsi que celui de E_n , dans l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien perturbé $H = H_0 + \alpha W$,

$$H |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle$$

On obtient :

$$(H_0 + \alpha W) (|\varphi_n^0\rangle + \alpha |\varphi_n^1\rangle + \dots) = (E_n^0 + \alpha E_n^1 + \alpha^2 E_n^2 + \dots) (|\varphi_n^0\rangle + \alpha |\varphi_n^1\rangle + \dots)$$

qui, après développement, et identification des termes **de même puissance** en α , conduit à l'ensemble suivant d'équations, une pour chaque ordre du développement :

$$(H_0 - E_n^0) |\varphi_n^1\rangle = (E_n^1 - W) |\varphi_n^0\rangle \quad (6.1)$$

$$(H_0 - E_n^0) |\varphi_n^2\rangle = (E_n^1 - W) |\varphi_n^1\rangle + E_n^2 |\varphi_n^0\rangle \quad (6.2)$$

...

$$(H_0 - E_n^0) |\varphi_n^i\rangle = (E_n^1 - W) |\varphi_n^{i-1}\rangle + E_n^2 |\varphi_n^{i-2}\rangle + \dots + E_n^i |\varphi_n^0\rangle \quad (6.3)$$

6.1.1 Correction au premier ordre d'un niveau non-dégénéré

On suppose dans un premier temps que le niveau E_n^0 dont on cherche la correction est un niveau non-dégénéré. Il lui correspond donc **un seul** vecteur propre $|\varphi_n^0\rangle$.

A l'ordre 1, on utilise l'équation 6.1, *i.e.*

$$(H_0 - E_n^0) |\varphi_n^1\rangle = (E_n^1 - W) |\varphi_n^0\rangle \quad (6.4)$$

Projetons cette équation sur $|\varphi_n^0\rangle$:

$$\langle \varphi_n^0 | (H_0 - E_n^0) |\varphi_n^1\rangle = \langle \varphi_n^0 | (E_n^1 - W) |\varphi_n^0\rangle$$

qui s'écrit, une fois développés les produits scalaires :

$$\langle \varphi_n^0 | H_0 |\varphi_n^1\rangle - E_n^0 \langle \varphi_n^0 | \varphi_n^1\rangle = E_n^1 \langle \varphi_n^0 | \varphi_n^0\rangle - \langle \varphi_n^0 | W |\varphi_n^0\rangle$$

Comme $H_0 |\varphi_n^0\rangle = E_n^0 |\varphi_n^0\rangle$, puisque les $|\varphi_n^0\rangle$ sont vecteurs propres de l'hamiltonien non-perturbé H_0 , alors $\langle \varphi_n^0 | H_0 = \langle \varphi_n^0 | E_n^0$, d'où

$$\langle \varphi_n^0 | H_0 |\varphi_n^1\rangle = E_n^0 \langle \varphi_n^0 | \varphi_n^1\rangle$$

L'équation 6.4 s'écrit finalement :

$$0 = E_n^1 \langle \varphi_n^0 | \varphi_n^0\rangle - \langle \varphi_n^0 | W |\varphi_n^0\rangle = E_n^1 - \langle \varphi_n^0 | W |\varphi_n^0\rangle$$

On en déduit la correction **au premier ordre** apportée à l'énergie :

$$\boxed{E_n^1 = \langle \varphi_n^0 | W |\varphi_n^0\rangle = \langle W \rangle_{\varphi_n^0}} \quad (6.5)$$

6.1. Perturbations stationnaires

et l'énergie du niveau E_n^0 **perturbé** s'écrit donc **au premier ordre** :

$$E_n = E_n^0 + \langle \varphi_n^0 | W | \varphi_n^0 \rangle$$

Naturellement, on peut identifier V et W en faisant $\alpha = 1$, la correction restant valable tant que les éléments de matrice de V sont petites devant ceux de H_0 .

On voit que la correction **au premier ordre** apportée à l'énergie est simplement la valeur moyenne de la perturbation W dans l'état stationnaire correspondant. En particulier, si W n'a aucun élément diagonal non-nul dans la base des états stationnaires $|\varphi_n^0\rangle$, la correction est nulle au premier ordre, et il faudra pousser le développement au second ordre.

Cherchons à présent la correction à apporter aux états stationnaires. Au premier ordre, l'état stationnaire de H , correspondant au niveau E_n , s'écrit :

$$|\varphi_n\rangle = |\varphi_n^0\rangle + \alpha |\varphi_n^1\rangle$$

et le problème est d'exprimer $|\varphi_n^1\rangle$ sur la base orthonormée des états stationnaires initiaux (non-perturbés), *i.e.*

$$|\varphi_n^1\rangle = \sum_k c_{nk} |\varphi_k^0\rangle$$

On obtient les coefficients c_{nk} du développement par projection :

$$c_{nk} = \langle \varphi_k^0 | \varphi_n^1 \rangle$$

Montrons tout d'abord qu'on peut choisir $c_{nn} = 0$. Le ket $|\varphi_n\rangle$ étant normé, on a, à l'ordre 1 en α :

$$1 = \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_n^0 | \varphi_n^0 \rangle + \alpha \langle \varphi_n^0 | \varphi_n^1 \rangle + \alpha \langle \varphi_n^1 | \varphi_n^0 \rangle = 1 + \alpha(c_{nn} + c_{nn}^*)$$

d'où $c_{nn} + c_{nn}^* = 0$. La seule condition sur c_{nn} est qu'il soit imaginaire pur, on peut donc choisir la phase de $|\varphi_n^1\rangle$ telle que $c_{nn} = 0$ (rappelons qu'un ket est défini à *une phase près*, sans conséquence sur la valeur *physique* du ket, *i.e.* sur les calculs de probabilités, puisque ces probabilités font intervenir le module du ket, non sa phase).

Pour trouver chaque coefficient c_{nk} , projetons l'équation 6.4 sur chaque ket $|\varphi_k^0\rangle$, avec $n \neq k$ (puisque $c_{nn} = 0$) :

$$\langle \varphi_k^0 | (H_0 - E_n^0) | \varphi_n^1 \rangle = \langle \varphi_k^0 | (E_n^1 - W) | \varphi_n^0 \rangle$$

En développant, et en notant que $|\varphi_k^0\rangle$ est un vecteur propre de H_0 de valeur propre l'énergie E_k^0 , on obtient :

$$\langle \varphi_k^0 | (E_k^0 - E_n^0) | \varphi_n^1 \rangle = E_n^1 \langle \varphi_k^0 | \varphi_n^0 \rangle - \langle \varphi_k^0 | W | \varphi_n^0 \rangle$$

soit encore, en notant que $\langle \varphi_k^0 | \varphi_n^0 \rangle = 0$ si $n \neq k$:

$$(E_k^0 - E_n^0)c_{nk} = -\langle \varphi_k^0 | W | \varphi_n^0 \rangle$$

Les coefficients du développement du ket $|\varphi_n^1\rangle$ sur la base des états stationnaires de l'hamiltonien non-perturbé sont donc :

$$c_{nk} = \frac{\langle \varphi_k^0 | W | \varphi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0}$$

Au premier ordre, l'état stationnaire $|\varphi_n\rangle$ d'énergie E_n s'écrit donc explicitement :

$$\boxed{|\varphi_n\rangle = |\varphi_n^0\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \varphi_k^0 | W | \varphi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} |\varphi_k^0\rangle} \quad (6.6)$$

Deux remarques importantes à la lumière de cette équation :

- la correction apportée à l'état stationnaire non-perturbé $|\varphi_n^0\rangle$ s'interprète comme une rotation de ce vecteur dans l'espace vectoriel sous-tendu par la base $\{|\varphi_n^0\rangle\}$; elle est d'autant plus marquée que la perturbation est importante;
- ce sont les niveaux proches de E_n qui ont le plus « d'influence », puisque la correction est inversement proportionnelle à la différence $E_n^0 - E_k^0$;
- l'influence du niveau E_k est également proportionnelle au terme $\langle \varphi_k^0 | W | \varphi_n^0 \rangle$, donc au **couplage** réalisé par la perturbation entre les niveaux E_n et E_k ; si l'élément de matrice W_{nk} est nul, le niveau E_k n'intervient pas dans la correction au premier ordre.

COMPLÉMENTS : **Correction au second ordre d'un niveau non-dégénéré** : On procède de manière identique, en projetant cette fois l'équation 6.2,

$$(H_0 - E_n^0) |\varphi_n^2\rangle = (E_n^1 - W) |\varphi_n^1\rangle + E_n^2 |\varphi_n^0\rangle$$

sur le ket $|\varphi_n^0\rangle$, et en remplaçant $|\varphi_n^1\rangle$ par son développement au premier ordre (equ. 6.6). On obtient alors la correction au second ordre apportée à l'énergie,

$$E_n^2 = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \varphi_k^0 | W | \varphi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0} \quad (6.7)$$

L'expression complète de l'énergie E_n est, au second ordre,

$$E_n = E_n^0 + \langle \varphi_n^0 | W | \varphi_n^0 \rangle + \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \varphi_k^0 | W | \varphi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0}$$

COMPLÉMENTS : **Correction d'un niveau dégénéré** Si le niveau d'énergie E_n^0 est dégénéré d'ordre g_n , on ne peut plus affirmer, qu'à l'ordre 0 en α , l'état stationnaire d'énergie E_n^0 est égal au ket $|\varphi_n^0\rangle$, puisque plusieurs vecteurs propres correspondent à la même énergie E_n^0 . Notons alors

$$\{|\varphi_{n,i}^0\rangle, 1 \leq i \leq g_n\}$$

les g_n vecteurs propres associés au niveau d'énergie E_n^0 de l'hamiltonien non-perturbé H_0 .

Une fois la perturbation « enclenchée », le niveau d'énergie E_n^0 peut se scinder en plusieurs (éventuellement g_n dans le cas extrême) sous-niveaux, et l'on dit que la perturbation **lève la dégénérescence** du niveau d'énergie E_n^0 . A chaque nouveau niveau d'énergie E_n de H est associé un vecteur propre $|\varphi_n\rangle$ de H , que l'on exprime à l'ordre 0 sur la base $\{|\varphi_{n,i}^0\rangle\}$,

$$|\varphi_n\rangle = \sum_i c_i^0 |\varphi_{n,i}^0\rangle \quad (6.8)$$

(c'est-à-dire qu'on ne tient pas compte des corrections « introduisant » dans le ket $|\varphi_n\rangle$ des vecteurs propres de H_0 associés à d'autres niveaux d'énergie : cette correction serait d'ordre 1 en α , et ici on se contente d'une correction à l'ordre 0 sur l'état stationnaire). On obtient chacune des composantes de $|\varphi_n\rangle$ par projection, *i.e.*

$$c_i^0 = \langle \varphi_{n,i}^0 | \varphi_n \rangle$$

Projetons l'équation 6.1 sur chacun des g_n kets propres de H_0 associés au niveau d'énergie E_n^0 :

$$\langle \varphi_{n,i}^0 | (H_0 - E_n^0) |\varphi_n^1\rangle = \langle \varphi_{n,i}^0 | (E_n^1 - W) |\varphi_n^0\rangle$$

En notant, comme précédemment, que

$$\langle \varphi_{n,i}^0 | H_0 = \langle \varphi_{n,i}^0 | E_n^0$$

on obtient, après développement des produits scalaires,

$$\langle \varphi_{n,i}^0 | (H_0 - E_n^0) |\varphi_n^1\rangle = 0$$

6.2. Méthode variationnelle

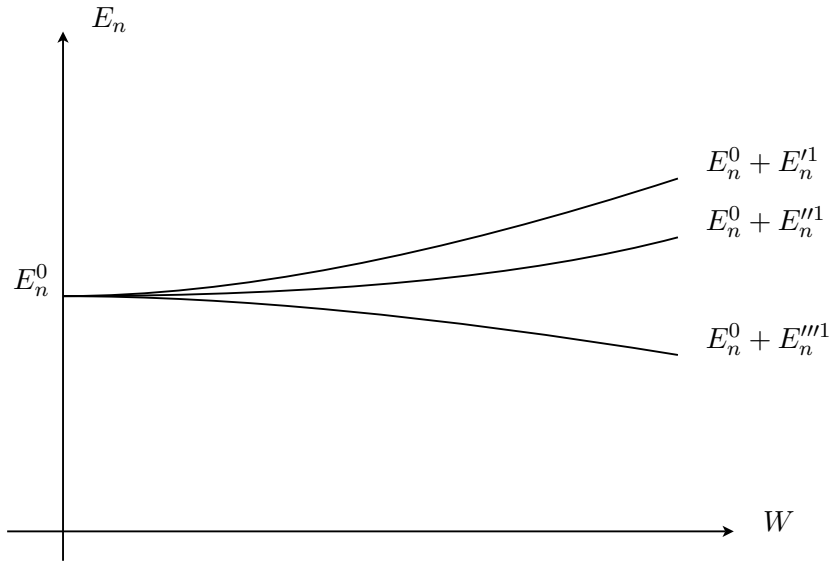


FIGURE 6.1 – L'apparition de la perturbation lève partiellement la dégénérescence du niveau non-perturbé E_n^0 , ici initialement dégénéré 4 fois. Le niveau $E_n^0 + E_n'''1$ reste dégénéré 2 fois.

d'où

$$\langle \varphi_{n,i}^0 | W | \varphi_n^0 \rangle = E_n^1 c_i^0$$

En utilisant la décomposition de $|\varphi_n^0\rangle$ donnée par l'équation 6.8, on a finalement :

$$\sum_j \langle \varphi_{n,i}^0 | W | \varphi_{n,j}^0 \rangle c_j^0 = E_n^1 c_i^0, \forall i \in \{1, 2, \dots, g_n\}$$

Considérons l'opérateur \hat{W} , restriction de W au sous-espace vectoriel sous-tendu par les g_n vecteurs propres $|\varphi_{n,i}^0\rangle$: c'est la sous-matrice $g_n \times g_n$ « découpée » dans la matrice de W et qui correspond à ces vecteurs propres (ses éléments de matrice sont les $\langle \varphi_{n,i}^0 | W | \varphi_{n,j}^0 \rangle$). On peut alors voir l'équation précédente (ou plutôt, l'ensemble des g_n équations), comme une équation aux valeurs propres. Formellement, cette équation s'écrit :

$$\hat{W} \begin{pmatrix} c_1^0 \\ c_2^0 \\ \dots \\ c_{g_n}^0 \end{pmatrix} = E_n^1 \begin{pmatrix} c_1^0 \\ c_2^0 \\ \dots \\ c_{g_n}^0 \end{pmatrix}$$

Trouver les c_i^0 et l'énergie E_n^1 consiste donc simplement à diagonaliser \hat{W} . Si \hat{W} possède g_n valeurs propres distinctes, alors la perturbation a complètement levé la dégénérescence du niveau E_n^0 : ce niveau s'est scindé, à l'enclenchement de la perturbation, en g_n sous-niveaux $E_n'^1, E_n''1, \dots$. C'est un cas extrême, et en pratique (cf. figure 6.1), certains nouveaux niveaux d'énergie restent dégénérés, mais bien entendu (la dimension du sous-espace vectoriel restant la même), avec une dégénérescence inférieure à g_n .

6.2 Méthode variationnelle

Cette méthode d'approximation permet également de trouver une solution approchée des états stationnaires. La méthode est sensiblement différente de la précédente : il s'agit *grosso modo* de construire un état stationnaire d'un Hamiltonien H à partir d'une famille de solution (par exemple, une fonction à un ou plusieurs paramètres ajustables, ou une combinaison linéaire de fonctions d'ondes), et de trouver la meilleure combinaison par minimisation d'une fonction « coût », ici la **valeur moyenne** de l'énergie. A noter : la méthode variationnelle n'est pas spécifique à la mécanique quantique, on peut l'utiliser à chaque fois qu'on a une

idée (en général guidée par le sens physique) de l'allure de la solution, et qu'on dispose d'une fonction « coût » dont le minimum donnera la meilleure approximation.

La méthode est basée sur le théorème de Ritz, qui en gros indique quelle est la fonction « coût » permettant de trouver la meilleure approximation : c'est la valeur moyenne de l'énergie (*i.e.* $\langle H \rangle$), et le principe de la méthode variationnelle consiste à trouver la solution la plus proche de la solution exacte par minimisation de $\langle H \rangle$.

Théorème 6.1 (Théorème de Ritz) Soit H l'hamiltonien d'une particule, et $\{|n\rangle\}$ une base de vecteurs propres de H , et considérons la valeur moyenne $\langle H \rangle_{|\varphi\rangle}$ de H comme une fonctionnelle du ket $|\varphi\rangle$. $\langle H \rangle_{|\varphi\rangle}$ est **stationnaire** au voisinage de chacun des vecteurs $|n\rangle$.

Démonstration : on consultera la bibliographie citée en annexe, par exemple Landau et Lifchitz, Mécanique quantique, par. 20, p.74, qui propose un traitement assez exhaustif de la question.

Remarque 6.1 La condition de stationnarité peut s'écrire en utilisant la dérivée fonctionnelle :

$$\frac{\delta \langle H \rangle_{|\varphi\rangle}}{\delta |\varphi\rangle} = 0$$

On peut d'ailleurs être un peu plus précis : $\langle H \rangle$ est **minimale** au voisinage de l'état fondamental, mais seulement **extrémale** au voisinage des états stationnaires suivants, cet extrémum correspondant à un point d'inflexion. Pour trouver les états stationnaires autres que l'état fondamental, il faut que l'état recherché $|\varphi\rangle$ vérifie la condition de stationnarité **et** soit orthogonal à tous les états stationnaires d'énergie inférieure. Une méthode pour rechercher l'extrémum d'une fonction « sous contraintes » est d'utiliser les multiplicateurs de Lagrange.

En pratique, on part d'une solution possédant un ou plusieurs paramètres ajustables, disons $\varphi_\alpha(x) = e^{-\alpha x}$ pour fixer les idées. Puis on calcule la valeur moyenne de l'énergie dans l'état $\varphi_\alpha(x)$, *i.e.*

$$\langle H \rangle_{\varphi_\alpha(x)} = \langle \varphi_\alpha | H | \varphi_\alpha \rangle$$

Enfin, on cherche la valeur de α qui minimise $\langle H \rangle$, *i.e.* on résout l'équation :

$$\frac{d \langle H \rangle}{d\alpha} = 0$$

On voit que cette méthode est particulièrement efficace lorsqu'on a une idée assez précise de l'allure de la solution : en général, on construit la solution par combinaison linéaire d'états stationnaires d'un Hamiltonien « proche » du problème posé, mais qui lui a l'avantage d'être exactement soluble, puis on recherche les coefficients dans la combinaison linéaire par minimisation de $\langle H \rangle$. C'est le principe de la méthode L.C.A.O. (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) utilisée en chimie pour construire les états stationnaires des molécules à partir des orbitales atomiques. Nous allons en donner une illustration très rudimentaire dans le paragraphe suivant.

6.2.1 Application à l'étude de la liaison chimique

L'ion moléculaire H_2^+ est constitué de deux protons et d'un électron (figure 6.2), et c'est à ce titre la molécule la plus simple que nous puissions considérer pour étudier la liaison chimique. Nous allons chercher les premiers états stationnaires de cette molécule (qu'on appelle **orbitales moléculaires**), en utilisant la méthode variationnelle. L'hamiltonien exact

6.2. Méthode variationnelle

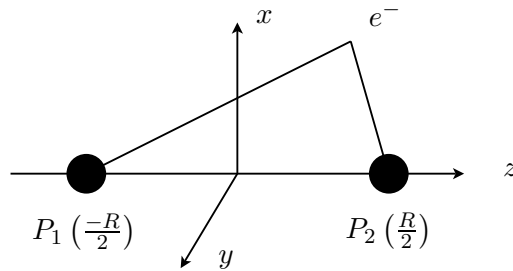


FIGURE 6.2 – La molécule d’hydrogène ionisé H_2^+ est formée de deux protons, distants de R , et d’un électron, dont la position est repérée par $\mathbf{r} = (x, y, z)$.

de la molécule s’écrit :

$$H = \frac{\mathbf{P}_{1n}^2}{2m_p} + \frac{\mathbf{P}_{2n}^2}{2m_n} + \frac{\mathbf{P}_e^2}{2m} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}$$

et contient successivement :

- l’énergie cinétique des protons P_1 et P_2 ;
- l’énergie cinétique de l’électron ;
- l’énergie potentielle de répulsion électrostatique entre les deux protons ;
- l’énergie potentielle d’attraction électrostatique entre l’électron et chacun des deux noyaux.

La recherche exacte des états stationnaires de la molécule consiste à résoudre l’équation aux valeurs propres :

$$H[\varphi(\mathbf{r}_{p,1}, \mathbf{r}_{p,2}, \mathbf{r}_e)] = E\varphi(r_1, r_2, R)$$

où $\mathbf{r}_{p,1}$, $\mathbf{r}_{p,2}$ et \mathbf{r}_e sont respectivement les positions des protons et de l’électron. C’est une équation aux dérivées partielles à $3 \times 3 = 9$ inconnues, caractéristique d’un problème à 3 corps, et sa résolution analytique est impossible dans cette situation.

Nous pouvons réduire les degrés de liberté du système en utilisant l’approximation de Born-Oppenheimer : comme les protons sont beaucoup (environ 2000 fois) plus lourds que l’électron, mais subissent une interaction de même intensité, leur mouvement est beaucoup plus lent, et l’on peut **découpler** leur mouvement. A l’échelle de temps de la dynamique électronique, les noyaux sont considérés comme immobile : le lent mouvement des noyaux ne fait qu’altérer l’allure de la fonction d’onde électronique, **sans** modifier l’occupation du (ou des) niveaux d’énergie par l’électron, *i.e.* sans transition entre niveaux d’énergie ; en d’autres termes, l’électron peut adapter sa fonction d’onde au mouvement des protons car ceux-ci évoluent suffisamment lentement (on appelle d’ailleurs également cette approximation **l’approximation adiabatique**).

De fait, on ne s’intéresse plus qu’à la fonction d’onde $\varphi(\mathbf{r})$ de l’électron dans un système où les protons sont considérés comme deux particules immobiles : la distance R entre protons n’est plus une variable quantique mais un simple paramètre de cette fonction d’onde électronique, au même titre que la masse ou la charge électrique de l’électron. L’hamiltonien (désormais uniquement électronique) se réécrit ainsi :

$$H = \frac{\mathbf{P}_e^2}{2m} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}$$

où r_1 et r_2 sont naturellement des fonctions de la position de l’électron $\mathbf{r} = (x, y, z)$. On voit que l’effet du terme de répulsion électrostatique entre protons (e^2/R) est simplement de

modifier la position globale des niveaux d'énergie (pour autant, on le garde car il permettra de traduire l'effet d'un rapprochement des protons).

Dans le cadre de la résolution par la méthode variationnelle, la première question que l'on peut se poser est : comment construire la famille paramétrée d'états stationnaire devant nous servir à trouver la solution « optimale » ? Lorsque les deux protons sont à l'infini l'un de l'autre, il est clair que l'électron est localisé sur l'un seulement des protons, formant avec lui un atome d'hydrogène. Dans cette configuration, et si nous ne nous intéressons qu'à l'état fondamental, l'état stationnaire de la molécule est constituée de l'orbitale atomique $1s$ « attachée » au proton avec lequel l'électron forme un atome d'hydrogène, $\varphi_{1s}(r_1)$ si c'est le proton P_1 , $\varphi_{1s}(r_2)$ si c'est le proton P_2 . Il paraît donc assez légitime de rechercher l'état stationnaire de la molécule dans sa configuration « normale » (*i.e.* protons situés à leur distance d'équilibre) comme combinaison (au moins) de ces deux états. Pour une première approche du problème, nous nous contenterons de cette combinaison, en gardant à l'esprit qu'une meilleure approximation serait obtenue en l'enrichissant d'autres orbitales, par exemple les orbitales $2p$ (ce mécanisme est appelé **hybridation des orbitales**). Nous allons donc chercher la meilleure approximation de l'état stationnaire exact en minimisant l'énergie moyenne de l'électron. En pratique, on fait varier les coefficients a_1 et a_2 de la combinaison linéaire suivante :

$$\varphi(r, \theta) = a_1\varphi_1(r, \theta) + a_2\varphi_2(r, \theta)$$

où $\varphi_1(r, \theta)$ et $\varphi_2(r, \theta)$ représentent les orbitales $1s$ centrées autour des protons P_1 et P_2 respectivement. Rappelons que l'orbitale $1s$ a pour expression, en coordonnées sphériques :

$$\varphi_{1s}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

Comme cette orbitale est à symétrie sphérique, $\varphi(r, \theta)$ est à symétrie de révolution autour de l'axe P_1P_2 et ne dépend donc pas de l'angle ϕ . D'autre part, on choisit généralement φ normé, *i.e.*

$$\varphi(r, \theta) = \frac{a_1\varphi_1(r, \theta) + a_2\varphi_2(r, \theta)}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2 + 2a_1a_2S}}$$

où

$$S = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \iiint_V \varphi_1(\mathbf{r})\varphi_2(\mathbf{r})d^3r \quad (6.9)$$

est appelée **intégrale de recouvrement** : en effet, comme l'orbitale $1s$ est positive partout, S est d'autant plus élevée que les fonctions d'onde se recouvrent, donc que les protons sont proches.

Les valeurs de a_1 et a_2 qui réalisent la meilleure approximation correspondent à un extrémum de la valeur moyenne de l'hamiltonien,

$$\langle H \rangle = \langle \varphi | H | \varphi \rangle$$

Posons :

$$H_{11} = \langle \varphi_1 | H | \varphi_1 \rangle = \iiint_V \varphi_1(\mathbf{r})H[\varphi_1(\mathbf{r})]d^3r$$

et

$$H_{12} = \langle \varphi_1 | H | \varphi_2 \rangle = \iiint_V \varphi_1(\mathbf{r})H[\varphi_2(\mathbf{r})]d^3r$$

Par raison de symétrie, on a également $H_{12} = H_{21}$ et $H_{11} = H_{22}$. Avec ces notations, la valeur moyenne de H s'écrit :

$$\langle H \rangle_\varphi = \frac{(a_1^2 + a_2^2)H_{11} + 2a_1a_2H_{12}}{a_1^2 + a_2^2 + 2a_1a_2S}$$

6.2. Méthode variationnelle

C'est désormais une fonction de a_1 et a_2 , qui atteint un extrémum lorsque

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial a_1} = \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial a_2} = 0$$

Un développement algébrique sans difficulté montre que ceci est réalisé lorsque

$$a_1 = \pm a_2$$

En réinjectant cette équation dans la définition de l'état stationnaire φ , nous obtenons donc deux états stationnaires, en l'occurrence :

- un état **symétrique**, $\varphi_S = \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{\sqrt{2(1+S)}}$
- un état **antisymétrique**, $\varphi_A = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\sqrt{2(1-S)}}$

Ces deux états sont associés aux énergies :

- $E_S = \frac{H_{11} + H_{12}}{1+S}$;
- $E_A = \frac{H_{11} - H_{12}}{1-S}$;

La question qu'on peut se poser désormais est : quelle est l'origine de la stabilité de cette liaison chimique ? En d'autres termes, quelle est la configuration énergétiquement la plus favorable, et si oui, est-ce un état lié des deux protons ? Pour répondre à cette question, nous devons tout d'abord expliciter les intégrales définies précédemment.

Dans toute la suite, on travaille en coordonnées réduites :

- $\rho = \frac{R}{a_0}$, où a_0 est le rayon de Bohr ;
- $\rho_1 = \frac{r_1}{a_0}$ et $\rho_2 = \frac{r_2}{a_0}$;

On pose également

$$E_I = \frac{e^2}{2a_0}$$

qui représente (au signe près) l'énergie du niveau fondamental de l'atome d'hydrogène (cf. chapitre *Atome hydrogénoïde*).

Pour résoudre les intégrales, on passe en coordonnées **elliptiques**, *i.e.*

$$\mu = \frac{\rho_1 + \rho_2}{\rho}$$

et

$$\nu = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho}$$

en gardant comme troisième coordonnée l'angle polaire ϕ . On notera que μ paramètre une famille d'ellipsoïdes dont les foyers sont situés sur les deux protons, et que ν paramètre une famille d'hyperboloïdes de mêmes foyers.

Le Jacobien de la transformation $(x, y, z) \rightarrow (\mu, \nu, \phi)$ est :

$$J = \frac{R^3}{8}(\mu^2 - \nu^2)$$

L'élément volumique d'intégration passe donc de $dx dy dz$ à $\frac{R^3}{8}(\mu^2 - \nu^2)d\mu d\nu d\phi$.

Avec ce changement de variables, l'intégrale de recouvrement (equ. 6.9) s'écrit :

$$S = \int_0^{2\pi} \int_{-1}^{+1} \int_1^{\infty} \frac{R^3}{8\pi a_0^3} (\mu^2 - \nu^2) e^{-\mu\rho} d\mu d\nu d\phi$$

La résolution, sans difficulté particulière, conduit à

$$S = e^{-\rho} \left(1 + \rho + \frac{\rho^2}{3} \right) \quad (6.10)$$

On vérifie que S tend vers 0 lorsque les deux protons sont infiniment éloignés.

Le terme diagonal H_{11} s'écrit explicitement :

$$\langle \varphi_1 | \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} \right) | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_1 | \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1} \right) | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_1 | \left(\frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_2} \right) | \varphi_1 \rangle$$

$\varphi_1(\mathbf{r})$ est l'orbitale $1s$ centrée autour du proton P_1 , elle est donc état propre de l'hamiltonien

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1}$$

et correspond au niveau d'énergie $-E_I$ (niveau fondamental). D'autre part, le terme $\frac{e^2}{R}$ est un nombre, et on peut le sortir du produit scalaire. L'expression précédente se simplifie donc en :

$$H_{11} = -E_I + \frac{e^2}{R} - C$$

où C est l'intégrale de Coulomb définie par :

$$C = \iiint_V \frac{e^2}{r_2} [\varphi_1(\mathbf{r})]^2 d^3r$$

Toujours en utilisant les coordonnées elliptiques, on trouve :

$$C = \frac{2E_I}{\rho} (1 - e^{-2\rho}(1 + \rho)) \quad (6.11)$$

et l'on notera que C est **toujours** inférieure à e^2/R .

Le terme H_{11} comprend :

- le terme $-E_I$ correspond à l'énergie moyenne de l'électron lorsqu'il se trouve autour du proton P_1 , et que le second proton est infiniment éloigné ;
- le terme e^2/R qui représente l'énergie électrostatique de répulsion des deux protons : ce terme vient naturellement **augmenter** l'énergie du système ;
- l'intégrale de Coulomb : on note que cette intégrale est égale, au signe près, à la valeur moyenne de l'énergie potentielle d'interaction entre le proton P_2 (via le terme e^2/r_2) et l'électron situé autour du proton P_1 (via l'orbitale φ_1) ; cette intégrale traduit l'effet **d'écrantage** du proton P_1 par l'électron l'entourant, qui a pour conséquence de diminuer la charge *effective* vue par le proton P_2 ; on note en particulier que, si P_2 est infiniment éloigné de P_1 , C tend vers e^2/R , ce qui signifie que l'électron écranterait totalement le proton qu'il entoure.

Les niveaux d'énergie E_S et E_A croissent avec H_{11} . Or H_{11} est une fonction monotone de R : le terme e^2/R croît lorsque les protons se rapprochent, et l'écrantage ne fait que ralentir cette croissance. Manifestement, ce terme ne peut donc pas expliquer la stabilité de la molécule.

Il faut chercher cette explication dans le terme **non-diagonal** H_{12} . Ce terme s'écrit explicitement :

$$\langle \varphi_1 | H | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_1 | \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} \right) | \varphi_2 \rangle$$

et traduit (cf. TD *Le Maser à Ammoniaque*) la possibilité pour l'électron de passer d'un proton à l'autre sous l'action de H (c'est même un mouvement d'oscillation, à la pulsation $\omega = (E_A - E_S)/\hbar$). En exploitant là encore le fait que l'orbitale φ_2 (ou indifféremment φ_1)

6.2. Méthode variationnelle

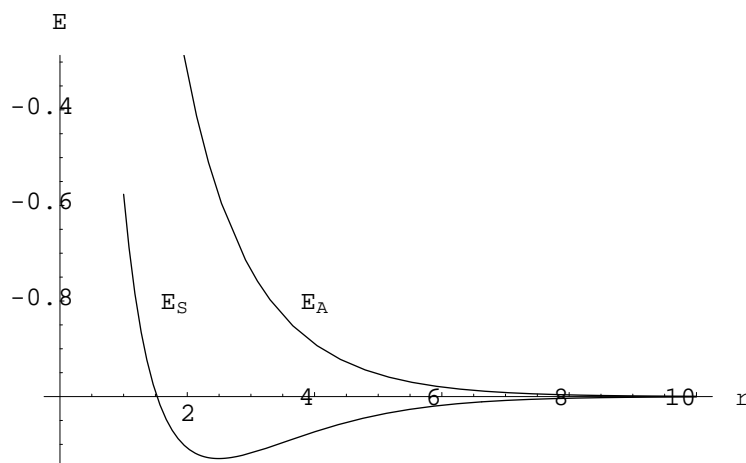


FIGURE 6.3 – Position des niveaux E_S et E_A en fonction de la distance $\rho = R/a_0$ entre les protons. L'énergie est en multiples de E_I . On note que E_S présente un minimum en $R \sim 2,5a_0$, alors que la valeur expérimentale est $R \sim 2a_0$. Pour avoir une meilleure approximation, il faudrait élargir — par hybridation — la combinaison linéaire d'orbitales atomiques à d'autres orbitales de l'Hydrogène (par ex. $2p$).

est état propre de l'hamiltonien H_0 (défini précédemment), on réduit l'expression du terme H_{12} à :

$$H_{12} = -E_I S + \frac{e^2}{R} S - A$$

où A est appelée **intégrale de résonance** et est vaut :

$$A = \iiint_V \varphi_1(\mathbf{r}) \frac{e^2}{r_1} \varphi_2(\mathbf{r}) d^3r$$

On la calcule en passant comme précédemment en coordonnées elliptiques :

$$A = 2E_I e^{-\rho} (1 + \rho)$$

et l'on note que A croît lorsque les protons se rapprochent. H_{12} tend (logiquement) vers 0 lorsque les protons sont infiniment éloignés, et augmente (en valeur absolue) lorsqu'ils se rapprochent, ce qui traduit le fait (somme toute rassurant) que l'électron saute plus facilement d'un proton à l'autre lorsque ceux-ci sont proches. Étant négatif, seul le terme H_{12} peut éventuellement être responsable de l'existence d'un minimum de l'énergie, tout dépendant du signe précédant ce terme dans l'expression des niveaux d'énergie.

Précisément, en injectant ces résultats dans l'expression de E_S et E_A , on trouve :

$$E_S = -E_I + \frac{2E_I}{\rho} - \frac{C}{1+S} - \frac{A}{1+S}$$

et

$$E_A = -E_I + \frac{2E_I}{\rho} - \frac{C}{1-S} + \frac{A}{1-S}$$

La figure 6.3 indique la position des deux niveaux en fonction de la distance entre protons. Lorsque les protons sont à l'infini l'un de l'autre, les deux niveaux E_S et E_A sont **confondus** et valent tous deux $-E_I$, *i.e.* l'énergie du fondamental de l'Hydrogène : la probabilité de passage d'un proton à l'autre est nulle, en d'autres termes, les protons sont « découplés

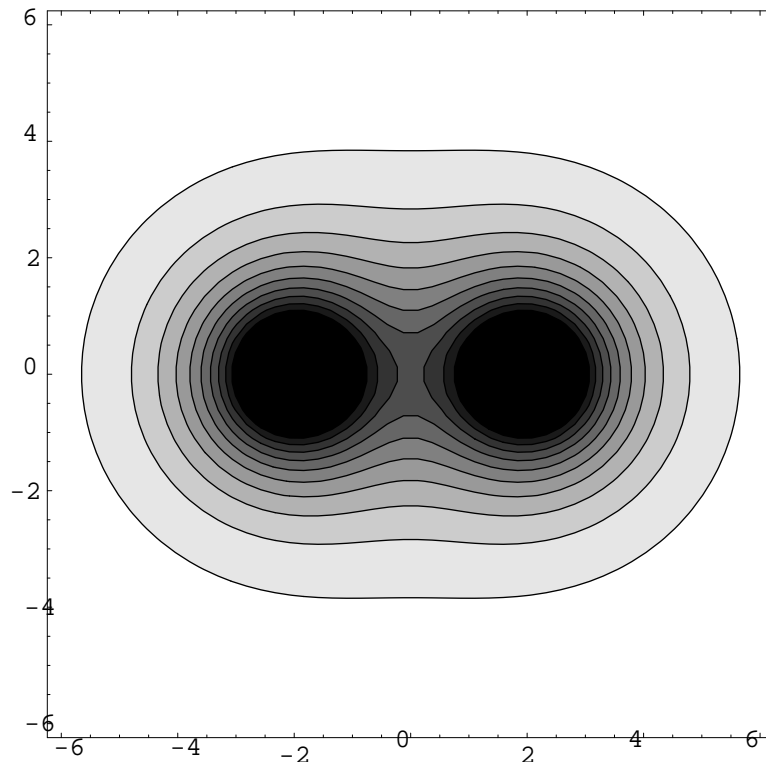


FIGURE 6.4 – État fondamental, liant et symétrique, de la molécule H_2^+ . On note que le nuage électronique occupe une bonne partie de l'espace séparant les deux protons : l'état liant traduit l'existence d'une liaison chimique stable entre les deux protons.

» l'un de l'autre. Lorsqu'ils se rapprochent, ils provoquent une augmentation de l'énergie potentielle électrostatique (répulsive), de l'intégrale de Coulomb (écranage qui compense partiellement la répulsion électrostatique des protons), mais surtout de l'intégrale de résonance A . Cette intégrale fait descendre le niveau E_S , et monter le niveau E_A : le niveau E_I se dédouble donc en deux sous-niveaux **grâce** à la possibilité qu'a l'électron de sauter d'un proton à l'autre par effet tunnel. Un **minimum** est effectivement atteint pour E_S , car lorsque les protons sont suffisamment proches, leur répulsion électrostatique l'emporte sur l'effet stabilisant de l'intégrale de résonance : ce minimum fixe la **distance d'équilibre** entre les deux protons.

Les deux états φ_S et φ_A sont représentés sur les figures 6.4 et 6.5. L'état φ_S est appelé **orbitale moléculaire liante** et φ_A , **orbitale moléculaire antiliante**.

Remarque 6.2 Dans une étude plus poussées, on trouverait d'autres niveaux, liant ou anti-liant, s'intercalant entre les niveaux E_S et E_A .

6.3 Perturbations dépendant du temps

Lorsqu'un système quantique interagit avec le milieu extérieur, *i.e.* qu'il n'est plus isolé, son Hamiltonien peut éventuellement dépendre du temps : par exemple, c'est le cas si un atome (considéré comme le système quantique) interagit avec une onde électromagnétique (considérée comme le milieu extérieur). Si l'atome se trouve initialement dans un état stationnaire $|\varphi_i\rangle$, une **transition** vers l'un des autres niveaux d'énergie de l'atome peut avoir

6.3. Perturbations dépendant du temps

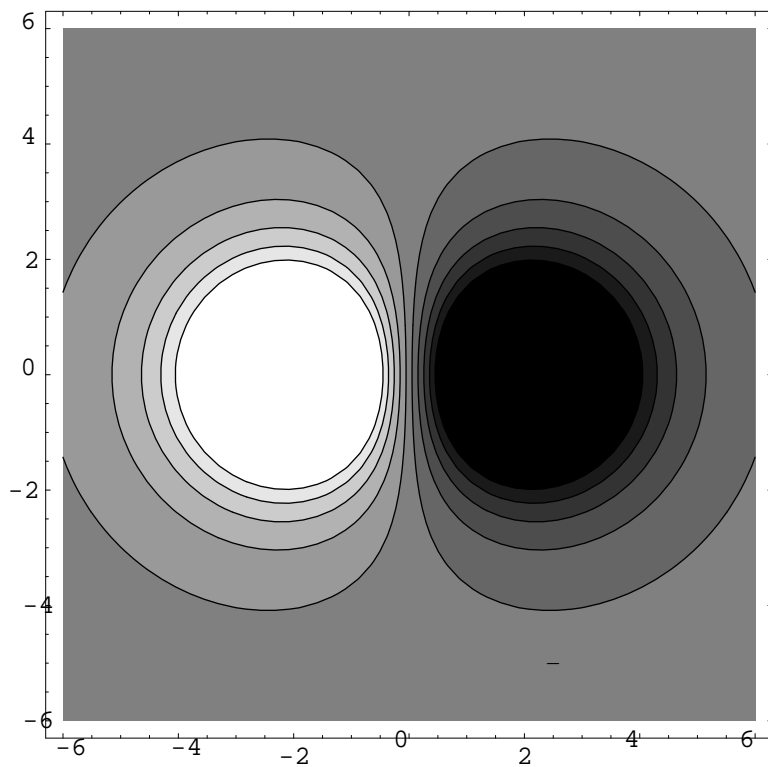


FIGURE 6.5 – L'état antisymétrique est antiliant : la fonction d'onde présente un noeud dans le plan médiateur du segment P_1P_2 , indiquant que la probabilité de présence électronique y est nulle. Le nuage électronique est essentiellement répartie autour de chacun des protons.

lieu : la mécanique quantique fournit, via l'équation de Schrödinger, la probabilité qu'une telle transition puisse avoir lieu. Si la transition est « montante », il y a absorption d'énergie (par exemple, d'un photon) par l'atome ; sinon, il y a cession d'énergie à l'extérieur (par exemple, il y a émission d'un photon).

L'équation de Schrödinger

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

qui indique l'évolution temporelle de la fonction d'onde du système, n'est généralement pas soluble lorsque H dépend du temps : nous devons là aussi recourir à une méthode d'approximation.

Si on peut écrire l'hamiltonien sous la forme

$$H(t) = H_0 + V(t)$$

où H_0 est l'hamiltonien du **système isolé** et $V(t)$ l'opérateur correspondant à l'interaction avec le milieu extérieur, et si $V(t)$ est **suffisamment faible** devant H_0 , on peut appliquer une méthode perturbative semblable à celle adoptée au début de ce chapitre pour les perturbations stationnaires (indépendantes du temps). Nous n'indiquons ici que les résultats de cette méthode d'approximation.

On écrit la fonction d'onde du système sur sa base d'états stationnaires :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n\rangle$$

On suppose que la perturbation $V(t)$ apparaît à l'instant $t = 0$, et que l'état du système à cet instant initial est φ_i : tous les coefficients $c_n(0)$ sont donc nuls sauf $c_i(0) = 1$ (le « i » est pour *initial*). Chercher l'expression temporelle de la fonction d'onde $|\psi(t)\rangle$ revient à chercher l'expression temporelle des $c_n(t)$, la probabilité de transition de l'état initial φ_i vers un état final φ_f étant égale à $|c_f(t)|^2$. Il est manifeste qu'à partir du moment où le système interagit avec l'extérieur, son énergie n'est plus constante : la fonction d'onde du système à partir de $t = 0$ et jusqu'à la fin de la perturbation **n'est donc plus un état stationnaire** et les coefficients $c_n(t)$ initialement nuls pour $n \neq i$ ne seront plus tous nuls : l'échange d'énergie avec l'extérieur permet au système de transiter d'un niveau d'énergie à un autre.

La théorie des perturbations dépendant du temps conduit en pratique au résultant suivant :

Théorème 6.2 La **probabilité de transition** de l'état initial $|\varphi_i\rangle$ à l'état final $|\varphi_f\rangle$ sous l'effet d'une perturbation $V(t)$ est donnée par l'expression $\mathcal{P}(t)_{i \rightarrow f} = |c_f(t)|^2$ où

$$c_f(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} \langle \varphi_f | V(t') | \varphi_i \rangle dt' \text{ où } \omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$$

Remarque 6.3 On peut voir cette expression comme la valeur en $\omega = \omega_{fi}$ de la transformée de Fourier de $\langle \varphi_f | V(t') | \varphi_i \rangle$ multipliée par une porte de largeur t .

Examinons brièvement le cas d'une perturbation sinusoïdale (par exemple, un atome interagit avec une onde électromagnétique monochromatique). $V(t) = V_m \sin \omega t$ conduit à l'expression suivante de la probabilité de transition :

$$\mathcal{P}(t)_{i \rightarrow f} = \frac{|\langle \varphi_f | V_m | \varphi_i \rangle|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{\omega_{fi} + \omega} - \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2$$

6.3. Perturbations dépendant du temps

ω_{fi} est positive si le niveau d'énergie final est supérieur au niveau initial, auquel cas il y a **absorption**. Au contraire, si ω_{fi} est négative, il y a **émission** d'une onde par l'atome. Lorsque ω (resp. $-\omega$ dans le cas de l'émission) est voisine de ω_{fi} , le premier terme (resp. le second) est négligeable. On peut approcher la probabilité de transition par l'expression suivante :

$$\mathcal{P}(t)_{i \rightarrow f} = \frac{|\langle \varphi_f | V_m | \varphi_i \rangle|^2}{4\hbar^2} \left(t \operatorname{sinc} \frac{(\omega_{fi} - \omega)t}{2} \right)^2$$

Quelques commentaires importants :

- La probabilité de transition est, toute chose égale par ailleurs, proportionnelle à l'élément de matrice $\langle \varphi_f | V_m | \varphi_i \rangle$, qui traduit le couplage entre les états initial et final *sous l'action* de la perturbation ; en particulier, ce couplage est d'autant plus important que la perturbation est intense ;
- le terme temporel comporte un sinus cardinal, dont le lobe principal est d'autant plus piqué qu'à t fixé, les pulsations sont éloignées (ainsi, la probabilité de transition décroît très vite lorsque t augmente) ; au contraire, si la pulsation ω de la perturbation est très proche de la pulsation ω_{fi} de transition du système, il y a **résonance** et la probabilité de transition reste importante assez longtemps : on retrouve ici le fait qu'un photon d'énergie $\hbar\omega$ est d'autant plus capable de provoquer une transition absorbante que son énergie est proche de l'écart d'énergie $E_f - E_i$ entre les niveaux initial et final ;
- on retrouve aussi la relation d'incertitude temps-fréquence : plus la perturbation dure longtemps, plus la probabilité d'une transition avec les deux pulsations très proches est élevé, et plus l'énergie de la transition est définie précisément ; la largeur naturelle d'une raie (correspondant à l'émission de photon d'énergie pas tout à fait égale $E_f - E_i$) dépend ainsi du « temps » que le système met à émettre le photon¹ ; on voit que plus t est élevé, plus ω (pulsation du photon émis) doit être proche de ω_{fi} pour qu'il y ait une forte probabilité d'émission, et dans ce cas, la largeur naturelle de la raie d'émission est faible ; le temps t dépend, dans le cas de l'émission **spontanée**, des caractéristiques de l'interaction (électromagnétique, dipolaire ou non, interaction faible, etc...).

1. C'est un peu inexact de formuler cela ainsi, car pour le processus d'émission spontané, il faut en toute rigueur réaliser un traitement quantique de l'atome **et** du champ électromagnétique ; or ici, le champ électromagnétique est traité comme un objet classique, via le terme perturbatif $V(t)$.

Chapitre 6. Méthodes d'approximations

Chapitre 7

Moments cinétiques

Le moment cinétique a, comme la quantité de mouvement et l'énergie, un rôle important en mécanique classique, puisqu'il est une constante du mouvement pour un système isolé. Cette propriété, due à l'isotropie de l'espace, se retrouve naturellement en mécanique quantique : nous verrons que la **valeur moyenne** du moment cinétique se conserve pour un système **isolé**, ou pour une particule plongée dans un potentiel central ¹.

7.1 Opérateur de moment cinétique orbital

En mécanique classique, le moment cinétique orbital \mathbf{L} d'une particule de masse m et de quantité de mouvement \mathbf{p} située à une distance \mathbf{r} du point par rapport auquel on calcule le moment, est défini par la relation :

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

7.1.1 Expression en coordonnées cartésiennes

En utilisant les règles de correspondance qui permettent de trouver l'expression en coordonnées cartésiennes de l'opérateur associé à une grandeur physique, l'opérateur associé au moment cinétique s'écrit :

$$\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \frac{\hbar}{i} \nabla$$

En coordonnées cartésiennes, on obtient donc, en explicitant le gradient,

$$L_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right),$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right),$$

et

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (7.1)$$

De plus, l'opérateur associé au carré de la norme L s'écrit :

$$\mathbf{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

1. Il s'agit d'une interaction ne dépendant que de la distance entre deux particules.

7.1.2 Expression en coordonnées sphériques

Dans le cas de problèmes à symétrie sphérique, par exemple lorsque le potentiel est central, il est plus commode d'utiliser les coordonnées sphériques (r, θ, φ) . Nous verrons, en effet, que r n'intervient pas dans l'expression de \mathbf{L} en coordonnées sphériques, ce qui simplifie considérablement le problème.

Rappelons tout d'abord l'expression des coordonnées cartésiennes en fonction des coordonnées sphériques (7.1).

$$\left. \begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \right\}$$

Après changement de coordonnées, les expressions des opérateurs L_x, L_y, L_z et \mathbf{L}^2 s'écrivent

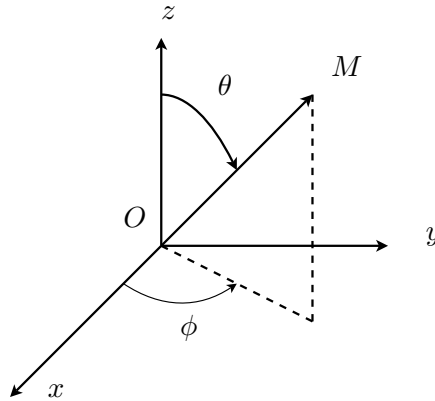


FIGURE 7.1 – Système de coordonnées sphériques.

en coordonnées sphériques

$$L_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (7.2)$$

$$L_y = i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (7.3)$$

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (7.4)$$

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (7.5)$$

7.2 Relations de commutation

Les opérateurs associés au moment cinétique étant introduits, la question à se poser est de savoir si les grandeurs physiques associées à ces opérateurs sont compatibles entre elles, c'est-à-dire si on peut les mesurer simultanément. Pour répondre à cette question, il faut calculer tous les commutateurs deux à deux. On obtient les relations suivantes (noter la permutation circulaire) :

$$\left. \begin{aligned} [L_x, L_y] &= i\hbar L_z \\ [L_y, L_z] &= i\hbar L_x \\ [L_z, L_x] &= i\hbar L_y \\ [L_x, \mathbf{L}^2] &= [L_y, \mathbf{L}^2] = [L_z, \mathbf{L}^2] = 0 \end{aligned} \right\} \quad (7.6)$$

7.3. États propres de L^2 et L_z

Comme les opérateurs L_x , L_y et L_z ne commutent pas entre eux, on ne peut donc pas mesurer simultanément les trois composantes du moment cinétique orbital. En revanche, l'opérateur L^2 commutant avec toutes les composantes du moment cinétique, on peut donc mesurer simultanément la norme du moment cinétique et l'une quelconque de ses composantes, L_z par exemple qui correspond à la projection du moment cinétique sur l'axe de quantification O_z . Dans ce cas, L_x et L_y restent indéterminés. De plus, comme L^2 et L_z commutent, ils auront des fonctions propres et des valeurs propres communes, mais un état propre de L_z n'est état propre ni de L_y ni de L_x .

Pour trouver les valeurs propres de L^2 et L_z , il est commode d'introduire deux opérateurs L_+ et L_- conjugués hermitiques l'un de l'autre (même type de raisonnement que pour l'étude de l'oscillateur harmonique) :

$$L_+ = L_x + iL_y \quad (7.7)$$

$$L_- = L_x - iL_y \quad (7.8)$$

Désormais, nous ne travaillerons qu'avec L^2 , L_z , L_+ et L_- : formellement, ça revient au même que de mener les calculs avec L_x , L_y , L_z et L^2 , mais c'est moins lourd, et la démarche possède une interprétation physique plus marquée. Ceci étant, il est nécessaire d'établir quelques relations fondamentales concernant ces deux derniers opérateurs (même démarche que pour l'oscillateur harmonique). Des relations de commutation (7.6) nous déduisons les nouvelles relations de commutation suivantes :

$$[L_z, L_+] = \hbar L_+ \quad (7.9)$$

$$[L_z, L_-] = -\hbar L_- \quad (7.10)$$

$$[L_+, L_-] = 2\hbar L_z \quad (7.11)$$

$$[L_+, L^2] = [L_-, L^2] = [L_z, L^2] = 0 \quad (7.12)$$

D'après les règles d'opérations entre opérateurs, nous obtenons également :

$$L^2 = \frac{1}{2} \{L_+L_- + L_-L_+\} + L_z^2$$

dont nous déduisons, en utilisant par exemple (7.11) :

$$L_-L_+ = L^2 - L_z^2 - \hbar L_z \quad (7.13)$$

$$L_+L_- = L^2 - L_z^2 + \hbar L_z. \quad (7.14)$$

Ces relations seront également très utilisées lors de l'étude du spin des particules.

7.3 États propres de L^2 et L_z

La théorie développée dans ce paragraphe s'applique au moment cinétique en général, y compris au moment cinétique de spin. Puisque les deux opérateurs L^2 et L_z commutent, la description du système est donnée par les fonctions propres communes à L^2 et L_z que l'on note :

- $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ lorsqu'on fait explicitement référence aux coordonnées sphériques (auquel cas ces fonctions portent le nom d'**harmoniques sphériques**),
- $|\ell, m\rangle$ en notation de Dirac.

ℓ et m représentent des nombres quantiques, que l'on identifiera aux nombres quantiques azimutaux et magnétiques vu au chapitre 2. Le lien entre ces deux notations s'écrit

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \langle \theta, \varphi | \ell, m \rangle,$$

de la même manière que l'on écrivait $\varphi(x) = \langle x | \varphi \rangle$. $|\theta, \varphi\rangle$ s'apparente à une impulsion de Dirac « centrée » en θ et φ . Par exemple, une fonction d'onde $|\psi\rangle = |\theta_0, \varphi_0\rangle$ caractérise une particule se trouvant **avec certitude** sur le **rayon** d'angle $\theta = \theta_0$ et $\varphi = \varphi_0$.

Plus généralement, la densité de probabilité de présence d'une particule d'état propre $|\ell, m\rangle$ est donnée par

$$|Y_\ell^m(\theta, \varphi)|^2 = |\langle \theta, \varphi | \ell, m \rangle|^2,$$

et la probabilité de présence dans l'angle solide $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ est fournie par l'expression

$$|Y_\ell^m(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = |\langle \theta, \varphi | \ell, m \rangle|^2 d\Omega.$$

Intéressons-nous à la détermination des nombres quantiques ℓ et m . Les équations aux valeurs propres s'écrivent, en notation de Dirac,

$$\mathbf{L}^2 |\ell, m\rangle = \hbar^2 \ell(\ell + 1) |\ell, m\rangle$$

$$L_z |\ell, m\rangle = m\hbar |\ell, m\rangle.$$

On introduit la quantité \hbar dans les expressions des valeurs propres de \mathbf{L}^2 et de L_z car un moment cinétique possède la même dimension que \hbar . Par ailleurs, le choix d'un facteur multiplicatif de la forme $\ell(\ell + 1)$ permet un développement plus simple comme on le verra par la suite.

7.3.1 Propriétés des opérateurs L_+ et L_-

Nous allons montrer que les opérateurs L_+ et L_- agissent comme des opérateurs de création/annihilation d'un *quantum* de moment cinétique. Pour cela, montrons tout d'abord que $L_+ |\ell, m\rangle$ et $L_- |\ell, m\rangle$ sont fonctions propres de L_z et \mathbf{L}^2 . On a

$$\begin{aligned} L_z L_+ |\ell, m\rangle &= (\hbar L_+ + L_+ L_z) |\ell, m\rangle \\ &= \hbar L_+ |\ell, m\rangle + L_+ L_z |\ell, m\rangle \\ &= \hbar L_+ |\ell, m\rangle + m\hbar L_+ |\ell, m\rangle \\ &= \hbar(m + 1) L_+ |\ell, m\rangle \end{aligned} \tag{7.15}$$

qui signifie que $L_+ |\ell, m\rangle$ est état propre de L_z avec la valeur propre $\hbar(m + 1)$, et

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

qui signifie que $L_+ |\ell, m\rangle$ est également état propre de \mathbf{L}^2 avec la valeur propre $\hbar^2 \ell(\ell + 1)$. Par un calcul sensiblement identique, on obtiendrait également les relations

$$L_z L_- |\ell, m\rangle = \hbar(m - 1) L_- |\ell, m\rangle \text{ et } \mathbf{L}^2 L_- |\ell, m\rangle = \hbar^2 \ell(\ell + 1) L_- |\ell, m\rangle$$

qui signifient que $L_- |\ell, m\rangle$ est état propre de L_z avec la valeur propre $\hbar(m - 1)$, et de \mathbf{L}^2 avec la valeur propre $\hbar^2 \ell(\ell + 1)$.

L'opérateur L_+ apparaît donc comme l'opérateur qui accroît m d'une unité et L_- comme celui qui diminue m d'une unité. L'application répétée des opérateurs L_+ et L_- permet alors, partant d'une fonction non-nulle, de générer la famille de fonction propre $|\ell, m\rangle$. Résumons les quelques résultats précédents.

7.3. États propres de L^2 et L_z

- Action de $L_+ : \dots |\ell, m-1\rangle \rightarrow |\ell, m\rangle \rightarrow |\ell, m+1\rangle \rightarrow |\ell, m+2\rangle \dots$
- Action de $L_- : \dots |\ell, m+1\rangle \rightarrow |\ell, m\rangle \rightarrow |\ell, m-1\rangle \rightarrow |\ell, m-2\rangle \dots$

Cette interprétation est d'ailleurs en tous points identique à celle des opérateurs de création et d'annihilation proposée lors de l'étude de l'oscillateur harmonique. Elle est notamment utilisée lors de l'étude de la création de niveaux d'énergie de rotation dans les molécules, par absorption d'un photon IR : dans ce cas, l'annihilation d'un photon correspond à la création d'un niveau d'énergie supplémentaire dans la molécule et réciproquement.

7.3.2 Propriétés des valeurs propres

Théorème 7.1 *Le spectre de valeurs propres de L_z est fini.*

DÉMONSTRATION : Calculons tout d'abord les fonctions $L_+L_- |\ell, m\rangle$ et $L_-L_+ |\ell, m\rangle$ en utilisant les relations 7.14) et (7.13). On a, après quelques manipulations algébriques,

$$\begin{aligned} L_-L_+ |\ell, m\rangle &= \hbar^2 (\ell - m) (\ell + m + 1) |\ell, m\rangle \\ L_+L_- |\ell, m\rangle &= \hbar^2 (\ell + m) (\ell - m + 1) |\ell, m\rangle. \end{aligned}$$

Calculons maintenant le carré de la norme de $|\psi\rangle = L_+ |\ell, m\rangle$. Il est défini par la relation

$$\langle \psi | \psi \rangle \text{ où } \langle \psi | = \langle \ell, m | L_-$$

puisque L_- est l'opérateur **conjugué hermitique** de L_+ . D'où finalement

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \langle \ell, m | L_-L_+ |\ell, m\rangle \\ &= \hbar^2 (\ell - m) (\ell + m + 1) \langle \ell, m | \ell, m\rangle \\ &= \hbar^2 (\ell - m) (\ell + m + 1), \end{aligned} \tag{7.16}$$

puisque, les fonctions propres $|\ell, m\rangle$ étant orthonormées, on a $\langle \ell, m | \ell, m\rangle = 1$. De même, la norme au carré de $L_- |\ell, m\rangle$ s'écrit

$$\langle \ell, m | L_+L_- |\ell, m\rangle = \hbar^2 (\ell + m) (\ell - m + 1) \langle \ell, m | \ell, m\rangle \tag{7.17}$$

$$= \hbar^2 (\ell + m) (\ell - m + 1). \tag{7.18}$$

Ces deux dernières relations vont nous permettre de déterminer les plages de variation possibles de ℓ et m . En effet, une norme de vecteur étant toujours positive ou nulle, on en déduit que

$$(\ell - m) (\ell + m + 1) \geq 0 \text{ et } (\ell + m) (\ell - m + 1) \geq 0.$$

Pour que ces deux relations soient vérifiées simultanément, le nombre quantique m doit posséder la propriété fondamentale suivante :

$$-\ell \leq m \leq \ell$$

Il ne peut donc exister de fonction propre $|\ell, m\rangle$ telle que $m > \ell$ ou $m < -\ell$. Le passage d'une valeur propre m à la suivante se faisant par incrémentation ou décrémentation, la suite est forcément finie.

Théorème 7.2 *Les valeurs propres de L_z sont entières ou demi-entières.*

DÉMONSTRATION : Montrons que la suite des fonctions propres étant limitée par $m + \ell$ « vers le haut », par $m - \ell$ « vers le bas », ℓ et m sont forcément **entiers** ou **demi-entiers**. Rappelons tout d'abord que :

- d'après (7.16), si $m < \ell$, alors $L_+ |\ell, m\rangle$ est non-nulle puisque sa norme n'est pas nulle,
- $L_+ |\ell, m\rangle = 0$ si et seulement si $m = \ell$.

Donnons-nous une fonction propre $|\ell, m\rangle$ non-nulle, $m < \ell$. Il doit alors exister un nombre entier p , avec $\ell - 1 < m + p < \ell$ tel que,

Chapitre 7. Moments cinétiques

— si on applique p fois successives L_+ à la fonction $|\ell, m\rangle$, alors

$$(L_+)^p |\ell, m\rangle \neq 0$$

puisque $(L_+)^p |\ell, m\rangle$ est une fonction propre de valeur propre $m + p \leq \ell$,

— si on applique $p + 1$ fois successives L_+ à la fonction $|\ell, m\rangle$, alors

$$(L_+)^{p+1} |\ell, m\rangle = 0$$

En effet, si tel n'était pas le cas, on pourrait construire par action de L_+ des fonctions propres $|\ell, m\rangle$ non-nulles pour $m > \ell$, ce qui n'est pas possible..

Or,

$$(L_+)^{p+1} |\ell, m\rangle = (L_+) (L_+)^p |\ell, m\rangle = 0$$

implique forcément que le nombre p doit satisfaire la relation :

$$m + p = \ell$$

puisque $L_+ |\ell, m\rangle = 0$ uniquement si $m = \ell$. En d'autres termes, m et ℓ sont nécessairement séparés par un **nombre entier**. Le même raisonnement appliqué (vers le bas) à L_- indique qu'il existe un nombre entier q , tel que

$$(L_-)^q |\ell, m\rangle \neq 0$$

et

$$(L_-)^{q+1} |\ell, m\rangle = 0,$$

qui satisfait à la relation

$$m - q = -\ell$$

ce qui signifie que m et $-\ell$ sont séparés, eux aussi, par un nombre **entier**.

De ces deux relations, on déduit que, puisque p et q sont entiers, le nombre $p + q - 2\ell$ doit être entier (en d'autres termes, un nombre entier $p + q$ doit permettre d'aller de $-\ell$ à ℓ). Donc, finalement, **le nombre quantique ℓ doit donc être entier ou demi-entier.**

Il est alors aisé de voir que :

— si ℓ est entier, m peut prendre toutes les valeurs entières entre $-\ell$ et ℓ ,

— si ℓ est demi-entier, m peut prendre toutes les valeurs demi-entières entre $-\ell$ et ℓ .

Les valeurs possibles des nombres quantiques ℓ et m qui caractérisent le moment cinétique sont donc

$$\ell = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots \text{ et } m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$$

Base de fonctions propres orthonormées

Il nous reste désormais à construire une base de fonctions propres orthonormées $|\ell, m\rangle$, base sur laquelle il sera possible de décomposer toute fonction d'onde décrivant l'état d'un système physique.

Les opérateurs L_+ et L_- nous permettant de générer une famille de fonctions propres de valeurs propres

$$-\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$$

toutes différentes, la base ainsi générée est orthogonale, en vertu du fait que deux vecteurs propres associés à des valeurs propres différentes sont orthogonaux.

Il nous faut donc la normer. D'après (7.16), si nous choisissons $|\ell, m\rangle$ normé, $L_+ |\ell, m\rangle$ l'est aussi si on le divise par $\sqrt{\hbar^2(\ell - m)(\ell + m + 1)}$. De même, $L_- |\ell, m\rangle$ est normé si on le divise par $\sqrt{\hbar^2(\ell + m)(\ell - m + 1)}$.

On peut donc générer toute la base de fonctions propres à partir d'une fonction $|\ell, m\rangle$ donnée normée (par exemple $|\ell, 0\rangle$), *i.e.*

$$|\ell, m + 1\rangle = \hbar \sqrt{(\ell - m)(\ell + m + 1)} L_+ |\ell, m\rangle, \quad (7.19)$$

$$|\ell, m - 1\rangle = \hbar \sqrt{(\ell + m)(\ell - m + 1)} L_- |\ell, m\rangle. \quad (7.20)$$

7.4. Fonctions propres du moment cinétique orbital

Donnons quelques illustrations dans le tableau suivant :

$$\begin{aligned}
 \ell = \frac{1}{2} & \quad \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \hbar L_+ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\
 & \quad \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \hbar L_- \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\
 \ell = 1 & \quad |1, 1\rangle = \hbar\sqrt{2}L_+ |1, 0\rangle \\
 & \quad |1, 0\rangle = \hbar\sqrt{2}L_+ |1, -1\rangle \\
 \ell = 2 & \quad |2, 2\rangle = 2\hbar L_+ |2, 1\rangle \\
 & \quad |2, -1\rangle = \hbar\sqrt{6}L_- |2, 0\rangle \\
 & \quad \dots
 \end{aligned}$$

7.4 Fonctions propres du moment cinétique orbital

7.4.1 Équations aux valeurs propres de L_z

En utilisant l'expression 7.1 de L_z en sphériques, l'équation aux valeurs propres de L_z se réécrit

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_\ell^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_\ell^m(\theta, \varphi)$$

En intégrant cette relation, on trouve facilement que la fonction propre $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ s'écrit sous la forme :

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = A_\ell^m(\theta) e^{im\varphi}$$

Les valeurs φ et $\varphi + 2k\pi$, où k est un entier naturel, doivent redonner la même fonction Y_ℓ^m . Dans le cas où $k = 1$, cette condition entraîne :

$$e^{i2\pi m} = 1$$

Par conséquent, m doit être entier, et puisqu'on a aussi $-\ell \leq m \leq \ell$, le nombre quantique ℓ doit être également un entier dans le cas du moment cinétique orbital. Des valeurs demi-entières peuvent intervenir uniquement lorsque le spin s'ajoute au moment cinétique orbital.

7.4.2 Harmoniques sphériques

Dans la relation (7.4.1), il reste à déterminer la fonction $A_\ell^m(\theta)$. On peut bien entendu utiliser l'équation aux valeurs propres de L^2 , mais il est plus simple d'utiliser le fait que $L^+ |\ell, m\rangle = 0$ lorsque $m = \ell$ (cf. 7.16). Ceci consiste à générer la base de fonctions propres à partir d'une « extrémité », comme on l'a fait pour l'oscillateur harmonique. Écrivons d'abord L_+ en coordonnées sphériques :

$$L_+ = L_x + iL_y = \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

Pour $m = \ell$,

$$L_+ \left[A_\ell^\ell(\theta) e^{i\ell\varphi} \right] = 0,$$

ce qui s'écrit explicitement

$$\frac{\partial}{\partial \theta} A_\ell^\ell(\theta) - \ell A_\ell^\ell(\theta) \cot \theta = 0$$

Comme on a

$$\cot \theta d\theta = \frac{d(\sin \theta)}{\sin \theta},$$

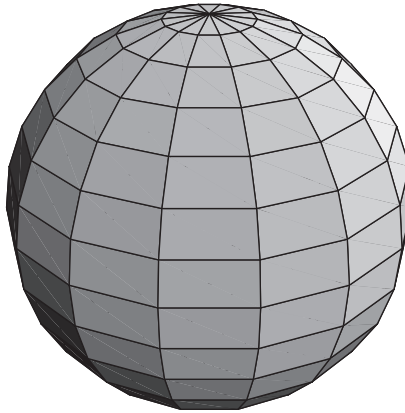


FIGURE 7.2 – $\ell = 0, m = 0$.

il vient

$$\frac{dA_\ell^\ell(\theta)}{A_\ell^\ell(\theta)} = \ell \frac{d(\sin \theta)}{\sin \theta}$$

d'où la solution

$$A_\ell^\ell(\theta) = C \sin^\ell \theta.$$

Pour $m = \ell$ on a donc

$$Y_\ell^\ell(\theta, \varphi) = C \sin^\ell \theta e^{i\ell\varphi}$$

C est par convention une constante réelle, choisie de façon que Y_ℓ^ℓ soit normée. A partir de Y_ℓ^ℓ , on peut alors construire toutes les fonctions propres Y_ℓ^m par application répétée de l'opérateur d'annihilation

$$\hbar\sqrt{(\ell+m)(\ell-m+1)}L_-.$$

La base de fonctions propres, constituée des harmoniques sphériques Y_ℓ^m , est alors normée.

En coordonnées sphériques, l'opérateur L_- a pour expression :

$$L_- = L_x - iL_y = \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

Voici donc les premières harmoniques sphériques $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$.

Harmonique s	Harmonique p	Harmonique d
$Y_0^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta$	$Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin 2\theta$
		$Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{\pm 2i\varphi} \sin^2 \theta$

Les figures 7.2 à 7.4 indiquent les densités de probabilité $|Y_\ell^m(\theta, \varphi)|^2$ des premières harmoniques sphériques, représentées selon la méthode du *diagramme de rayonnement de l'antenne*², correspondant au tracé « polaire » $r(\theta, \varphi) = |Y_\ell^m(\theta, \varphi)|^2$. Les régions éloignées

2. cf. également « Cours d'électromagnétisme 1^{re}année ».

7.4. Fonctions propres du moment cinétique orbital

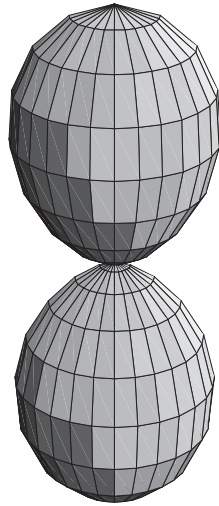


FIGURE 7.3 – $\ell = 1, m = 0$.

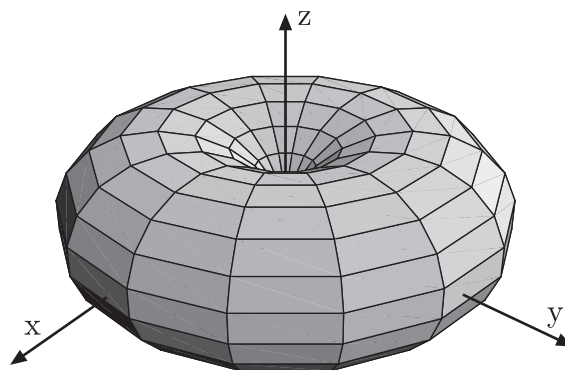


FIGURE 7.4 – $\ell = 1, m = 1$.

de l'origine — grand module — indiquent donc des angles θ et φ à forte probabilité de présence. Notez bien qu'il s'agit d'une représentation **différente** des orbitales atomiques, où l'on traçait les surfaces frontières des volumes enfermant, par exemple, 95% de probabilité de présence.

7.5 L'essentiel...

- L'opérateur de moment cinétique orbital admet un ensemble discret de valeurs propres.
- Les relations de commutation entre les différentes composantes du moment cinétique empêchent la mesure simultanée d'au moins deux composantes du moment cinétique. On ne peut donc le caractériser, à un instant donné, que par son module et sa projection sur un seul axe.
- La projection du moment cinétique sur un axe quelconque est un multiple entier ou demi-entier de \hbar . Le carré du module du moment cinétique vaut $\ell(\ell + 1)\hbar^2$, ℓ entier ou demi-entier.
- m et ℓ vérifient : $-\ell \leq m \leq \ell$.
- Pour le moment cinétique orbital uniquement, m et ℓ sont entiers.
- Les fonctions propres communes à \mathbf{L}^2 et L_z sont les harmoniques sphériques $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$.

Chapitre 8

L'atome hydrogénoïde

Un atome hydrogénoïde est un atome constitué d'un noyau et d'un seul électron à l'image de l'atome d'hydrogène qui est l'élément chimique le plus simple. Son étude permet de comprendre les principes de la structure atomique.

8.1 Hamiltonien du système

Le système s'étudie a priori comme un problème à deux corps : le noyau et l'électron. Dans le cas de l'atome d'hydrogène on est en présence de deux particules : l'électron et le proton dont la masse est très supérieure à celle de l'électron. Lorsque l'interaction entre deux particules ne dépend que de la distance qui les sépare (comme c'est le cas ici), on peut réduire l'étude du système à celle d'un problème à un corps dans le référentiel du centre de masse du système, le corps étant alors une particule fictive, de masse égale à la masse réduite

$$\mu = \frac{m m_p}{m + m_p}$$

« orbitant » à une distance r du centre de masse égale à la distance r séparant les deux particules réelles.

Puisque la masse du proton m_p vaut environ 1836 fois celle de l'électron, le centre de masse est très proche de celui du proton, la masse réduite vaut presque celle de l'électron et on peut donc considérer que l'électron évolue à la distance r d'un proton pratiquement au repos. C'est l'approximation généralement employée dans l'étude de l'atome hydrogénoïde.

Nous allons donc étudier les états liés d'un électron dans le champ coulombien du noyau. L'énergie potentielle de l'électron dans le système est donnée par :

$$V(r) = -\frac{Z.e^2}{r} = -\frac{e'^2}{r}$$

où l'on prend par convention le potentiel nul à l'infini. L'hamiltonien du système, qui a pour expression

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r),$$

ne dépend pas explicitement du temps, puisque $V(r)$ n'en dépend pas, et sa valeur moyenne est donc une constante du mouvement. Nous allons donc chercher les états stationnaires caractérisés par l'énergie E , et décrits par la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$,

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

Comme le potentiel ne dépend que de la distance r , on a intérêt à utiliser les coordonnées sphériques, système de coordonnées dans lequel le laplacien s'écrit

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

Compte-tenu de l'expression (7.5) de l'opérateur \mathbf{L}^2 relatif au moment cinétique **orbital**, *i.e.*

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

le laplacien peut se mettre sous la forme

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 r^2}$$

qui a l'immense avantage de ne faire intervenir **explicitement** que la variable r , la référence à θ et φ étant contenue dans \mathbf{L}^2 . Dans cette optique, l'équation aux valeurs propres de H s'écrit

$$\frac{-\hbar^2}{2mr^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2} \right] \varphi(r, \theta, \varphi) + (V(r) - E) \varphi(r, \theta, \varphi) = 0.$$

Ce faisant, on a désormais à traiter un problème singulièrement plus simple — du point de vue analytique, bien entendu — puisque :

1. c'est un problème unidimensionnel, qui ne dépend plus que de r — à l'exception de la dépendance en θ et φ de la fonction d'onde, mais ce problème mineur sera résolu très vite par *séparation des variables* ;
2. les propriétés de \mathbf{L}^2 sont parfaitement connues ; on sait notamment que c'est une constante du mouvement, puisque le potentiel coulombien est un potentiel **central**.

Remarque 8.1 *On notera que cette méthode, qui consiste à ramener le problème à une dimension — radiale en l'occurrence — en faisant intervenir des constantes du mouvement est une technique largement éprouvée en mécanique newtonienne, notamment dans l'étude du problème de Kepler. On reconnaîtra ainsi, avec un peu de perspicacité, le terme d'énergie potentielle dite effective dans le regroupement des termes $\frac{-\hbar^2}{2mr^2} \left[-\frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2} \right] \varphi(r, \theta, \varphi)$ d'une part, $(V(r) - E)\varphi(r, \theta, \varphi)$ d'autre part. Ce terme s'apparente bien à une énergie potentielle puisqu'il ne dépend que de la position r et ne comporte pas de dérivée par rapport à r . L'énergie cinétique « devient » une énergie cinétique unidimensionnelle, puisque le terme restant, *i.e.**

$$\frac{-\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \varphi(r, \theta, \phi)$$

s'écrit encore

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \varphi(r, \theta, \phi)$$

soit l'expression, dans un problème à une dimension « r » de l'opérateur d'énergie cinétique $\frac{\mathbf{P}^2}{2m}$.

8.2 Spectre énergétique

8.2.1 Relations de commutation

Sachant que \mathbf{L}^2 et L_z commutent entre eux, qu'ils ne dépendent pas de r , et que H ne dépend **que** de r , on obtient facilement les relations de commutation suivantes

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

Puisque les trois opérateurs H , \mathbf{L}^2 et L_z commutent deux à deux, on va décrire le système étudié à l'aide des fonctions propres $\varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ qui leur sont communes, et qui vérifient simultanément

$$H[\varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi)] = E_{nlm} \varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi), \quad (8.1)$$

$$\mathbf{L}^2[\varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi)] = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi), \quad (8.2)$$

$$L_z[\varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi)] = m\hbar \varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi). \quad (8.3)$$

Il est donc possible de connaître à la fois l'énergie, le module du moment cinétique orbital et sa projection sur un axe de quantification (ici l'axe O_z , mais on pourrait en choisir un autre), pour un électron dans un potentiel $V(\mathbf{r})$ central. Nous avons vu que les harmoniques sphériques $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ constituaient les fonctions propres communes à \mathbf{L}^2 et L_z . Ceci conduit naturellement à séparer les variables, *i.e.* à décomposer $\varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ en une partie radiale $F(r)$ et une partie à dépendance angulaire $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$:

$$\varphi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = F(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (8.4)$$

Compte-tenu de la séparation des variables, la relation (8.1) se simplifie, et s'écrit

$$\frac{-\hbar^2}{2mr^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dF(r)}{dr} \right) + \left(V(r) - E_{nlm} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right) F(r) = 0. \quad (8.5)$$

Le nombre quantique m ne figurant pas dans les coefficients de cette équation différentielle, ni la partie radiale $F(r)$ de la fonction d'onde ni l'énergie n'en dépendent. On pourra donc désormais supprimer l'indice m dans l'écriture de E .

8.2.2 Valeurs propres de l'énergie

L'équation (8.5) peut s'écrire :

$$\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dF(r)}{dr} \right) + \left(\frac{e^2}{r} + E_{nl} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right) F(r) = 0$$

qui se simplifie si on pose

$$F(r) = \frac{P(r)}{r}$$

et devient

$$\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2 P(r)}{dr^2} + \left(\frac{e^2}{r} + E_{nl} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right) P(r) = 0$$

On « dé-dimensionne » cette équation, en effectuant les changements de variable suivant, *i.e.*

$$r = \frac{\hbar^2}{2me^2} u \text{ et } \beta^2 = -\frac{\hbar^2 E}{2me^4} = -\frac{E}{4R_H} \quad (8.6)$$

Chapitre 8. L'atome hydrogénoïde

où R_H est la constante de Rydberg définie en (2.2).

Le signe moins de la formule (8.6) n'a rien d'anormal, puisque les valeurs de l'énergie sont négatives dans un état lié, si le potentiel est choisi nul à l'infini.

L'équation aux valeurs propres de L'hamiltonien devient :

$$\frac{d^2 P(u)}{du^2} + \left(\frac{1}{u} - \frac{\ell(\ell+1)}{u^2} - \beta^2 \right) P(u) = 0 \quad (8.7)$$

Comme nous cherchons des états **liés** de l'électron, la fonction $P(u)$ doit être de carré sommable. Étudions le comportement asymptotique de cette équation différentielle lorsque u tend vers l'infini. (8.7) se ramène à

$$\frac{d^2 P(u)}{du^2} - \beta^2 P(u) = 0$$

qui admet comme solution

$$P(u) = e^{-\beta u},$$

la solution $P(u) = e^{\beta u}$ étant à rejeter puisqu'elle diverge à l'infini. On essaie donc une fonction $P(u)$ de la forme

$$P(u) = e^{-\beta u} L(u)$$

avec la condition que $L(u)$ doit croître moins vite que $e^{-\beta u}$. La fonction $L(u)$ vérifie l'équation différentielle

$$\frac{d^2 L(u)}{du^2} - 2\beta \frac{dL(u)}{du} + \left(\frac{1}{u} - \frac{\ell(\ell+1)}{u^2} \right) L(u) = 0.$$

On peut résoudre en utilisant un développement en série de $L(u)$:

$$L(u) = \sum_{p=0}^{\infty} a_p u^p$$

où les coefficients a_p vérifient la relation de récurrence suivante

$$a_p = a_{p-1} \frac{2\beta(p-1) - 1}{p(p-1) - \ell(\ell+1)} \quad (8.8)$$

On peut remarquer que lorsque p est grand, le rapport a_p/a_{p-1} se comporte en valeur absolue comme $1/p$, et la condition de convergence exigée pour $L(u)$ n'est pas satisfaite, puisqu'il faudrait au moins un comportement en $1/p^2$ d'après le critère de d'Alembert relatif à la convergence des séries entières. Pour qu'il y ait convergence, la seule solution est que la série se ramène à un polynôme de degré n fini. Cette condition implique que

$$a_n \neq 0 \text{ et } a_{n+1} = 0$$

c'est-à-dire

$$2\beta n = 1 \text{ soit encore } \beta = \frac{1}{2n}, \quad n \in \mathbb{N}$$

Compte-tenu de (8.6), les valeurs propres de l'énergie sont données par

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}. \quad (8.9)$$

8.3. États stationnaires

Il est intéressant de noter que l'on obtient les mêmes niveaux d'énergie qu'avec le modèle de l'atome de Bohr, mais c'est une pure coïncidence (ça ne marcherait pas pour d'autres atomes).

Alors que le modèle de Bohr ne donnait pas la dégénérescence associée à chaque état d'énergie, notre modèle actuel peut nous la fournir. Nous allons donc chercher le nombre d'états quantiques (étiquetés par n , ℓ , et m) correspondant à une valeur de n fixée. La relation (8.8) peut s'écrire

$$[p(p-1) - \ell(\ell-1)]a_p = [2\beta(p-1) - 1]a_{p-1}.$$

On peut remarquer que pour $p = \ell + 1$, $a_{p-1} = a_\ell$ est nul. Du fait de la relation de récurrence, cela entraîne que les a_i d'indice inférieur à ℓ sont nuls également. Comme ceux d'indice supérieur à n sont nuls également, il est nécessaire, pour que la fonction d'onde ne soit pas identiquement nulle, qu'il reste au moins un coefficient non-nul, donc que n soit **strictement** supérieur à ℓ . Donc, pour une valeur donnée de n , le nombre quantique ℓ peut prendre n valeurs, *i.e.*

$$0, 1, \dots, n-1.$$

n est appelé nombre quantique principal, et détermine, d'après (8.9) la valeur de l'énergie. ℓ est le nombre quantique azimutal, et m le nombre quantique magnétique. Tous deux caractérisent le moment angulaire orbital :

- pour une valeur donnée de n , c'est-à-dire pour un niveau d'énergie donné, ℓ peut prendre les n valeurs $0, 1, \dots, n-1$,
- pour chaque valeur de ℓ , m peut prendre les $2\ell + 1$ valeurs $-\ell, -\ell + 1, \dots, 0, \dots, \ell$,
- chaque niveau d'énergie possède donc le degré de dégénérescence donnée par :

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} 1 = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2$$

8.2.3 Commentaires

A la dégénérescence par rapport aux nombres quantiques ℓ et m s'ajoute la dégénérescence liée au spin, *i.e.* chaque état quantique est dédoublé en deux états correspondant chacun à une projection du spin sur l'axe de quantification O_z : $\frac{\hbar}{2}$ pour l'un, et $-\frac{\hbar}{2}$ pour l'autre.

En fait, la dégénérescence des niveaux d'énergie est liée à la symétrie sphérique du potentiel. Dans le cas étudié, cette symétrie sphérique entraîne un degré de dégénérescence n^2 ($2n^2$ avec le spin). Lorsque d'autres interactions qui violent cette symétrie interviennent, par exemple l'interaction -ou le rayonnement- électromagnétique, la dégénérescence est « levée », et les sous-niveaux d'énergies se séparent.

8.3 États stationnaires

La fonction d'onde correspondant à l'état de nombres quantiques n , ℓ et m a donc pour expression

$$\varphi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = F(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \frac{L_{n\ell}(r)}{r} e^{-\frac{r}{nr_0}} Y_\ell^m(\theta, \varphi)$$

où le polynôme $L(r)$ peut se calculer¹, à une constante multiplicative près, à l'aide de la relation de récurrence (8.8).

1. $L(r)$ est en fait un polynôme de Laguerre. Le polynôme de Laguerre généralisé $L(x, n, a)$ est solution de l'équation différentielle $xy'' + (a+1-x)y' + ny = 0$.

Chapitre 8. L'atome hydrogénoïde

Donnons quelques exemples de dépendance radiale :

1s	$F(r) = 2 \left(\frac{1}{r_0}\right)^{3/2} e^{-r/r_0}$
2s	$F(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{1}{r_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{r_0}\right) e^{-r/2r_0}$
2p	$F(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{r_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{r_0}\right) e^{-r/2r_0}$

L'équation (8.4) permet alors d'obtenir la fonction d'onde complète par multiplication de la partie radiale $F(r)$ avec l'harmonique sphérique correspondant aux nombres quantique m et ℓ .

1s	$\varphi_{n=1,\ell=0,m=0} = \frac{1}{\sqrt{\pi r_0^3}} e^{-r/r_0}$
2s	$\varphi_{n=2,\ell=0,m=0} = \frac{1}{\sqrt{8\pi r_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2r_0}\right) e^{-r/2r_0}$
2p	$\varphi_{n=2,\ell=1,m=1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi r_0^3}} \left(\frac{r}{r_0}\right) e^{-r/2r_0} \sin \theta e^{i\varphi}$
	$\varphi_{n=2,\ell=1,m=0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi r_0^3}} \left(\frac{r}{r_0}\right) e^{-r/2r_0} \cos \theta$
	$\varphi_{n=2,\ell=1,m=-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi r_0^3}} \left(\frac{r}{r_0}\right) e^{-r/2r_0} \sin \theta e^{i\varphi}$

Les figures 8.1 et 8.2 indiquent, pour les électrons des orbitales 1s et 2s, les densités de probabilité de présence à une distance r du noyau, données par $|\varphi|^2 4\pi r^2$. On en déduira aisément la distance moyenne, *i.e.*

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r |\varphi|^2 4\pi r^2 dr$$

en fonction du rayon de Bohr r_0 .

8.4 Atome hydrogénoïde en champ magnétique

Le comportement d'un atome hydrogénoïde dans un champ magnétique extérieur dépend fortement de l'interaction entre son moment magnétique dit dipolaire et le champ magnétique. Nous rappelons donc tout d'abord le point de vue classique de l'interaction entre un dipôle magnétique et un champ magnétique.

8.4.1 Moment cinétique vs. moment magnétique

Toute particule chargée subissant un mouvement de rotation orbital peut-être associée à un courant électrique circulant dans une spire imaginaire correspondant à l'orbite décrite par la particule. Ce courant est défini par la quantité de charge qui passe, par seconde, en un point fixe de l'orbite : il est donc proportionnel à la charge de la particule et à sa vitesse angulaire sur l'orbite.

Dans le cas d'une particule de charge q , de vitesse v sur une orbite de rayon r (figure 8.3), ce courant s'exprime ainsi

$$i = \frac{qv}{2\pi r}$$

8.4. Atome hydrogénoïde en champ magnétique

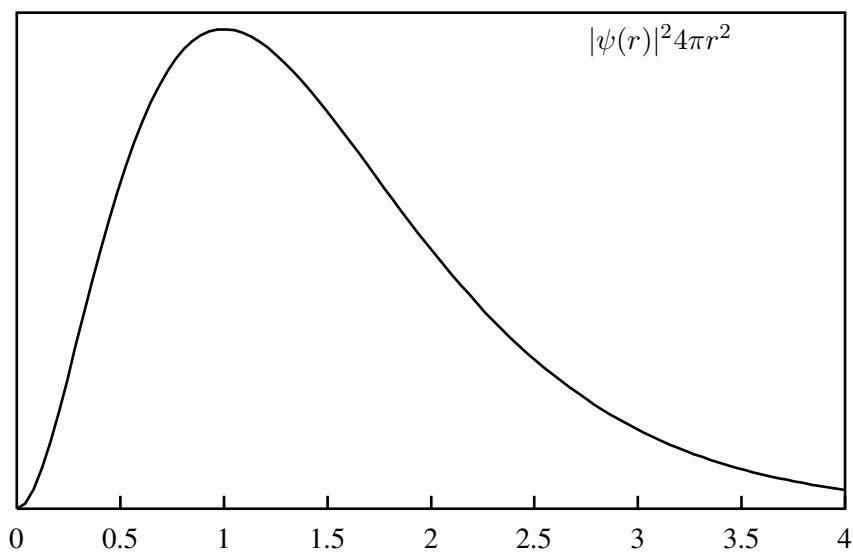


FIGURE 8.1 – Densité de probabilité de présence d'un électron $1s$ dans une coquille sphérique de rayon r i.e. $|\psi|^2 4\pi r^2$. On notera qu'elle est maximale pour $r = a_0$, mais que la distance moyenne au noyau donne $1.5 r_0$.

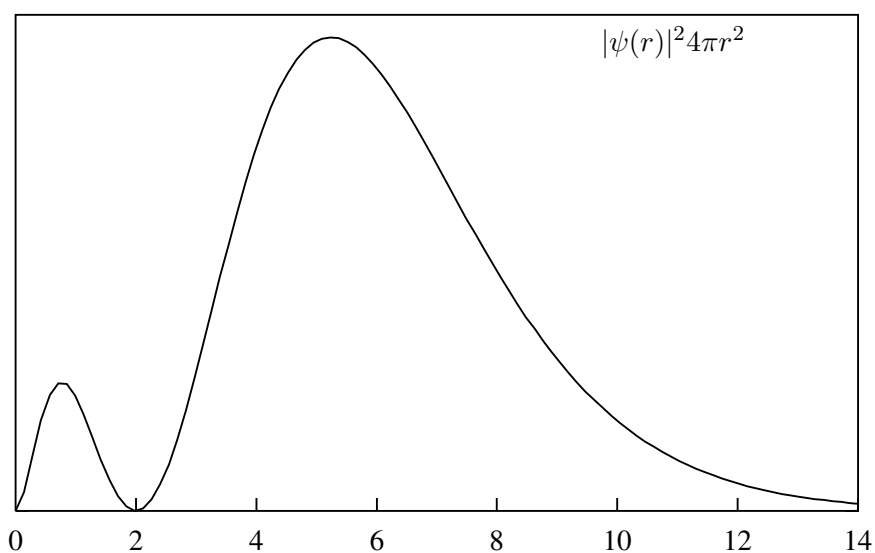


FIGURE 8.2 – Densité de probabilité de présence d'un électron $2s$ dans une coquille sphérique de rayon r .

S étant la surface de l'orbite et \mathbf{n} le vecteur normal à cette surface, on peut associer à la particule en orbite un moment magnétique dipolaire $\mathbf{M} = i S \mathbf{n}$ défini ainsi :

$$\mathbf{M} = i S \mathbf{n} = \frac{qvr}{2} \mathbf{n}$$

Cette définition est valable si la surface de l'orbite est « petite » devant les dimensions du problème, et constitue l'approximation dipolaire²

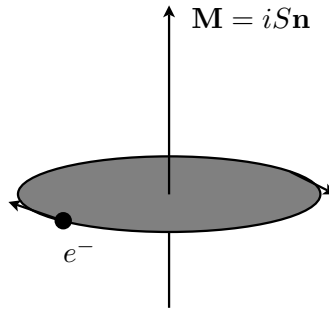


FIGURE 8.3 – Moment magnétique *dipolaire* associé à un électron en orbite autour d'un noyau.

8.4.2 Énergie potentielle d'un dipôle magnétique

La résultante \mathbf{R} des forces exercées sur le dipôle (en translation comme en rotation) est donnée par la règle du flux maximum :

$$\mathbf{R} = i \nabla \Phi = \nabla (\mathbf{B} \cdot i\mathbf{S}) = \nabla (\mathbf{B} \cdot \mathbf{M})$$

L'énergie potentielle V du dipôle magnétique dont dérive cette force est donc :

$$V = -i\Phi = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$$

8.4.3 Couple de rappel exercé sur un dipôle magnétique

Le moment magnétique génère, lorsque la particule est placée dans un champ magnétique B localement uniforme sur la surface de la spire (approximation dipolaire), un couple de rappel qui tend à aligner le moment magnétique et le champ (règle du flux maximum appliquée à une spire en rotation). Le couple Γ est simplement exprimé par :

$$\Gamma = \mathbf{M} \times \mathbf{B}$$

L'avantage de ce formalisme est, d'une part de pouvoir décrire le comportement d'une telle particule dans un champ magnétique uniquement à l'aide du moment magnétique dipolaire, d'autre part de fournir une description rigoureuse de l'interaction magnétique entre champ et spin, le moment magnétique de spin ne pouvant pas être décrit en terme de « boucle de courant microscopique » (cf. chapitre suivant), puisqu'il n'est associé à aucun mouvement de charge électrique.

2. cf. cours d'électromagnétisme : rayonnement du dipôle de Hertz.

8.4.4 Facteur gyromagnétique

On voit que le moment magnétique \mathbf{M} est proportionnel et colinéaire au moment cinétique orbital classique de la particule, ce dernier ayant pour expression :

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = m\mathbf{v}r\mathbf{n}$$

On a

$$\mathbf{M} = g\mu_B \frac{\mathbf{L}}{\hbar} \text{ avec } \mu_B = \frac{q_e \hbar}{2m_e}$$

μ_B est appelé magnéton de Bohr. g est appelé facteur gyromagnétique (orbital), et vaut 1 dans le cas de l'électron. On montre que ce rapport est toujours valable en mécanique quantique, bien que le moment cinétique ne puisse alors prendre que des valeurs quantifiées. Ceci aura un certain nombre de conséquences sur le comportement d'un atome dans un champ magnétique.

8.4.5 Approche quantique de l'interaction magnétique

Nous avons vu qu'en l'absence de champ magnétique B , l'énergie d'un niveau atomique est une des valeurs propres de L'hamiltonien H_0 correspondant au seul potentiel Coulombien (en $1/r$) créé par le noyau :

$$H_0 [\varphi_{nlm}] = E_{nl} [\varphi_{nlm}]$$

avec :

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \left(\frac{-e^2}{r} \right).$$

La présence du champ B se traduit par l'énergie potentielle additionnelle suivante

$$V = -(\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}) = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}.$$

Si nous choisissons de prendre B selon l'axe O_z , V s'écrit alors

$$V = -M_z B = -g \frac{\mu_B}{\hbar} L_z B$$

où L_z est la composante du moment cinétique sur O_z .

On peut alors considérer que L'hamiltonien du système plongé dans un champ magnétique uniforme devient

$$H = H_0 + H_1$$

où H_1 est l'opérateur associé à l'énergie potentielle V . L'équation aux valeurs propres de H s'écrit désormais :

$$H [\Phi] = E\Phi = (E_{nl} - mg\mu_B B) \Phi$$

puisque $L_z \Phi = m\hbar \Phi$. On peut considérer que l'énergie E_{nl} en l'absence de B , qui est dégénérée par rapport à m , prend en présence de B la valeur :

$$E = E_{nl} - mg\mu_B B$$

La valeur de l'énergie dépend maintenant du nombre quantique magnétique m . On parle de levée de dégénérescence par rapport à m . Chaque sous-niveau ainsi créé s'appelle un **multiplet**, l'écart d'énergie les séparant étant donné par

$$\Delta E = |g\mu_B B|.$$

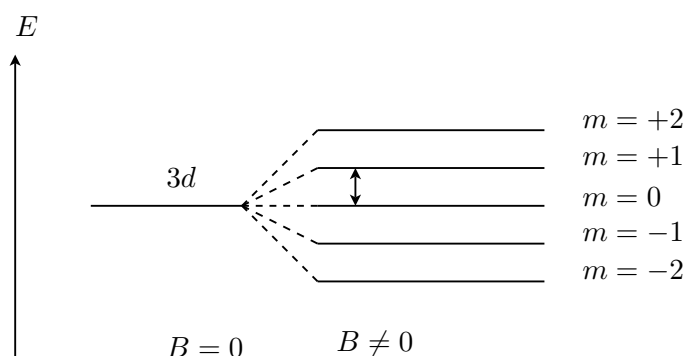


FIGURE 8.4 – Levée de dégénérescence pour l'état $3d$.

Il apparaît ainsi une structure fine du spectre lorsque l'atome est placé dans un champ magnétique (figure 8.4).

Le raisonnement précédent est en réalité valable uniquement si la perturbation apportée par B est faible. Il ne met en jeu que l'énergie d'interaction entre \mathbf{M} et \mathbf{B} , en considérant \mathbf{M} constant en module : \mathbf{M} peut « tourner » dans l'espace mais son module est constant, ce qui n'est pas rigoureusement vrai en réalité.

Dans les milieux condensés, cette tendance à l'alignement des moments magnétiques avec le champ (contrecarrée par l'agitation thermique) constitue le **paramagnétisme**, le phénomène de **diamagnétisme** correspondant à une variation du module de \mathbf{M} sous l'action de \mathbf{B} .

8.4.6 Effet Zeeman

Nous avons vu que les niveaux d'énergie d'un atome placé dans un champ magnétique extérieur étaient modifiés, notamment par levée de dégénérescence. Le déplacement de ces niveaux d'énergie dépend du moment cinétique orbital et du spin. Il apparaît sur le spectre d'absorption de l'atome une séparation des raies optiques en multiplets en présence d'un champ magnétique. Ce phénomène, purement quantique, constitue l'effet Zeeman et a été observé pour la première fois en 1896.

Rayonnement en l'absence de champ magnétique

Expérimentalement, on observe que le nombre de raies spectroscopiques effectivement observées est bien inférieur au nombre de possibilités de transition entre deux niveaux d'énergie différents. Il n'est donc pas toujours possible, pour un système qui se trouve dans un état quantique $|i\rangle$ d'effectuer une transition vers un état $|j\rangle$ par absorption ou émission d'un photon. Ceci résulte des règles de sélection suivantes :

$$\Delta l = 1, \Delta m = 0, \Delta s = 0$$

où s est le nombre quantique de spin.

Physiquement, ces règles sont liées à la conservation du moment cinétique lors de l'émission/absorption, le moment cinétique « emporté » par le rayonnement émis correspondant au spin du photon émis, donc à la polarisation du rayonnement émis. Ainsi, la polarisation du rayonnement émis dépend de la transition électronique qui en est la cause³. Si l'on considère

3. cf. cours d'électromagnétisme : polarisation des ondes électromagnétiques.

8.4. Atome hydrogénoïde en champ magnétique

les trois états les plus liés, on peut observer, en l'absence de champ magnétique extérieur, les transitions indiquées sur la figure 8.5.

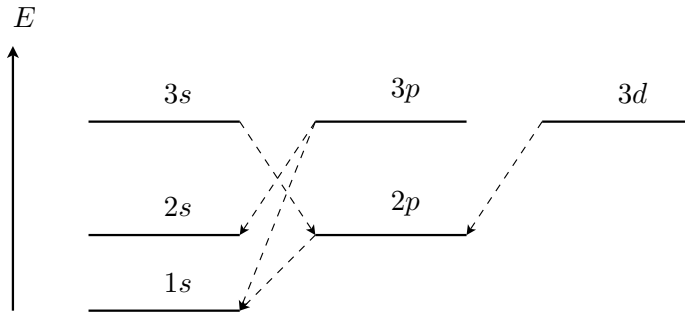


FIGURE 8.5 – Règles de sélection indiquant les transitions permises en l'absence de champ magnétique.

Rayonnement en présence de champ magnétique

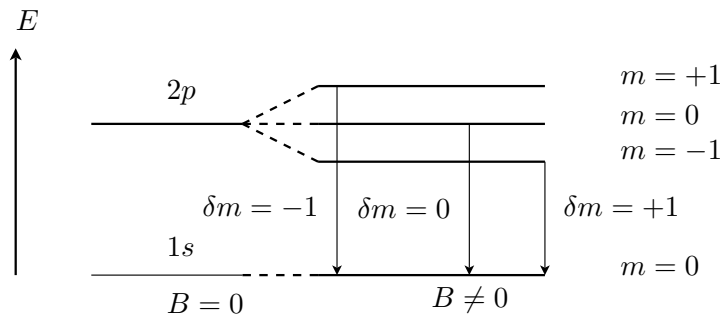


FIGURE 8.6 – Détail de la transition $2p \rightarrow 1s$.

Si l'on observe l'émission dans une direction perpendiculaire à B , chaque raie se sépare en trois composantes. Les figures 8.6 et 8.7 donnent le détail des transitions $2p \rightarrow 1s$ et $3d \rightarrow 2p$. La séparation en énergie des différentes raies est donnée par :

$$\Delta E = g\mu_B B$$

Pour pouvoir l'observer, il faut un appareillage ayant un pouvoir de résolution supérieur à $E_0/\Delta E$. Dans le cas de l'Hydrogène, nous avons $E \approx 1$ à 10eV et $\Delta E \approx 0,6 \cdot 10^{-4} \text{eV/Tesla}$, ce qui correspond à un pouvoir de résolution de 10^4 à 10^5 pour un champ extérieur de 1 Tesla . Les techniques d'interférences permettent donc d'atteindre ces performances, en utilisant une cavité de Fabry-Perrot notamment.

Remarque 8.2 Nous n'avons pas inclut l'effet de couplage du spin de l'électron avec le champ magnétique extérieur (cf. chapitre suivant).

Remarque 8.3 Dans un atome à plusieurs électrons, on doit parfois considérer le couplage des moments cinétiques de certains électrons entre eux (cas d'un atome non-hydrogénoïde), notamment ceux appartenant à des couches électroniques incomplètes (modèle dit de Fock).

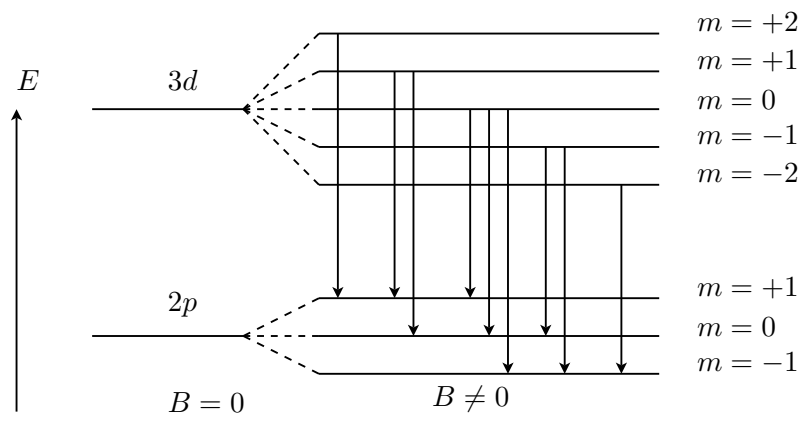


FIGURE 8.7 – Détail de la transition $3d \rightarrow 2p$.

Chapitre 9

Spin et magnétisme

9.1 Généralité sur les moments cinétiques de spin

9.1.1 Existence d'un degré de liberté interne sans équivalent classique

Un certain nombre d'expériences, en physique atomique et nucléaire, montrent que de nombreuses particules possèdent un moment cinétique propre, ou spin, qui est un vecteur noté \mathbf{S} . Cette grandeur physique ne dépend pas explicitement des coordonnées d'espace et ne possède pas d'équivalent en mécanique classique : elle constitue simplement un degré de liberté supplémentaire intrinsèque accordé au système, en sus des degrés de liberté classiques (et extrinsèques) selon les trois dimensions de l'espace.

Ainsi, si l'on mesure la position, la quantité de mouvement, l'énergie, ... d'une particule de spin $\frac{1}{2}$ en un point de l'espace de coordonnées (x, y, z) , on pourra encore obtenir une information supplémentaire relative à l'orientation de son moment cinétique propre.

Une image simpliste, et néanmoins utile au néophyte, associe à la notion de spin celle d'une particule tournant sur elle-même, par analogie avec la vision classique d'un solide en rotation sur lui-même : toutefois, une particule n'est pas un solide, et la description que l'on en donne en mécanique quantique demeure généralement celle d'un point matériel¹, dont on conçoit mal, évidemment, qu'il puisse tourner sur lui-même...

L'origine profonde du moment cinétique de spin ne peut être justifiée que dans le cadre de la théorie quantique des champs (Pauli, 1928). C'est en 1925, à partir de plusieurs résultats expérimentaux alors incompris, notamment l'expérience de Stern & Gerlach, qu'elle a tout d'abord émergé, essentiellement sur la base des travaux des physiciens néerlandais Goudsmit et Uhlenbeck (qui avaient alors moins de 25 ans...).

9.1.2 Rapport gyromagnétique de spin

Nous avons vu au chapitre précédent qu'on pouvait associer à un électron orbitant autour d'un noyau un moment magnétique \mathbf{M} , proportionnel et colinéaire au moment cinétique, le facteur de proportionnalité étant le facteur gyromagnétique $g = 1$. On a ainsi

$$M = \frac{-g\mu_B L}{\hbar},$$

1. L'étude du noyau atomique est un cas à part. On peut tout d'abord l'étudier selon le point de vue du physico-chimiste, comme une particule matérielle ponctuelle possédant une charge, une masse, ... ainsi qu'une énergie, un moment cinétique de spin, une vitesse. ... On peut ensuite adopter le point de vue du physicien nucléaire, et l'étudier comme un système de N particules matérielles (neutrons et protons, eux même composés de quarks) possédant chacune une masse, une charge, un moment cinétique de spin, une énergie, ... Dans ce cas, l'étude relève de méthodes proches de celles utilisées pour l'étude de l'atome.

où

$$\mu_B = \frac{q_e \hbar}{2m_e} = 9,3 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$$

est le magnéton de Bohr. On voit également que M est de l'ordre de μ_B .

Un certain nombre d'expériences (atome placé dans un champ magnétique par exemple) montrent que l'on peut également associer à une particule possédant un spin non-nul un moment magnétique M_s . Également colinéaire au spin, il est relié à celui-ci par un facteur gyromagnétique de spin g_s qui dépend de la particule. Pour l'électron, on montre que le facteur gyromagnétique de spin vaut :

$$g_s = 2$$

Le moment magnétique de spin M_s est donc, comme le moment magnétique M dû au moment cinétique orbital, de l'ordre du magnéton de Bohr. On a

$$M_s = -\frac{g_s \mu_B S}{\hbar},$$

M_s étant également de l'ordre de μ_B .

9.1.3 Moment cinétique total d'un système

Un système composé de particules en mouvement (atomes, noyaux, molécules,...) possède un moment cinétique total qui résulte de la composition :

- des moments cinétiques orbitaux dus au mouvement de chacune des particules d'une part,
- des spins de chacune des particules d'autre part (spins qui pour certaines particules peuvent être nuls).

Selon les contributions respectives de chacun des moments cinétiques élémentaires, le moment cinétique total et le moment magnétique associé sont donc plus ou moins intenses. Le comportement du système dans un champ magnétique (ou électromagnétique²) en dépendra fortement.

9.2 Confirmations expérimentales

9.2.1 L'expérience de Stern & Gerlach

Description

L'expérience de Stern & Gerlach, réalisée pour la première fois en 1922, consistait à envoyer un jet d'atomes d'argent dans l'entrefer d'un aimant produisant, grâce à sa dissymétrie, un champ magnétique \mathbf{B} non-uniforme, de gradient vertical (dirigé vers le bas sur la figure 9.1, le champ magnétique étant plus intense vers la pointe, du fait de la conservation du flux du champ magnétique).

Les atomes d'argent, étant neutres, ne subissent pas la force de Lorentz. Leur déplacement par rapport à l'axe initial est donc uniquement dû à l'interaction entre leur moment magnétique et le champ B . En effet, leur énergie potentielle dans le champ B vaut $V = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$, énergie potentielle dont dérive la force :

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= \nabla (\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}) \\ &= \nabla (M_z B_z) \\ &= M_z \nabla (B_z) \end{aligned} \tag{9.1}$$

2. Lorsque une onde électromagnétique (donc un photon) « tombe » sur l'atome par exemple.

9.2. Confirmations expérimentales

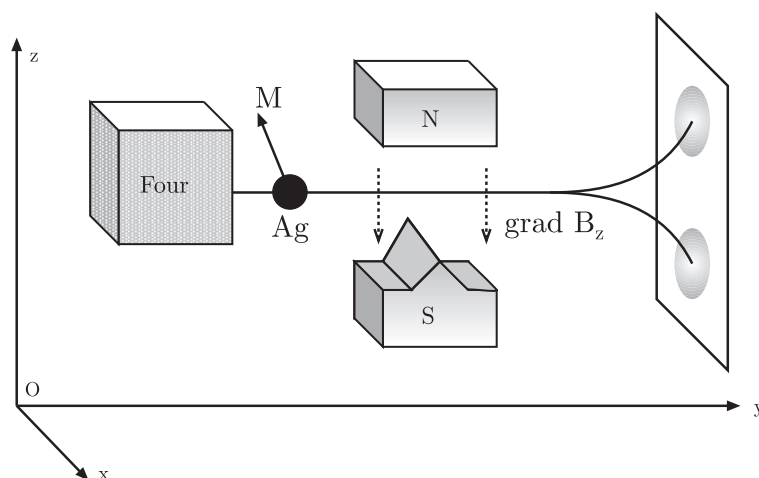


FIGURE 9.1 – Réalisation expérimentale de l'expérience de Stern & Gerlach

où M_z est la projection du moment magnétique sur l'axe O_z .

- Si cette projection est positive, *i.e.* si le moment magnétique de l'atome est orienté vers le haut lorsqu'il pénètre dans l'aimant, l'atome est dévié vers le bas sur la figure.
- Inversement, si le moment magnétique est orienté vers le bas, l'atome est dévié vers le haut.

Après déviation, le jet atomique vient frapper l'écran, où il réagit avec un matériau qui rend chaque impact visible par fluorescence. Il est important de noter que la répartition spatiale des moments magnétique des atomes émis par le four est isotrope : aucune direction n'est privilégiée *a priori*, car il y a en moyenne autant d'atomes de moment orienté vers le haut que vers le bas.

Résultats expérimentaux

En l'absence de champ magnétique, on observe une fine tache centrée sur l'axe O_y . En présence du champ, on observe en revanche deux taches étroites, distinctes et symétriques par rapport à l'axe O_y . Le moment magnétique de l'atome interagit alors avec le champ magnétique.

Imaginons que cette interaction est le fait du moment cinétique orbital \mathbf{L} de l'atome. Nous avons vu que la projection de ce moment sur un axe (ici : l'axe O_z) était quantifiée, et pouvait prendre $2\ell + 1$ valeurs (ℓ est entier dans le cas du moment cinétique orbital), soit un nombre impair de valeurs. Pour chaque valeur de cette projection, on observe une tache sur l'écran, et on devrait donc observer un nombre impair de taches.

Puisque seules deux taches sont présentes, l'origine du moment magnétique ne peut être attribuée, ici, au moment cinétique orbital³. Cette observation a alors conduit les physiciens à postuler l'existence d'un moment cinétique interne, appelé moment cinétique de spin, dont la projection sur un axe est quantifiée, et ne peut prendre que deux valeurs.

L'étude des moments cinétiques s'appliquant également au moment cinétique de spin, ℓ

3. Le moment cinétique orbital de l'atome d'argent est exclusivement dû au moment cinétique orbital de l'électron « extérieur » (dernière couche), les autres n'intervenant pas. Dans l'état fondamental de l'atome (ce qui est le cas dans l'expérience), on montre que ce moment cinétique est effectivement nul, comme dans le cas d'un atome d'hydrogène se trouvant dans l'état fondamental.

vaut nécessairement $\frac{1}{2}$, ce qui autorise 2 valeurs pour la projection sur un axe, $\frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$, soit :

$$\ell = \frac{1}{2}, m = \pm \frac{1}{2},$$

d'où

$$\mathbf{S}^2 = \ell(\ell + 1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \text{ et } S_z = m\hbar = \pm \frac{\hbar}{2}$$

Chaque tâche correspond alors à une des deux projections possibles du spin sur l'axe O_z du champ magnétique. Comme

$$M_s = \gamma_s S = -\frac{q_e}{m_e} S$$

on a

$$\mathbf{F} = M_z \nabla B_z = -\frac{q_e}{m_e} S_z \nabla B_z.$$

En d'autres termes, M_z et S_z sont de sens opposé, ce qui implique que :

- Si S_z est positif, l'atome est dévié vers le haut sur la figure.
- Si S_z est négatif, l'atome est dévié vers le bas sur la figure.

Interprétation en terme de mesure sur un système quantique

Dans le cas de l'expérience décrite ici :

- la tâche « supérieure » correspond aux atomes dont la projection du spin sur O_z vaut $\frac{\hbar}{2}$,
- la tâche « inférieure » correspond aux atomes dont la projection du spin sur O_z vaut $-\frac{\hbar}{2}$.

Les atomes incidents sont donc séparés en deux ensembles distincts, leur appartenance à l'un ou l'autre de ces ensembles dépendant de la projection de leur spin sur l'axe O_z du champ magnétique.

L'appareil de Stern & Gerlach ayant permis d'obtenir une information précise sur la projection du spin selon la direction O_z , il réalise donc une mesure de la grandeur physique S_z . Le 4^e postulat permet alors de calculer la probabilité d'obtenir l'une ou l'autre des valeurs propres de S_z . Le 5^e postulat indique quant à lui que l'état du système est généralement perturbé par cette mesure.

9.2.2 L'interaction spin-orbite

Une autre confirmation expérimentale de l'existence d'un degré de liberté interne dû au spin est liée à l'interaction spin-orbite dans certains atomes. Le spectre d'émission des atomes alcalins possède des raies dont certaines sont très proches les unes des autres. On les nomme doublets car elles se présentent par paires. L'interprétation de ce dédoublement repose sur l'interaction entre le spin de chaque électron de l'atome et le noyau.

Prenons le cas de l'atome de Sodium. Pour la transition du premier état excité vers l'état fondamental ($\ell = 1 \rightarrow \ell = 0$), on observe deux raies de longueurs d'onde très voisines : $589,0 \text{ nm}$ et $589,6 \text{ nm}$. L'existence d'un doublet, même en l'absence de champ magnétique extérieur, provient du fait que l'électron possède un moment magnétique propre dû à son spin. En effet, plaçons-nous, pour l'interprétation, dans un référentiel lié à l'électron (9.2) : le proton orbite alors autour de l'électron et crée, comme toute charge en mouvement, un champ magnétique B , qui se trouve d'ailleurs être parallèle et proportionnel au moment cinétique orbital L de l'électron ; ce champ interagit alors avec le moment magnétique propre $\mathbf{M} = \gamma \cdot \mathbf{S}$ de l'électron, et provoque, à l'instar de l'atome hydrogénoïde plongé dans un

9.3. Opérateurs associés au spin

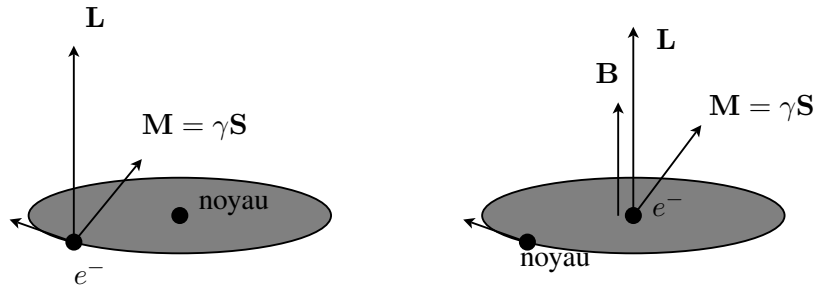


FIGURE 9.2 – Dans le référentiel lié à l'électron, le noyau en mouvement crée un champ magnétique qui interagit avec le moment magnétique de spin de l'électron.

champ magnétique, la levée de dégénérescence (d'ordre 2, puisqu'elle est liée au nombre quantique de spin) du niveau d'énergie sur lequel se trouve l'électron. On voit donc apparaître 2 raies.

L'énergie potentielle associée à cette interaction vaut $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ et est appelée énergie d'interaction spin-orbite. Notons que l'interaction spin-orbite existe également au niveau du noyau (les nucléons du noyau possèdent chacun également un spin avec lequel interagit le champ créé cette fois par l'électron), d'intensité cependant beaucoup plus faible. Le magnéton de Bohr nucléaire μ_{Bn} est approximativement 1830 fois plus faible que μ_B (rapport des masses proton/électron).

9.3 Opérateurs associés au spin

9.3.1 Position du problème

Lorsque l'on ne prend pas en compte le spin, nous avons vu que l'état d'un électron atomique est décrit par une fonction d'onde

$$\Phi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$$

qui dépend des trois nombres quantiques n , ℓ et m , et dont le module au carré fournit la probabilité de présence de la particule au point \mathbf{r} de coordonnées (r, θ, φ) .

Cette fonction d'onde nous informe sur l'état géographique de la particule, *i.e.* sur ses degrés de liberté externes. Pour spécifier, outre l'état « géographique » de l'électron, son état de spin, on construit une fonction d'onde à 4 variables,

$$\psi(r, \theta, \varphi, s)$$

qui indique quelle est la probabilité de trouver l'électron au point (r, θ, φ) avec un spin ayant la valeur s . Ainsi,

$$\left| \psi \left(r, \theta, \varphi, +\frac{\hbar}{2} \right) \right|^2$$

indique quelle est la densité de probabilité de présence de l'électron au point (r, θ, φ) avec un spin dont la projection sur l'axe O_z vaut $\frac{\hbar}{2}$, tandis que

$$\left| \psi \left(r, \theta, \varphi, -\frac{\hbar}{2} \right) \right|^2$$

indique quelle est la densité de probabilité de présence de l'électron au point (r, θ, φ) avec un spin dont la projection sur l'axe O_z vaut $-\frac{\hbar}{2}$. La condition de normalisation devient

$$\int_{\text{espace}} \sum_{s=\pm\frac{1}{2}} |\psi(r, \theta, \varphi, s)|^2 = 1.$$

Si l'évolution de l'état de spin de l'électron est **découplé** de son évolution dans l'espace, *i.e.* que les probabilités sont indépendantes, on peut factoriser la fonction d'onde en séparant les variables, *i.e.*

$$\psi(r, \theta, \varphi, s) = \varphi(r, \theta, \varphi) \chi(s),$$

ce qui signifie que la probabilité $|\psi(r, \theta, \varphi, s)|^2$ de trouver l'électron en (r, θ, φ) (en fait, dans un volume unité entourant ce point) avec un spin s est le produit de deux probabilités :

- la (densité de) probabilité $|\varphi(r, \theta, \varphi)|^2$ de trouver l'électron en (r, θ, φ) (quelque soit son spin),
- la probabilité $|\chi(s)|^2$ de trouver l'électron avec un spin s (n'importe où dans l'espace).

Pour simplifier l'étude du spin, nous ignorerons désormais la dépendance spatiale de la fonction d'onde électronique, et nous limiterons à la fonction d'onde de spin $\chi(s)$ l'information dont nous avons besoin pour décrire l'état de l'électron.

9.3.2 Notation de Dirac des états de spin

La notation de Dirac est bien adaptée à la description de l'état de spin. Rappelons (cf. p.33) que, pour la notation de Dirac de la fonction d'onde $\varphi(x)$, on associait à $\varphi(x)$ le « vecteur » d'état $|\varphi\rangle$, avec la correspondance

$$\varphi(x_o) = \langle x_o | \varphi \rangle \text{ où } |x_o\rangle \rightarrow \delta_{x_o}(x)$$

représente l'état d'une particule localisée **avec certitude** en x_o .

Pour décrire un état de spin avec la notation de Dirac, on procède de la même manière, *i.e.* on associe à la fonction d'onde de spin $\chi(s)$ le vecteur d'état $|\chi\rangle$, avec la correspondance

$$\chi(s) = \langle s | \chi \rangle$$

où l'état $|s\rangle$ représente l'état de spin d'une particule ayant **avec certitude** un spin s , s valant $\pm\frac{\hbar}{2}$ (on verra que c'est un état propre d'une observable).

Par exemple, la mesure du spin sur une particule se trouvant dans l'état $|+\frac{\hbar}{2}\rangle$ donne **à coup sûr** la valeur $\frac{\hbar}{2}$.

Pour faire compact, on note :

$$\chi\left(\frac{\hbar}{2}\right) \rightarrow |+\rangle \text{ et } \chi\left(-\frac{\hbar}{2}\right) \rightarrow |-\rangle$$

et on spécifie, devant ou derrière le signe, sur quel axe on mesure le spin. Ainsi,

$$|z+\rangle$$

représente un état sur lequel la mesure de la **composante** S_z du spin donne **à coup sûr** $\frac{\hbar}{2}$.

9.3. Opérateurs associés au spin

9.3.3 Définition des opérateurs de spin

Le spin étant une grandeur vectorielle, on le caractérise par ses projections sur les trois axes d'un repère (O, x, y, z) de l'espace physique généralement choisi identique au repère sur lequel on projette \mathbf{L} .

On associe, respectivement aux coordonnées S_x, S_y et S_z du spin sur les trois axes O_x, O_y et O_z , les opérateurs S_x, S_y et S_z , dont les fonctions propres sont respectivement $\{|x+\rangle, |x-\rangle\}, \{|y+\rangle, |y-\rangle\}$, et $\{|z+\rangle, |z-\rangle\}$, de valeurs propres $\frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

On écrira par exemple :

$$S_z |z+\rangle = \frac{\hbar}{2} |z+\rangle$$

9.3.4 Valeurs propres et vecteurs propres

Les opérateurs de spin possédant les mêmes propriétés que les opérateurs de moment cinétique, on utilise les relations de commutation (7.6) :

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z$$

$$[S_y, S_z] = i\hbar S_x$$

$$[S_z, S_x] = i\hbar S_y$$

$$[\mathbf{S}^2, S_x] = [\mathbf{S}^2, S_y] = [\mathbf{S}^2, S_z] = 0$$

Rappelons également les expressions, définies en (7.7) et (7.8), de l'opérateur de création

$$S_+ = S_x + iS_y \quad (9.2)$$

permettant de passer de $|z-\rangle$ à $|z+\rangle$, et de l'opérateur d'annihilation

$$S_- = S_x - iS_y \quad (9.3)$$

permettant de passer de $|z+\rangle$ à $|z-\rangle$. En appliquant (7.20) et (7.19) à notre cas, *i.e.* $\ell = \frac{1}{2}$ et $m = \pm\frac{1}{2}$, on déduit les relations importantes suivantes :

$$S_+ |z+\rangle = 0$$

$$S_+ |z-\rangle = \hbar |z+\rangle$$

$$S_- |z+\rangle = \hbar |z-\rangle$$

$$S_- |z-\rangle = 0 \quad (9.4)$$

Désormais, on procède comme pour l'étude des moments cinétiques. On s'intéresse donc aux fonctions propres $|z+\rangle$ et $|z-\rangle$ communes à deux opérateurs qui commutent, *i.e.* S_z et \mathbf{S}^2 . Ces fonctions forment une base orthonormée, sur laquelle la fonction d'onde $|\varphi\rangle$ représentant l'état de spin de la particule peut être décomposée. Puisque la base est de dimension 2, la décomposition s'écrit

$$|\varphi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle$$

avec

$$a^*a + b^*b = |a|^2 + |b|^2 = 1$$

afin que la fonction d'onde soit normée⁴. La seule différence avec les harmoniques sphériques $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ définies précédemment tient donc à l'absence de dépendance spatiale. Le 4^e postulat permet alors, l'état du système étant connu à l'instant de la mesure, de déterminer la probabilité d'obtenir chacune des valeurs propres comme résultat de la mesure.

4. Notez bien que a et b sont des nombres complexes !

Exemple 9.1 Supposons qu'on puisse, à un instant t_0 fixé, décomposer $|\varphi\rangle$ de la manière suivante

$$|\varphi(t_0)\rangle = \frac{1}{2}|z+\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|z-\rangle$$

où l'on vérifie que la somme des probabilités vaut 1, puisque $|\varphi\rangle$ est donnée normée, i.e.

$$\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 = 1.$$

Le 4^e postulat affirme alors que, si l'on réalise à cet instant une mesure de la projection du spin sur l'axe O_z , la probabilité d'obtenir $\frac{\hbar}{2}$ comme résultat de la mesure vaut $\frac{1}{4} = 25\%$, tandis que la probabilité d'obtenir $-\frac{\hbar}{2}$ vaut $\frac{3}{4} = 75\%$. Le 5^e postulat affirme quant à lui que l'état physique de la particule à $t_0 + \varepsilon$ (immédiatement après la mesure) est $|z+\rangle$ si l'on a trouvé $\frac{\hbar}{2}$ comme résultat de mesure, et $|z-\rangle$ si l'on a trouvé $-\frac{\hbar}{2}$.

9.3.5 Expression des opérateurs de spin

Projection sur les axes O_x , O_y et O_z .

L'expression de l'opérateur S_z dans la base de ses fonctions propres $\{|z+\rangle, |z-\rangle\}$ est donc une matrice à deux dimensions, diagonale, comportant sur la diagonale les valeurs propres $\frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$. On obtient donc :

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

Les opérateurs S_x et S_y sont obtenus par l'intermédiaire de S_+ et S_- . Soit

$$S_+ = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

la matrice correspondante, et cherchons l'action de S_+ sur $|z+\rangle$ et $|z-\rangle$:

$$\begin{aligned} S_+ |z-\rangle &= \hbar |z+\rangle \\ \Leftrightarrow \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} b \\ d \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \Leftrightarrow \begin{pmatrix} b = \hbar \\ d = 0 \end{pmatrix} & \end{aligned} \tag{9.5}$$

et

$$\begin{aligned} S_+ |z+\rangle &= 0 \\ \Leftrightarrow \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} a \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \Leftrightarrow \begin{pmatrix} a = 0 \\ c = 0 \end{pmatrix} & \end{aligned} \tag{9.6}$$

d'où :

$$S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

9.3. Opérateurs associés au spin

On obtiendrait de même, en considérant l'action de S_- sur $|z+\rangle$ et $|z-\rangle$:

$$S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

D'après les définitions (9.3) et (9.2) de S_+ et S_- , on a

$$S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-) \text{ et } S_y = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-)$$

d'où

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ et } S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

Il est aisé de vérifier que les valeurs propres des ces opérateurs sont $\frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$. Il est également intéressant de préciser l'expression des fonctions propres de S_x et S_y sur la base $\{|z+\rangle, |z-\rangle\}$, car nous utiliserons ces expressions notamment lors des changements de base, ou bien pour connaître l'état de spin d'une particule après la mesure de son spin (cf. 4^e postulat). On obtient, après diagonalisation appropriée de S_x et de S_y ,

$$|x+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|z+\rangle + |z-\rangle) \quad (9.7)$$

$$|x-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|z+\rangle - |z-\rangle) \quad (9.8)$$

d'une part, et

$$|y+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|z+\rangle + i|z-\rangle) \quad (9.9)$$

$$|y-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|z+\rangle - i|z-\rangle) \quad (9.10)$$

d'autre part.

Norme du moment cinétique

L'opérateur « norme au carré » étant défini par

$$\mathbf{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2,$$

on obtient aisément son expression en explicitant les expressions matricielles, *i.e.*

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^2 &= S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 & (9.11) \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^2 + \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}^2 + \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}^2 \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

L'opérateur \mathbf{S}^2 possède donc une seule valeur propre, $\frac{3\hbar^2}{4}$, dégénérée d'ordre 2. Toute mesure du module du spin donnera donc systématiquement $\frac{\hbar\sqrt{3}}{2}$. On vérifie également que les fonctions propres $\{|z+\rangle, |z-\rangle\}$ de S_z sont également fonctions propres de \mathbf{S}^2 , ce qui est heureux puisque S_z et \mathbf{S}^2 commutent.

Composant de \mathbf{S} le long d'un vecteur unitaire \mathbf{u} quelconque.

On s'intéresse à la projection S_u de \mathbf{S} sur un vecteur \mathbf{u} défini par ses coordonnées sphériques (r, θ, φ) . L'opérateur S_u associé à cette projection est défini par

$$\begin{aligned} S_u &= \mathbf{S} \cdot \mathbf{u} \\ &= \cos \varphi \sin \theta S_x + \sin \varphi \sin \theta S_y + \cos \theta S_z. \end{aligned} \tag{9.12}$$

En remplaçant les opérateurs par leur expression matricielle, on obtient

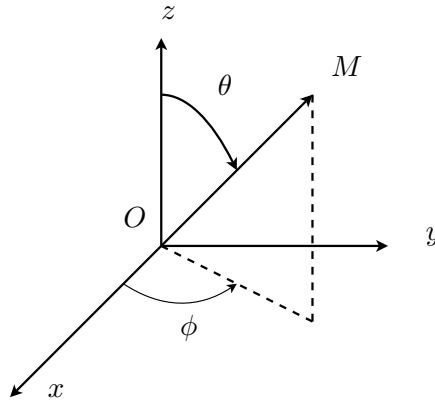


FIGURE 9.3 – Définition du vecteur unitaire \mathbf{u} en coordonnées sphériques.

$$S_u = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta \end{pmatrix}.$$

On vérifiera, à titre d'exercice, que les valeurs propres de S_u sont $\frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$, que la matrice est hermitique⁵, que S_u et \mathbf{S}^2 commutent, mais que S_u ne commute avec aucun autre opérateur de spin, à moins d'être exceptionnellement confondu avec l'un d'entre eux, du fait d'un choix particulier de θ et φ .

L'obtention des fonctions propres est un peu fastidieuse, mais ne présente pas de difficultés majeures. On obtient

$$|u+\rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-\frac{i\varphi}{2}} |z+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{\frac{i\varphi}{2}} |z-\rangle \tag{9.13}$$

$$|u-\rangle = -\sin \frac{\theta}{2} e^{-\frac{i\varphi}{2}} |z+\rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{\frac{i\varphi}{2}} |z-\rangle. \tag{9.14}$$

Notons que l'on retrouve naturellement l'expression des fonctions propres de S_x , S_y et S_z en remplaçant (φ, θ) respectivement par $(0, \frac{\pi}{2})$, $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$, et $(0, 0)$.

9.4 Préparation des états de spin

L'appareil de Stern & Gerlach permet de préparer les atomes d'argent dans un état de spin donné. En effet, si nous perçons un trou dans l'écran (fig. 9.4a), correspondant à l'emplacement de la tache du haut, nous sommes certains que les atomes qui sont passés au travers de ce trou sont dans un état de spin $|z+\rangle$: la projection S_z de leur spin sur l'axe O_z vaut

5. Rappel : la matrice d'un opérateur hermitique est la conjuguée complexe de sa transposée.

9.4. Préparation des états de spin

forcément $\frac{\hbar}{2}$. L'appareil réalise donc une mesure selon O_z du spin des atomes, dans le sens où il sélectionne tous les atomes dont l'état de spin vaut $|z+\rangle$, et uniquement ceux-ci. Par analogie avec le polariseur optique⁶, on dit aussi qu'on a réalisé un polariseur atomique.

L'analogie peut être poussée plus loin : en tournant l'appareil de $\frac{\pi}{2}$ autour de l'axe O_y , on peut effectivement préparer les atomes dans l'état $|x+\rangle$ ou $|x-\rangle$ (selon l'emplacement du trou cf. fig.9.4b). Plus généralement, en dirigeant le champ magnétique suivant un vecteur u repéré par ses coordonnées θ et φ , on peut préparer les atomes dans l'état $|u+\rangle$ ou $|u-\rangle$.

9.4.1 Illustration des postulats

La mise en cascade de plusieurs appareils de Stern & Gerlach va nous permettre d'illustrer très simplement les postulats énoncés au chapitre 3. Le spin des atomes émis par le

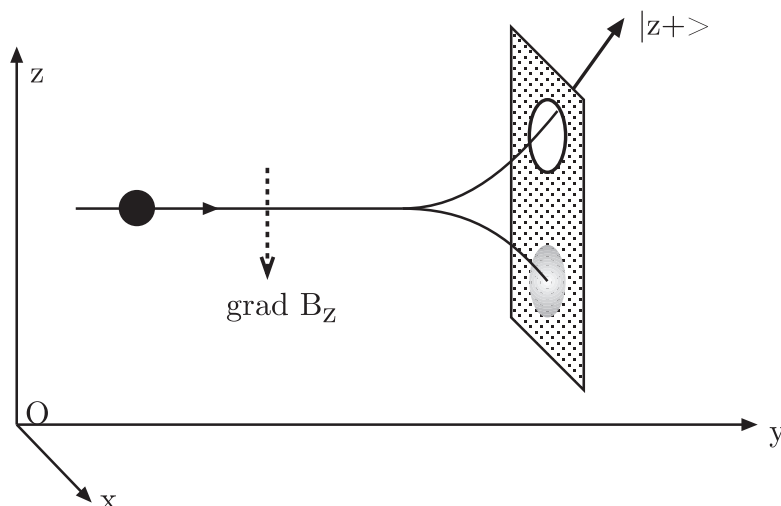


FIGURE 9.4 – Sélection des atomes d'argent dans l'état de spin $|z+\rangle$ (aimants dirigés selon O_z).

four n'ayant aucune direction privilégiée, l'état de spin $|\varphi_0\rangle$ avant passage dans l'appareil est donc totalement inconnu. En revanche, les atomes qui sortent de l'appareil sont avec certitude dans un état $|\varphi_1\rangle = |z+\rangle$ (figure 9.4), puisqu'ils sont passés à travers le trou. Donc, toute nouvelle mesure de S_z sur ces atomes doit donner à coup sûr $\frac{\hbar}{2}$.

Plaçons un second appareil **derrière** le premier, orienté dans la même direction O_z . L'expérience montre effectivement que tous les atomes issus du premier appareil sont donc déviés vers le haut dans le 2^e appareil, et que :

- si le trou est à nouveau vers le haut, tous passeront. En effet, la projection de l'état $|\varphi_1\rangle = |z+\rangle$ sur l'état propre $|z+\rangle$ donne une probabilité de 100% !
- si le trou est en bas, aucun ne passera : la projection de $|\varphi_1\rangle = |z+\rangle$ sur l'état propre $|z-\rangle$ donne une probabilité de 0% !

Si nous alignons maintenant le 1^{er} appareil selon O_x (figure 9.5), tout en conservant l'orientation du 2^e appareil selon O_z , que devons-nous observer ? A la sortie du 1^{er} appareil, les atomes sont donc tous dans l'état $|\varphi_1\rangle = |x+\rangle$. La probabilité, pour chaque atome entrant dans le 2^e appareil, d'avoir sa composante S_x égale à $\frac{\hbar}{2}$ vaut donc 100%.

6. Dont on montre qu'il sélectionne les photons, de spin entier, dans un état de spin \hbar ou $-\hbar$.

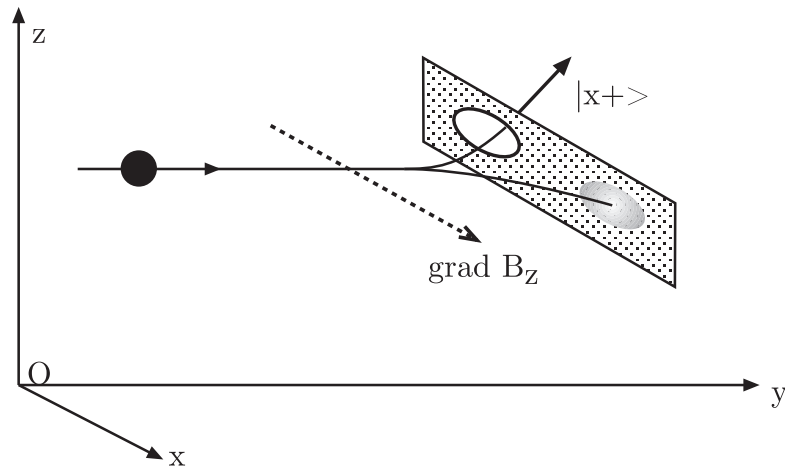


FIGURE 9.5 – Sélection des atomes d'argent dans l'état $|x+\rangle$ (aimants dirigés selon O_x).

Malheureusement, c'est un peu plus compliqué, puisque, dans le 2^e appareil, nous nous intéressons à la composante du spin selon O_z . La probabilité dépend donc de la décomposition de $|\varphi_1\rangle$ sur la base $\{|z+\rangle, |z-\rangle\}$. D'après (9.7), on a

$$|x+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|z+\rangle + |z-\rangle).$$

Selon le 4^e postulat, la probabilité de mesurer $S_z = \frac{\hbar}{2}$ vaut donc

$$\begin{aligned} \mathcal{P} \left\{ S_z = \frac{\hbar}{2} \right\} &= |\langle z+ | \varphi_1 \rangle|^2 \\ &= |\langle z+ | x+\rangle|^2 \\ &= \frac{1}{2} = 50\%, \end{aligned} \tag{9.15}$$

et celle de mesurer $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ vaut

$$\begin{aligned} \mathcal{P} \left\{ S_z = -\frac{\hbar}{2} \right\} &= |\langle z- | \varphi_1 \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{2} = 50\%. \end{aligned} \tag{9.16}$$

9.4.2 Commentaires

Indéterminisme

Tous les atomes entrant dans le 2^e appareil sont dans le même état quantique parfaitement connu $|x+\rangle$, mais le comportement quantique non-déterministe fait que chaque atome a 50% de chance d'être dévié vers le trou, et 50% de chance d'aller simplement frapper l'écran. Pour chaque atome pris séparément, la mécanique quantique ne permet pas d'en dire plus...

Relations d'incertitudes

On retrouve dans ce processus de mesure les relations d'incertitude liées à la non-commutation des observables S_x et S_z . En effet, on peut affirmer ici qu'on réalise quasi-simultanément la

9.4. Préparation des états de spin

mesure de S_x puis S_z (on peut réduire l'intervalle de temps séparant ces deux mesures autant que l'on veut, il suffit de rapprocher les deux appareils jusqu'à les mettre en contact parfait). Or le 1^{er} appareil, qui réalise la mesure de S_z , permet de parfaitement connaître cette grandeur S_z . En contrepartie, la mesure de S_x , qui suit immédiatement, est entaché d'une incertitude infinie, puisqu'on ne sait absolument pas, pour chaque atome, s'il va ou non traverser le 2^e appareil (ce que traduisent les probabilités de 50%).

On avait vu, au paragraphe 4.2.5, que la mesure **parfaite** de la position x d'une particule, qui se traduisait par $\delta x = 0$, conduisait à une incertitude δp_x **infinie** sur la quantité de mouvement, en vertu de la relation d'incertitude $\delta x \delta p_x \geq \hbar$. On retrouve bien ces mêmes concepts pour le spin : lorsque deux observables ne commutent pas, toute mesure parfaite de l'une entraîne sur la mesure de l'autre une incertitude infinie.

Valeurs moyennes

Les probabilités nous permettent de faire des prédictions sur des valeurs moyennes, en considérant un grand nombre d'expériences répétées. En moyenne, c'est-à-dire sur un nombre (idéalement) infiniment grand d'atomes, la moitié des atomes issus du 1^{er} appareil parvient donc à sortir du 2^e. Le 2nd appareil joue donc vis-à-vis du jet d'atome un rôle de filtre.

Perturbation apportée par la mesure

L'état de spin de chaque atome entrant dans le 2^e appareil est projeté à la sortie sur $|x+\rangle$, La mesure du spin des atomes dans le 2^e appareil s'est donc accompagnée d'une perturbation de leur état physique, conformément au 5^e postulat.

Remarque 9.2 *En fait, il y a perturbation quel que soit l'état initial : si l'état initial est différent de $|z+\rangle$, seule la probabilité $\mathcal{P}\{S_x = \frac{\hbar}{2}\}$ change, mais pas l'état final, qui vaut toujours $|x+\rangle$. Mais si l'état initial est inconnu (c'est le cas par exemple des atomes émis par un four), la perturbation est en outre non-prévisible.*

Remarque 9.3 *Notons également ici l'analogie avec la mise en cascade de deux verres polariseurs en optique⁷. Le premier prépare les photons dans un état donné de polarisation rectiligne. Le second :*

- *s'il est parallèle au premier, laisse passer l'intégralité des photons incidents,*
- *s'il est perpendiculaire au premier, n'en laisse passer aucun⁸.*

Plaçons enfin un 3^e appareil en cascade avec les deux premiers, mais dirigé à nouveau selon O_x . Cherchons à calculer la proportion d'atomes qui sortirait de ce 3^{ème} appareil. L'état des atomes à la sortie du 2^e appareil est $|\varphi_2\rangle = |z+\rangle$. La décomposition de $|\varphi_2\rangle = |z+\rangle$ sur la base $\{|x-\rangle, |x+\rangle\}$ ne pose pas de problème particulier. De (9.7) et (9.8), on tire :

$$|z+\rangle = \frac{1}{2} \{|x+\rangle + |x-\rangle\}$$

Chaque atome pénétrant dans le 3^{ème} appareil a donc 50% de chance d'être dévié vers le trou et de sortir dans l'état $|x+\rangle$, et 50% de chance d'aller frapper contre l'écran. En

7. Cette analogie n'est d'ailleurs pas fortuite, puisqu'on montre en électrodynamique quantique que le spin du photon est directement relié à la polarisation de l'onde électromagnétique « associée » au photon.

8. cf. loi de Malus : $I_{transmis} = \cos^2 \alpha I_{incident}$, où α est l'angle entre les deux polariseurs.

moyenne, on récupère donc en sortie du 3^{ème} appareil 50% des atomes incidents, soit finalement 25% seulement des atomes sortis du 1^{er} appareil, pourtant préparés par celui-ci dans l'état $|x+\rangle$! On voit bien ici que la mesure intermédiaire de S_z a suffisamment perturbé l'état du système pour qu'une mesure postérieure de S_x ne donne plus le même résultat.

La non-commutation des observables S_x et S_z est importante également au niveau de l'ordre des mesures. Imaginons en effet que nous inversons l'ordre des mesures, donc des appareils 2 et 3. On place directement derrière le 1^{er} appareil un appareil orienté selon O_x (qui réalise donc la mesure de S_x), et on récupère 100% des atomes incidents en sortie, atomes qui restent dans l'état $|x+\rangle$. On place en aval un appareil orienté selon O_z : celui-ci filtre alors 50% des atomes, et produit en sortie des atomes dans l'état $|z+\rangle$.

Au total, la proportion d'atome passés à travers les deux appareils est maintenant de 50% au lieu de 25%, et l'état des atomes en sortie est $|z+\rangle$ et non plus $|x+\rangle$.

9.4.3 Interprétation classique et valeurs moyennes

Considérons la mise en cascade des 2 appareils suivants. Le premier est orienté selon \mathbf{u} , vecteur unitaire de coordonnées θ quelconque et $\varphi = 0$, correspondant à faire tourner l'appareil de Stern & Gerlach initial d'un angle θ autour de l'axe O_y . Le second est orienté selon O_z comme précédemment.

Calculons la proportion d'atome transmis par la cascade. En sortie du 1^{er} appareil, les atomes sont tous dans l'état $|u+\rangle$, fonction propre de S_u associée à la valeur propre $\frac{\hbar}{2}$. On a, d'après (9.13),

$$|u+\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-\frac{i\varphi}{2}} |z+\rangle + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{\frac{i\varphi}{2}} |z-\rangle.$$

La probabilité associée à la mesure $S_z = \frac{\hbar}{2}$ dans le 2^e appareil est donc :

$$\mathcal{P}\left\{S_z = \frac{\hbar}{2}\right\} = \left|\cos\frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2}\right|^2 = \left|\cos\frac{\theta}{2}\right|^2$$

On retrouve donc ici une loi très analogue à la loi de Malus, la différence avec la polarisation des photons résidant dans la présence d'un angle $\frac{\theta}{2}$ au lieu d'un angle θ .

Si $\theta = 0$ (les deux appareils sont alignés), on retrouve évidemment 100%... Si $\theta = \frac{\pi}{2}$ (le premier est selon O_x), on retrouve bien 50%... Et si $\theta = \pi$, on trouve 0%, puisque les deux appareils sont alignés, mais les trous sont opposés. Calculons la valeur moyenne de S_z dans l'état $|u+\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle S_z \rangle_{u+} &= \langle u+ | S_z | u+ \rangle \\ &= \left[\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{\frac{i\varphi}{2}} \right] \left[\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-\frac{i\varphi}{2}} \right] \langle z+ | S_z | z+ \rangle \\ &\quad + \left[\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{\frac{i\varphi}{2}} \right] \left[\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{\frac{i\varphi}{2}} \right] \langle z+ | S_z | z- \rangle \\ &\quad + \left[\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-\frac{i\varphi}{2}} \right] \left[\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-\frac{i\varphi}{2}} \right] \langle z- | S_z | z+ \rangle \\ &\quad + \left[\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-\frac{i\varphi}{2}} \right] \left[\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{\frac{i\varphi}{2}} \right] \langle z- | S_z | z- \rangle \\ &= \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \frac{\hbar}{2} - \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \frac{\hbar}{2} \\ &= \frac{\hbar}{2} \cos \theta \end{aligned} \tag{9.17}$$

9.5. Résonance magnétique

La moyenne des valeurs obtenues lors de la mesure de S_z (i.e. uniquement $\frac{\hbar}{2}$ ou $-\frac{\hbar}{2}$) sur des atomes tous préparés dans l'état $|u+\rangle$ vaut $\frac{\hbar}{2} \cos \theta$.

Pour $\theta = 0$, on trouve $\langle S_z \rangle_{u+} = \frac{\hbar}{2}$, ce qui est cohérent puisque toutes les mesures donnent $\frac{\hbar}{2}$ à coup sûr. Si $\theta = \frac{\pi}{2}$, on trouve $\langle S_z \rangle_{u+} = 0$, ce qui est intuitivement cohérent. En effet, le premier appareil prépare alors les atomes dans l'état

$$|x+\rangle = \frac{|z+\rangle + |z-\rangle}{\sqrt{2}},$$

on a en moyenne autant de chance d'obtenir $\frac{\hbar}{2}$ que $-\frac{\hbar}{2}$, et la moyenne des mesures donne donc 0. En fait, on note que $\frac{\hbar}{2} \cos \theta$ pourrait aussi être la composante sur l'axe O_z d'un vecteur moment cinétique classique de module $\frac{\hbar}{2}$, dirigé suivant \mathbf{u} . Un calcul complet permettrait de montrer que

$$\langle S_x \rangle_{u+} = \frac{\hbar}{2} \sin \theta \cos \varphi \text{ et } \langle S_y \rangle_{u+} = \frac{\hbar}{2} \sin \theta \sin \varphi$$

En somme, ces valeurs moyennes sont aussi les composantes qu'aurait un moment cinétique

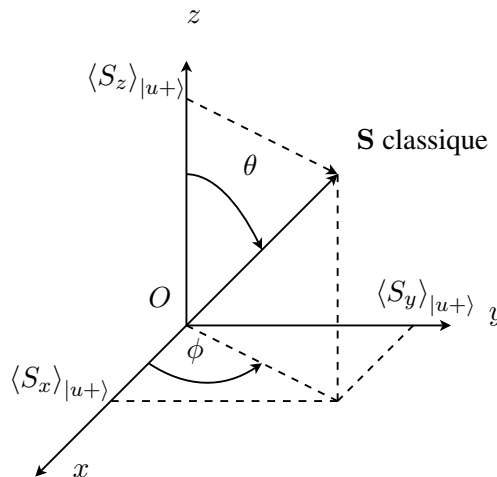


FIGURE 9.6 – Image classique du moment cinétique de spin, pour une particule dans l'état de spin $|u+\rangle$.

\mathbf{S} classique, de module $\frac{\hbar}{2}$, dirigé suivant \mathbf{u} figure 9.6.

On retrouve bien ici le lien entre mécanique classique et mécanique quantique réalisé lorsque on ne s'intéresse qu'aux relations entre **valeurs moyennes**, c'est-à-dire « lissées » par l'analyse macroscopique. Toutefois, il faut garder à l'esprit qu'une mesure individuelle réalisée sur un moment cinétique de spin ne peut donner que $\frac{\hbar}{2}$ ou $-\frac{\hbar}{2}$ comme résultat. Ce n'est qu'en moyennant sur un grand nombre de mesure que l'on obtient l'image classique.

9.5 Résonance magnétique

Nous allons désormais nous intéresser au cas d'un atome de spin $\frac{1}{2}$ plongé dans un champ magnétique B uniforme et constant dans le temps. Nous allons tout d'abord considérer le phénomène d'un point de vue strictement classique, puis nous montrerons, à partir de considérations sur les valeurs moyennes des observables, que les résultats obtenus selon un point de vue classique se retrouvent aisément au niveau quantique.

Nous allons principalement montrer que le moment magnétique d'une particule plongée dans un tel champ magnétique décrit autour du champ un mouvement de précession analogue à celui d'une toupie. Ce mouvement de précession, caractérisé par une pulsation ω_0 , donne lieu à des phénomènes de résonance (dite « résonance magnétique ») si l'on module le champ B en amplitude, à une pulsation ω proche de ω_0 .

9.5.1 Point de vue classique

L'analyse qui va suivre est basée sur un raisonnement purement classique (théorème du moment cinétique), donc en toute rigueur inadapté à une particule microscopique possédant un spin. Cependant, nous verrons que les résultats obtenus permettent déjà de préciser l'allure générale du phénomène mis en jeu, notamment celui de résonance magnétique.

On rappelle tout d'abord que le moment magnétique M_s d'une particule de spin $\frac{1}{2}$ est colinéaire au spin S . Par concision, on notera ici⁹ :

$$M = -\gamma S$$

où

$$\gamma = \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \approx 1,76.10^{11} \text{ C.kg}^{-1}$$

Une telle particule, placée dans un champ magnétique, subit un moment :

$$\Gamma = \mathbf{M} \times \mathbf{B} = -\gamma \mathbf{S} \times \mathbf{B}$$

On considère que le moment cinétique de la particule est exclusivement dû au moment cinétique de spin \mathbf{S} ¹⁰. En appliquant le théorème du moment cinétique à cette particule, on écrit :

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \Gamma = -\gamma \mathbf{S} \times \mathbf{B}$$

Cette équation du mouvement est caractéristique d'un mouvement de précession du spin \mathbf{S} autour de l'axe du champ magnétique B . En effet, si on prend B sur l'axe O_z , on obtient :

$$\frac{dS_x}{dt} = \Gamma_x = -\gamma S_y B = -\omega_0 S_y \quad (9.18)$$

$$\frac{dS_y}{dt} = \Gamma_y = \gamma S_x B = \omega_0 S_x \quad (9.19)$$

$$\frac{dS_z}{dt} = \Gamma_z = 0 \quad (9.20)$$

où l'on a posé $\omega_0 = \gamma B$ (on vérifiera que cette expression est bien homogène à une pulsation). Par intégration de (9.20), on obtient :

$$S_z = C^{te}.$$

Le système couplé (9.18) et (9.19) s'intègre sans difficulté¹¹ :

$$S_x(t) = S_x(0) \cos(\omega_0 t + \varphi) \quad (9.21)$$

$$S_y(t) = S_y(0) \sin(\omega_0 t + \varphi) \quad (9.22)$$

9. γ est parfois appelé *rapport gyromagnétique de spin* à ne pas confondre avec le *facteur gyromagnétique* g introduit précédemment.

10. C'est l'approximation gyroscopique revenant à négliger le complément de moment cinétique dû à la précession du spin autour de l'axe du champ. Pour une étude plus détaillée du mouvement de précession (toupie, gyroscope), se reporter aux ouvrages de mécanique classique cités dans la bibliographie en annexe.

11. On peut utiliser par exemple les transformées de Laplace, ou bien dériver une des deux équations.

9.5. Résonance magnétique

La projection du spin sur l'axe O_z reste donc constante, et le spin effectue un mouvement de précession à la pulsation $\omega_o = \gamma B$ autour de cet axe. Pour un champ de 0,1 Tesla, on obtient ainsi une fréquence de précession de l'ordre de quelques GHz (2,8 GHz exactement). En ajoutant au champ statique B_{stat} un champ magnétique B_{var} modulé en ampli-

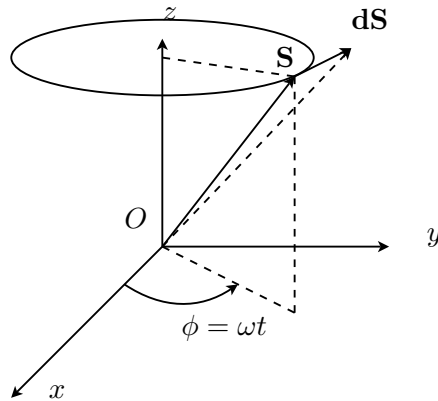


FIGURE 9.7 – Mouvement de précession du spin autour de l'axe O_z du moment magnétique.

tude à cette fréquence (*i.e.* $B_{var} = B_o \cos(\omega_o t)$), on obtiendra un phénomène de résonance entre le champ magnétique modulé et les moments magnétiques d'un échantillon à analyser. En pratique, ce phénomène se traduit par une variation de la perméabilité magnétique de l'échantillon : augmentation des pertes magnétiques, variation d'inductance du bobinage créant le champ, ... Une solution est par exemple d'utiliser un impédance-mètre qui permet alors de mesurer la variation d'inductance de l'échantillon à étudier en fonction du champ statique B_{stat} . Un pic de résonance apparaît lorsque l'intensité du champ B_{stat} est telle que $\omega_o = \gamma B_{stat}$. Bien entendu, il existe beaucoup d'autres méthodes expérimentales...

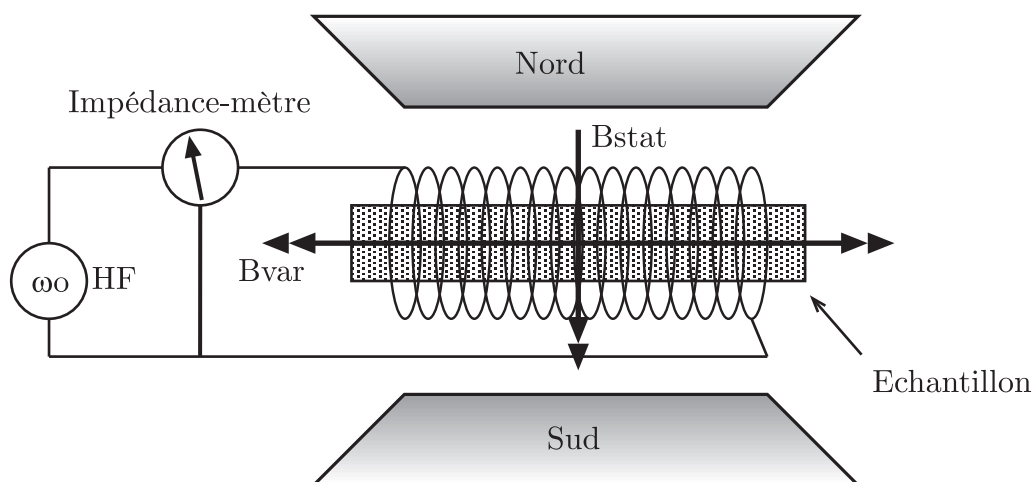


FIGURE 9.8 – Expérience de résonance magnétique : on oriente les champs B_{stat} et B_{var} perpendiculairement afin d'augmenter l'intensité du phénomène de résonance.

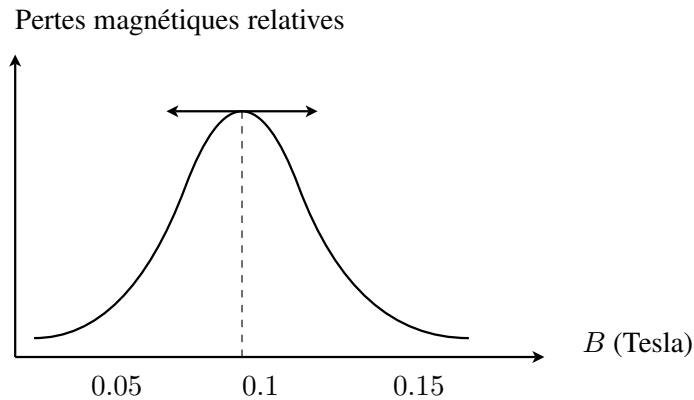


FIGURE 9.9 – Pertes magnétiques relatives pour la résonance magnétique de spin électronique de $MnSO_4$, à $298K$ et $\omega_0 = 2.75GHz$.

9.5.2 Point de vue quantique

Hamiltonien d'interaction atome-champ

L'hamiltonien de l'atome plongé dans un champ ne contient qu'un terme d'énergie potentielle si l'on fait abstraction des degrés de liberté externes (quantité de mouvement, ...). L'énergie potentielle du système vaut $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$. Or \mathbf{B} est sur l'axe O_z , et on a toujours $\mathbf{M} = -\gamma\mathbf{S}$. On peut donc écrire, en notant toujours $\omega_0 = \gamma B$:

$$H = \gamma S_z B = \frac{\hbar\omega_0}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

L'obtention des valeurs propres de H est triviale, puisque H est diagonale, *i.e.*

$$E' = -\frac{\hbar\omega_0}{2}$$

qui correspond à M_z positif, et

$$E'' = \frac{\hbar\omega_0}{2}$$

pour laquelle M_z est négatif. Le champ magnétique \mathbf{B} provoque donc l'apparition de deux sous-niveaux séparés de $\hbar\omega_0$. C'est un phénomène analogue à l'effet Zeeman (cf. page 136). On notera que, H commutant avec S_z , il existe un ensemble d'états propres commun aux 2 opérateurs. Les fonctions propres de H sont donc $|z+\rangle$ et $|z-\rangle$, et si le moment magnétique est initialement placé colinéairement au champ magnétique, il y reste (état stationnaire). Toute mesure de S_z donne systématiquement la même valeur ($\frac{\hbar}{2}$ ou $-\frac{\hbar}{2}$ selon l'état initial) et la valeur moyenne de S_z est donc constante. Ceci est confirmé par l'équation d'évolution des valeurs moyennes :

$$i\hbar \frac{d\langle S_z \rangle}{dt} = \langle [S_z, H] \rangle = 0$$

qui s'intègre en

$$\langle S_z \rangle = C^{te}.$$

9.5. Résonance magnétique

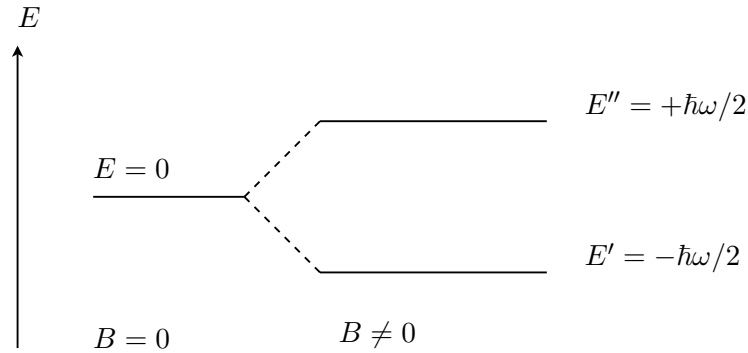


FIGURE 9.10 – Séparation du niveau fondamental en deux sous-niveaux, en présence d'un champ magnétique.

Précession de Larmor

On peut également s'intéresser à l'évolution des mesures de S_x et S_y . Imaginons pour cela que le système se trouve initialement dans l'état

$$\psi(0) = |x+\rangle = \frac{|z+\rangle + |z-\rangle}{\sqrt{2}}.$$

Calculons $\psi(t)$ à partir de l'équation de Schrödinger,

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

En notant

$$\psi(t) = a(t) |z+\rangle + b(t) |z-\rangle$$

et puisque $|z+\rangle$ et $|z-\rangle$ forment une base orthogonale, on peut déduire le système d'équation suivant,

$$i\hbar \frac{da}{dt} = \frac{\hbar}{2} \omega_0 a$$

et

$$i\hbar \frac{db}{dt} = -\frac{\hbar}{2} \omega_0 b$$

relatif aux coordonnées de $|\psi(t)\rangle$, et dont la solution est triviale :

$$\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\omega_0 t/2} |z+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\omega_0 t/2} |z-\rangle \quad (9.23)$$

Considérons l'expression (9.13) de $|u+\rangle$ dans laquelle on fait $\theta = \frac{\pi}{2}$ et $\varphi = \omega_0 t$:

$$|u+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\omega_0 t/2} |z+\rangle + \frac{1}{2} e^{i\omega_0 t/2} |z-\rangle$$

Elle est manifestement identique à l'expression précédente de $|\psi(t)\rangle$. Or $|u+\rangle$ est la fonction propre de l'opérateur S_u , pour un vecteur \mathbf{u} tournant dans le plan xOy (car $\theta = \frac{\pi}{2}$) à la vitesse angulaire ω_0 (car $\varphi = \omega_0 t$) autour de O_z . $|\psi(t)\rangle$ est donc aussi fonction propre de S_u , avec ces mêmes caractéristiques : toute mesure de la projection S_u du spin sur ce vecteur \mathbf{u} tournant donnant à coup sûr $\frac{\hbar}{2}$, on peut déjà deviner que le spin tourne autour de O_z à la même vitesse que \mathbf{u} . Par ailleurs, le fait que la valeur moyenne de l'opérateur S_u vaille $\frac{\hbar}{2}$

(sans fluctuation, puisque le résultat donne **toujours** cette valeur) comme c'était déjà le cas dans l'analyse classique, ne fait que confirmer notre intuition.

Dans certaines limites que nous allons préciser, on retrouve donc un phénomène analogue à la précession classique de Larmor. Pour confirmer nos prévisions, intéressons-nous désormais à la mesure de S_x (les résultats seraient analogues pour S_y , ce que laisse d'ailleurs présager la symétrie cylindrique du problème). De 9.7 et 9.8 on tire aisément

$$|z+\rangle = \frac{|x+\rangle + |x-\rangle}{\sqrt{2}} \quad (9.24)$$

$$|z-\rangle = \frac{|x+\rangle - |x-\rangle}{\sqrt{2}} \quad (9.25)$$

et l'on peut donc écrire (9.23) sous la forme

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i\omega_0 t}{2}} \frac{|x+\rangle + |x-\rangle}{2} + e^{\frac{i\omega_0 t}{2}} \frac{|x+\rangle - |x-\rangle}{2} \quad (9.26)$$

$$= \cos \frac{\omega_0 t}{2} |x+\rangle - i \sin \frac{\omega_0 t}{2} |x-\rangle \quad (9.27)$$

La probabilité de mesurer $S_x = \frac{\hbar}{2}$ vaut donc $\cos^2 \frac{\omega_0 t}{2}$ et celle de mesurer $S_x = -\frac{\hbar}{2}$ vaut $\sin^2 \frac{\omega_0 t}{2}$. (figure 9.10). On constate bien que :

- la somme des probabilités vaut bien 1.
- A $t = 0$, toute mesure de S_x donne $\frac{\hbar}{2}$ à coup sûr.
- A $t = \frac{\pi}{\omega_0} = \frac{T}{2}$, toute mesure de S_x donne $-\frac{\hbar}{2}$ à coup sûr (le spin a tourné de π)
- A $t = \frac{2\pi}{\omega_0} = T$, toute mesure de S_x redonne $\frac{\hbar}{2}$ à coup sûr (le spin a tourné de 2π)

Quelque soit t , on ne peut obtenir que $\frac{\hbar}{2}$ ou $-\frac{\hbar}{2}$ lorsque l'on mesure S_x , mais avec des probabilités qui varient en fonction du temps : ce point diffère donc du résultat obtenu par l'analyse classique précédente, équation (9.21), selon laquelle $S_x(t)$ prenait toutes les valeurs possibles entre $+S_x(0)$ et $-S_x(0)$. On peut toutefois retrouver une analogie avec l'image classique du spin figure 9.6) en s'intéressant à nouveau aux valeurs moyennes.

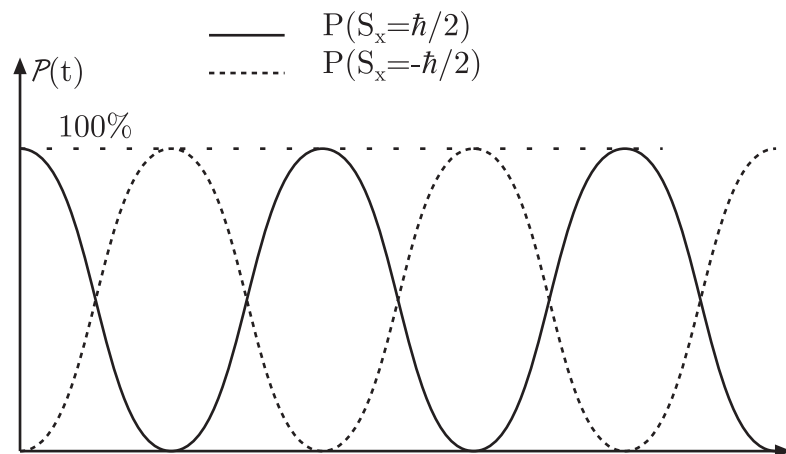


FIGURE 9.11 – Évolution temporelle des probabilités de mesure de S_x . Le spin *tourne* autour de l'axe O_z et les probabilités évoluent sinusoidalement avec le temps. (on a pris $\omega_0 = 2\pi$ soit $T = 1$)

9.6. L'essentiel...

L'équation d'évolution des valeurs moyennes 3.51 (page 56) s'écrit ici

$$i\hbar \frac{d\langle S_x \rangle}{dt} = \langle [S_x, H] \rangle \quad (9.28)$$

$$= \langle [S_x, \omega_0 S_z] \rangle \quad (9.29)$$

$$= \omega_0 \langle [S_x, S_z] \rangle \quad (9.30)$$

$$= -i\hbar\omega_0 \langle S_y \rangle \quad (9.31)$$

soit finalement

$$\frac{d\langle S_x \rangle}{dt} = -\omega_0 \langle S_y \rangle .$$

On obtiendrait de même

$$\frac{d\langle S_y \rangle}{dt} = -\omega_0 \langle S_x \rangle .$$

Ces équations sont analogues aux équations (9.18) et (9.19). Leur résolution donnerait donc de la même façon,

$$\langle S_x \rangle (t) = \frac{\hbar}{2} \cos(\omega_0 t) \quad (9.32)$$

$$\langle S_y \rangle (t) = \frac{\hbar}{2} \sin(\omega_0 t) \quad (9.33)$$

On retrouve donc, en ce qui concerne les valeurs moyennes du spin, le même comportement qu'un moment cinétique classique. En effet, la valeur moyenne de S_x prend au cours du temps toute valeur entre $\frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$. En revanche, toute mesure **individuelle** du spin selon O_x ne peut donner comme résultat que $\frac{\hbar}{2}$ ou $-\frac{\hbar}{2}$. En d'autres termes, on retrouve le comportement classique sur un très grand nombre de mesures en moyenne.

Remarque 9.4 *On retrouve également ce phénomène lorsque l'on étudie l'aimantation d'un corps constitué d'un très grand nombre N de moments magnétiques (matériau paramagnétique ou ferromagnétique, ...). Pour donner une image, on suppose que tous les moments magnétiques sont initialement dans le même état $|x+\rangle$ et n'interagissent pas entre eux. Tous les moments se mettraient alors à précesser à la même vitesse autour de l'axe du champ magnétique. Chaque résultat individuel de la mesure de S_x , S_y , ou S_z donnerait forcément $\frac{\hbar}{2}$. Mais le moment magnétique macroscopique¹², somme de tous les moments magnétiques élémentaires (i.e. moyenne sur un grand nombre de particule), fluctuerait avec des écarts multiples de $\frac{\hbar}{2}$ autour d'une valeur moyenne dont l'évolution serait donnée par (9.32) et (9.33), les fluctuations étant d'autant plus faibles que le nombre de particules est élevé. A l'échelle macroscopique, le caractère quantifié semble disparaître peu à peu, et le moment magnétique macroscopique (relié au vecteur excitation magnétique H) paraît varier continûment. En réalité, la courbe d'hystérésis d'un matériaux magnétique n'est pas continue, mais constitué d'une succession de marches d'escalier, bien entendu négligeables à l'échelle d'un transformateur...*

9.6 L'essentiel...

- Le spin est un degré de liberté quantique sans équivalent classique.
- Il possède tous les attributs d'un moment cinétique propre : notamment, le spin intervient dans la conservation du moment cinétique lors d'une collision.

12. Par ailleurs le seul réellement accessible à la mesure !

Chapitre 9. Spin et magnétisme

- C'est un vecteur dont on ne peut mesurer simultanément plus d'une coordonnée à la fois, et ce quelque soit le dispositif expérimental mis-en-œuvre . Les deux coordonnées non-mesurées sont inmanquablement entachées d'une incertitude d'autant plus grande que la mesure de la coordonnée a été précise.
- Chaque particule élémentaire possède un spin dont l'ensemble des valeurs permises est caractéristique de la particule. Ainsi, l'électron, le proton et le neutron possèdent un spin pouvant prendre deux valeurs.
- Toute particule possédant un spin non-nul porte un moment magnétique colinéaire au spin, le rapport entre ces deux grandeurs étant le rapport gyromagnétique. Dans le cas des électrons, ce moment magnétique est responsable, parmi d'autres causes, du para- et ferro-magnétisme dans les solides. Dans le cas des protons, ce moment magnétique permet de mettre en oeuvre la technique expérimentale de résonance magnétique nucléaire et la technique médicale d'I.R.M. qui en découle.
- Le spin du photon peut prendre deux valeurs, qui correspondent aux deux états de polarisation circulaire de l'onde électromagnétique « associée ».

Annexe A

Rappels mathématiques

A.1 Transformée de Fourier

A.1.1 Transformée de Fourier unidimensionnelle

La transformée de Fourier entre l'espace des positions et l'espace des impulsions p s'écrit, à une dimension,

$$\bar{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{i}{\hbar}px} \psi(x) \quad (\text{A.1})$$

et la transformée inverse,

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar}px} \bar{\psi}(p) \quad (\text{A.2})$$

Notez que le facteur $\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$ est une convention spécifique à la mécanique quantique, dont la présence assure que, si $\psi(x)$ est normée (au sens de la mécanique quantique), alors $\bar{\psi}(p)$ l'est également. Son oubli ne pose pas de problème particulier, si l'on n'a pas besoin de fonctions normées. A ce propos, on rappelle l'égalité de Parseval :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x)^* \psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \bar{\psi}(p)^* \bar{\psi}(p) \quad (\text{A.3})$$

Cette égalité de traduit rien d'autre que la conservation du produit scalaire (*i.e.* que la transformée de Fourier est une isométrie).

Puisque $p = \hbar k$, on peut aussi écrire une transformée de Fourier entre $\psi(x)$ et $\bar{\psi}(k)$, soit en faisant le changement de variable sous l'intégrale, soit en faisant tout simplement $\hbar = 1$, *i.e.*

$$\tilde{\psi}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ikx} \psi(x) \quad (\text{A.4})$$

pour la transformée directe, et

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikx} \tilde{\psi}(k) \quad (\text{A.5})$$

pour la transformée inverse. Il faut s'habituer à manipuler les deux formes, car on travaille aussi bien sur les vecteurs d'onde que sur les impulsions.

Annexe A. Rappels mathématiques

Dans le corps du texte (notamment au chapitre 3), nous avons souvent omis le facteur $\sqrt{2\pi}$ parce que la normalisation n'avait pas beaucoup d'importance. Il faut bien entendu le rajouter si l'on veut qu'elle soit conservée par transformée de Fourier (sinon, la transformée de Fourier n'est pas une isométrie).

A.1.2 Transformée de Fourier tridimensionnelle

C'est une simple généralisation des relations précédentes : le facteur de normalisation est élevé au cube, et l'intégrale est une intégrale de volume ($d^3\mathbf{r} = dx dy dz$ et $d^3\mathbf{p} = dp_x dp_y dp_z$).

$$\bar{\psi}(\mathbf{p}) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\mathbf{r} e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{A.6})$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\mathbf{p} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}} \bar{\psi}(\mathbf{p}) \quad (\text{A.7})$$

Attention : \mathbf{r} et \mathbf{p} sont des vecteurs de coordonnées respectives (x, y, z) et (p_x, p_y, p_z) . Pour obtenir $\bar{\psi}(k)$, il suffit comme précédemment de faire $\hbar = 1$ et de remplacer p par k .

A.1.3 Transformées de Fourier utiles en mécanique quantique

$$\delta(x) \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad (\text{A.8})$$

$$e^{-x^2/a^2} \leftrightarrow \frac{a}{\sqrt{2\hbar}} e^{-p^2 a^2 / 4\hbar^2} \quad (\text{A.9})$$

$$\delta(x - x_0) \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx_0/\hbar} \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{1}{a} \text{rect}_a(x) \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \text{sinc}\left(\frac{pa}{2\hbar}\right) \quad (\text{A.11})$$

$$e^{ip_0 x/\hbar} \leftrightarrow \sqrt{2\pi\hbar} \delta_{p_0}(p) \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{d^n \psi(x)}{dx^n} \leftrightarrow \left(\frac{ip}{\hbar}\right)^n \bar{\psi}(p) \quad (\text{A.13})$$

$$(\text{A.14})$$

A.2 Intégrales gaussiennes

Deux intégrales gaussiennes utiles pour le calcul d'écarts quadratiques, ou pour normer des fonctions d'onde...

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (\text{A.15})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{4a^3}} \quad (\text{A.16})$$

Annexe B

Principales constantes physiques

Nombre d'Avogadro	$N = 6,02.10^{23}$
Charge de l'électron	$q = -1,6.10^{-19}C$
Masse de l'électron	$m_e = 9,1.10^{-31}kg$
Masse du proton	$m_p = 1,67.10^{-27}kg$
Constante de Planck	$h = 6,624.10^{-34}J.s$
Vitesse de la lumière	$c = 2,9979.10^8m.s^{-1}$
Permittivité diélectrique du vide	$\epsilon_0 = 8,85.10^{-12}F.m^{-1}$
Perméabilité magnétique du vide	$\mu_0 = 4\pi 10^{-7}H.m^{-1}$
Charge spécifique de l'électron	$\frac{q}{m} = 1,76.10^{11}C.kg^{-1}$
Premier rayon de Bohr	$r_o = 5,29.10^{-11}m$
Rapport masse proton / masse électron	1836,1
Constante de Boltzmann	$k = 1,38.10^{-23}J.K^{-1}$
Magnéton de Bohr	$\mu_B = -9,27.10^{-24}J.T^{-1}$
Longueur d'onde associée à 1eV	1,239 μm
Fréquence associée à 1eV	2,418.10 ¹⁴ Hz
Energie (thermique) associée à 1°K	8,616.10 ⁻⁵ eV
Température associée à 1eV	11605K