



# Mécanique quantique

polycopié provisoire

**Gerald R. Kneller**

Université d'Orléans  
et  
Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS  
Rue Charles Sadron  
45071 Orléans

## Table des matières

Chapitre 1. Limites de la physique classique	3
1. Corps noir	3
2. Effet photo-électrique	4
3. Spectroscopie atomique	4
4. Expérience de Stern et Gerlach	5
5. Interférence de photons	6
Chapitre 2. Le spin – exemple pour un système quantique	9
1. Matrices de Pauli	9
2. Hamiltonien et spineurs	10
3. Valeurs moyennes	11
4. Rotation de spineurs et de vecteurs	12
5. Forme générale des spineurs	13
6. Bases	15
7. Projecteurs	15
8. Dynamique du spin	16
9. Une propriété étonnante des systèmes quantiques	17
Chapitre 3. Mécanique ondulatoire	19
1. Dualité particule – onde, Equation de Schrödinger	19
2. Particule dans un puits de potentiel	22
3. Particule enfermée	24
4. Paquets d’ondes	26
5. Orthonormalité des paquets d’ondes et ondes planes	30
6. Flux de probabilité	32
Chapitre 4. Description formelle de la mécanique quantique	35
1. L’espace vectoriel complexe	35
2. Intégration de la mécanique ondulatoire dans le formalisme	45
3. Solutions formelles de l’équation de Schrödinger	52
Chapitre 5. Oscillateur harmonique	59
1. Approche par mécanique ondulatoire	59
2. Solution dans la base $\{ p\rangle\}$	61
3. Méthode des opérateurs d’échelle	62
4. Dynamique de l’oscillateur quantique	66

Chapitre 6. Mouvement dans l'espace	69
1. Equation de Schrödinger dans l'espace	69
2. Potentiels de symétrie sphérique et moment cinétique	70
3. Applications	78
Chapitre 7. Statistique quantique	81
1. Opérateur de densité	81
2. Distribution de Wigner	82
Chapitre 8. Eléments de la spectroscopie	93
1. Règle d'or de Fermi	93
2. Principe d'une mesure spectroscopique	96
3. Fonctions de corrélation quantiques	99
Annexe A. Annexe	101
1. Espace vectoriel euclidien	101
2. Rotations	105
3. Preuve de l'identité (VII.42)	110
Annexe. Bibliographie	111

## Chapitre 1

### Limites de la physique classique

Le développement de physique quantique du début du 20ème siècle était marquée par différentes observations qui s'obstinaient à une explication par les moyens de la physique classique et qui faisaient de nouveau apparaître la dualité onde-corpuscule bien connue des phénomènes optiques [1, 2].

#### 1. Corps noir

En 1859 Gustav Kirchhoff commença ses travaux sur le rayonnement thermique d'un "corps noir" qui absorbe tout rayonnement électromagnétique et qui est en équilibre thermodynamique avec l'environnement. Un corps noir peut être réalisé par une cavité avec des parois métalliques parfaitement réfléchissantes dont une est perforée par un petit trou. La probabilité qu'une particule de lumière – un "photon" – qui entre dans cette cavité puisse s'échapper par le même trou est presque nulle. Kirchhoff trouva que l'énergie  $u$  du rayonnement émise par  $m^2$  et seconde pour une fréquence  $\nu$  et une température  $T$  donnée est proportionnelle à la densité d'énergie  $w$  du corps noir à la même fréquence et à la même température,  $u(\nu, T) \propto w(\nu, T)$ . Ici  $T$  est la température absolue en Kelvin. Ceci permettait donc de mesurer indirectement la distribution spectrale de la densité d'énergie à l'intérieur du corps noir. En 1900 Max Planck trouva une explication pour cette distribution, en supposant que le champ électromagnétique stationnaire à l'intérieur de la cavité supposé cubique est décrit par des ondes électromagnétiques stationnaires remplissant la condition  $\vec{E} = \vec{0}$  aux parois à cause des parois réfléchissantes<sup>1</sup> et que chaque onde stationnaire porte une énergie  $h\nu$ , où  $\nu = c/\lambda$  est la fréquence de l'onde et  $\lambda$  sa longueur d'onde. Dans une cavité cubique avec des parois métalliques uniquement des ondes avec  $\lambda = L/(2n)$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$  peuvent exister, où  $L$  est la dimension de la cavité cubique. Le champ électromagnétique à l'intérieur de la cavité est donc décrit par un ensemble d'"oscillateurs", où chacun est caractérisé par une fréquence  $\nu_n = 2nc/L$ . Prenant en compte les trois dimensions de la cavité cubique, ainsi la pondération thermique par un facteur de Boltzmann,  $\exp(-E/(k_B T))$ , où  $E = 2h\nu(k + l + m)$  est l'énergie pour un

---

1.  $\vec{E}$  est le champ électrique.

triple  $\{k, l, m\}$  le nombres entiers, la densité d'énergie devient

$$u(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp(h\nu/k_B T) - 1}. \quad (\text{I.1})$$

Ici  $h$  est la constante de Planck ( $h = 6.62607 \cdot 10^{-34}$  Js),  $c$  est la vitesse de la lumière ( $c = 2.99792 \cdot 10^8$  m/s) et  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $k_B = 1.38065 \cdot 10^{-23}$  J/K). Dans la limite  $\nu \rightarrow 0$  on retrouve la loi de Rayleigh

$$u(\nu, T) \approx \frac{2\nu^2}{c^2} k_B T \quad (\text{I.2})$$

qui a été également proposée en 1900. On voit bien que la limite  $\nu \rightarrow 0$  correspond à la limite classique  $h\nu \ll k_B T$  où les "effets quantiques" peuvent être négligés. Dans la limite opposée,  $\nu \rightarrow \infty$ , la loi de Planck redonne la loi de Wien,

$$u(\nu, T) \approx \frac{2h\nu^3}{c^2} \exp(-h\nu/k_B T) \quad (\text{I.3})$$

qui garantit la convergence de l'intégrale  $U(T) = \int_0^\infty d\nu u(\nu, T)$  de l'énergie totale. Utilisant  $w(\nu, T) = cu(\nu, T)/4$  on trouve pour l'énergie totale du rayonnement d'un corps noir émise par  $m^2$  et seconde (loi de Stefan-Boltzmann),

$$W(T) = aT^4,$$

où  $a = 5.6704 \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$ .

## 2. Effet photo-électrique

Un autre phénomène qui montre la réalité des photons comme particules de lumière portant une énergie  $h\nu$  est l'effet photoélectrique où l'on considère l'énergie d'électrons qui sont éjectés d'une surface métallique par illumination avec une lumière de fréquence  $\nu$ . Ce fut Albert Einstein qui proposa en 1905 de relier l'énergie des électrons éjectés avec la fréquence de la lumière utilisée par la formule

$$E_f = h\nu - E_A, \quad (\text{I.4})$$

où  $E_f$  est l'énergie de l'électron éjectés,  $h$  la constante de Planck et  $E_A$  l'énergie nécessaire pour extraire l'électron du métal.

## 3. Spectroscopie atomique

Les spectres d'absorption de l'atome d'hydrogène de la lumière visible montrent des bandes d'absorption ("raies") caractéristiques dont les longueurs d'ondes sont données par

$$\lambda_{mn} = \frac{1}{R_H} \frac{1}{1/m^2 - 1/n^2} \quad (\text{I.5})$$

où  $R_H$  est la constante de Rydberg ( $R_H = 109677.576 \text{ cm}^{-1}$ ). On distingue ici la série de Lyman ( $m = 1$ ), la série de Balmer ( $m = 2$ ), la série de Paschen

( $m = 3$ ), et encore d'autres séries. En utilisant la relation  $E = h\nu = \hbar\omega = hc/\lambda$  pour l'énergie de la lumière ("photon") absorbée, la relation (I.5) peut s'écrire sous la forme alternative

$$\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar, \quad (\text{I.6})$$

où  $E_n = R_{HC}/n^2$  sont interprétés comme niveaux d'énergie discrets du seul électron dans l'hydrogène qui absorbe la lumière en certains quanta. Ici  $\hbar = h/(2\pi)$ .

Dans un modèle classique, où l'électron circule autour du noyau d'hydrogène comme une planète autour du soleil, l'énergie de l'électron pourrait prendre n'importe quelle valeur, en contradiction avec l'observation. De plus, l'atome ne serait pas stable, car un électron sur une trajectoire elliptique est une charge accélérée en permanence et donc un émetteur de rayonnement électromagnétique. A cause de cette perte d'énergie l'électron tomberait rapidement dans le noyau. Ce fut Werner Heisenberg qui proposa un changement radical de la description de la physique au niveau atomique, en remplaçant la fonction de Hamilton de la mécanique classique, ainsi que les coordonnées et les quantités du mouvement, par des matrices dont les valeurs propres sont les observables et non ces objets eux-mêmes [3]. Ces matrices doivent satisfaire certaines règles algébriques qui sont inspirées par l'algèbre des crochets de Poisson des variables dynamiques correspondantes en mécanique classique (*Matrizenmechanik*).

Une autre explication théorique pour les observations provenant de la spectroscopie atomique a été proposée par Erwin Schrödinger. Dans son approche l'électron dans un atome d'hydrogène est représentée par une fonction d'onde, " $\psi(\vec{r}, t)$ ", qui n'est observable elle-même et qui satisfait une équation d'onde – l'équation de Schrödinger. En général  $\psi(\mathbf{r}, t)$  est complexe et  $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r$  donne la probabilité de trouver l'électron à un instant  $t$  dans un élément de volume  $d^3r$  autour de la position  $\mathbf{r}$ . Les différents niveaux d'énergie sont définies par les états stationnaires de l'équation de Schrödinger, d'une manière similaire aux énergies du champ électromagnétique dans un cube aux parois réfléchissantes (corps noir). L'idée d'associer une onde à toute particule, comme l'électron, et d'étendre ainsi le dualisme corpuscule-onde de la lumière aux constituants de la matière, a été déjà introduite par Louis de Broglie et c'était Schrödinger qui a formulé l'équation d'onde associée. L'équivalence des théories de Heisenberg et de Schrödinger a été démontrée par John von Neumann [4] et P.A.M. Dirac [5].

#### 4. Expérience de Stern et Gerlach

En 1922 Otto Stern et Walther Gerlach conçurent une expérience avec laquelle ils ont pu montrer que le spin d'une particule – son moment cinétique intrinsèque – ne prend que des valeurs discrètes par rapport à une direction quelconque qui est définie par un champ magnétique donné.

Dans l'expérience de 1922 Stern et Gerlach utilisèrent des atomes d'argent, possédant un spin total  $1/2$  en unité de  $\hbar$ . En envoyant ces particules sur une trajectoire linéaire à travers un champ magnétique inhomogène et perpendiculaire à la trajectoire (voir Fig. I.1), Stern et Gerlach observèrent une bifurcation du faisceau en deux composantes, correspondant aux énergies d'interaction  $-\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \mp \gamma \hbar B / 2$ , où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique des atomes d'argent, i.e.  $\vec{\mu} = \gamma \vec{s}$ , où  $\vec{s}$  est leur spin. Ici le signe “-” correspond à l'orientation parallèle du spin par rapport au champ  $\vec{B}$  et le signe “+” à l'orientation anti-parallèle. Dans le cas d'un spin  $1/2$  ce sont bien les seules orientations possibles. Le nombre d'orientations d'un spin classique par rapport à une direction donnée n'étant pas limité, Stern et Gerlach auraient du observer un continuum de déviations du faisceau initial pour le cas de spins classiques. Leur expérience montre donc bien que le spin est une variable quantique.

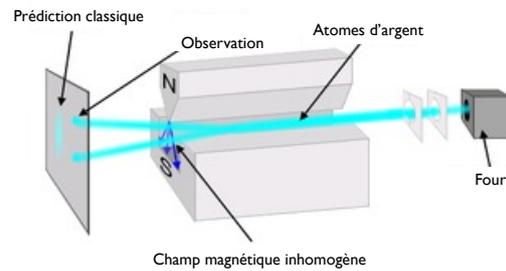


FIGURE I.1. Expérience de Stern et Gerlach.

## 5. Interférence de photons

Un dernier exemple concernant les limites de la physique classique est une modification de l'expérience de Young (1802) d'interférence de lumière monochromatique passant par une fente double. L'expérience originale (voir Fig. I.2) met en évidence la nature ondulatoire de la lumière. Aujourd'hui on peut répéter cette expérience en utilisant des compteurs de photons pour l'affichage du cliché d'interférence. Dans un tel montage on peut également réduire le flux de photons d'une manière drastique, en sorte que deux photons ne puissent pas passer les fentes en même temps. Étonnemment on observe toujours un cliché d'interférence si on compte assez longtemps. La même expérience peut être faite avec d'autres particules – comme des électrons – et elle illustre une autre fois la dualité corpuscule-onde. On voit aussi le problème de se faire une image claire

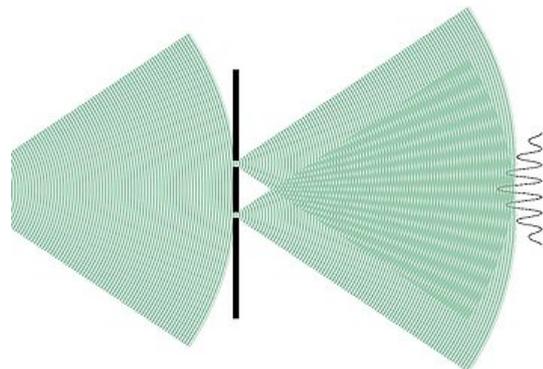


FIGURE I.2. La fente double de Young.

du fait qu'un objet puisse se comporter en même temps comme une particule et comme une onde.



## Chapitre 2

### Le spin – exemple pour un système quantique

Un des systèmes les plus simples qui montrent des effets quantiques est une particule dont le seul degré de liberté considéré est son moment cinétique interne – son “spin”. L’expérience de Stern et Gerlach de 1922, qui a été effectuée avant la formulation complète de la mécanique quantique, a montré qu’un spin d’amplitude  $\hbar/2$  ne prend que deux orientations par rapport à un champ magnétique donné – parallèle ou antiparallèle. Son énergie dans un champ magnétique est donc “quantisée”.

#### 1. Matrices de Pauli

Les trois composantes  $\{s_x, s_y, s_z\}$  d’un spin d’amplitude  $\hbar/2$  (“spin 1/2”) par rapport à une base euclidienne  $\{\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z\}$  sont représentées par des matrices

$$\mathbf{s}_x = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}_x, \quad \mathbf{s}_y = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}_y, \quad \mathbf{s}_z = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}_z, \quad (\text{II.1})$$

où  $\boldsymbol{\sigma}_i$  ( $i = x, y, z$ ) sont les *matrices de Pauli*<sup>1</sup>

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{II.2})$$

Elles vérifient une algèbre spécifique dont la signification deviendra plus claire plus tard. On a

$$\boldsymbol{\sigma}_i^2 = \mathbf{1}, \quad i = x, y, z, \quad (\text{II.3})$$

et pour les produit croisés

$$\boldsymbol{\sigma}_x \boldsymbol{\sigma}_y = -\boldsymbol{\sigma}_y \boldsymbol{\sigma}_x = i\boldsymbol{\sigma}_z \quad (\text{cycl.}) \quad (\text{II.4})$$

où “cycl.” indique les permutations cycliques de  $x, y, z$ , qui sont  $\{x, y, z\}$ ,  $\{z, x, y\}$ ,  $\{y, z, x\}$ . Le symbole  $\mathbf{1}$  dénote la matrice d’unité.

Les composantes  $s_i$  du spin vérifient l’algèbre d’un moment cinétique en mécanique quantique,

$$[s_x, s_y] = i\hbar s_z, \quad (\text{cycl.}) \quad (\text{II.5})$$

et on trouve que

$$\mathbf{s}_x^2 + \mathbf{s}_y^2 + \mathbf{s}_z^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \mathbf{1} \quad (\text{II.6})$$

---

1. Wolfgang Pauli (1900-1958), physicien allemand, était un des fondateurs de la mécanique quantique.

## 2. Hamiltonien et spineurs

Pour un spin classique, l'énergie dans un champ magnétique est donnée par l'expression bien connue,

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}, \quad (\text{II.7})$$

où  $\vec{B}$  est le champ magnétique et  $\vec{\mu}$  le moment magnétique. Le dernier est proportionnel au spin de la particule considérée,  $\vec{\mu} = \gamma \vec{s}$ , où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique. On imagine que le spin provoque un courant circulaire et ainsi une excitation magnétique. Si  $\vec{n}$  est le vecteur d'unité en direction de  $\vec{B}$  et  $\{n_x, n_y, n_z\}$  sont ses composantes ( $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1$ ), la matrice correspondant à l'hamiltonien prend alors la forme

$$\mathbf{H} = -\frac{\gamma \hbar}{2} \sum_{k=1}^3 \sigma_k B_k \quad (\text{II.8})$$

où  $\sigma_1 = \sigma_x, \sigma_2 = \sigma_y, \sigma_3 = \sigma_z$ . Avec la représentation concrète (II.2) des matrices de Pauli on obtient

$$\mathbf{H} = -\frac{\gamma B \hbar}{2} \begin{pmatrix} n_z & n_x - in_y \\ n_x + in_y & -n_z \end{pmatrix}. \quad (\text{II.9})$$

Le lien entre la représentation matricielle d'une variable physique et les valeurs mesurables de cette observable est établie par les *valeurs propres* de la matrice correspondante, qui sont des scalaires. L'énergie, comme toute variable physique, est réelle, et par conséquent les valeurs propres de  $\mathbf{H}$  doivent être réelles. Ceci est garantie si  $\mathbf{H}$  est *hermitienne*,  $\mathbf{H}^\dagger = \mathbf{H}$ , et on vérifie que l'expression (II.9) vérifie cette condition. La dimension de  $\mathbf{H}$  indique qu'il y a deux valeurs propres qui correspondent aux deux énergies possibles. Considérons maintenant les valeurs propres et les vecteurs propres concrètes de  $\mathbf{H}$  qui sont définis par la relation

$$\mathbf{H} \cdot \chi = \lambda \chi. \quad (\text{II.10})$$

Utilisant la normalisation de  $\vec{n}$  on obtient pour les valeurs propres

$$\lambda_{\pm} = \mp \frac{\gamma B \hbar}{2} \quad (\text{II.11})$$

ce qui correspond aux deux orientations possibles du spin par rapport au champ magnétique – parallèle ou anti-parallèle. On remarque que  $\lambda_{\pm}$  ne dépendent pas de l'orientation de  $\vec{B}$  – les projections possibles de  $\vec{s}$  sur  $\vec{B}$  sont toujours  $\pm \hbar/2$ , quelque soit l'orientation de  $\vec{B}$ .

On doit encore trouver une interprétation des vecteurs propres de  $\mathbf{H}$  – les "spineurs". Comme leurs composantes sont en général complexes, elles

ne peuvent pas représenter des observables physiques. Considérons pour le moment un champ magnétique en direction de  $\vec{e}_z$ , tel que

$$\mathbf{H} = -\frac{\gamma B \hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{II.12})$$

Ici la solution du problème (II.10) mène à

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{II.13})$$

L'état représenté par  $\chi_+$  correspond à un spin polarisé en direction de  $\vec{e}_z$  et  $\chi_-$  à un spin polarisé en direction de  $-\vec{e}_z$ . Un spineur général peut être écrit comme *superposition* de  $\chi_+$  et  $\chi_-$

$$\chi = \alpha_+ \chi_+ + \alpha_- \chi_- = \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix}, \quad (\text{II.14})$$

où  $\alpha_+$  et  $\alpha_-$  vérifient la condition de normalisation

$$|\alpha_+|^2 + |\alpha_-|^2 = 1. \quad (\text{II.15})$$

Ici  $p_+ \equiv |\alpha_+|^2$  et  $p_- \equiv |\alpha_-|^2$  sont interprétées comme *probabilités* de trouver, respectivement, une polarisation parallèle et antiparallèle au champ magnétique.

### 3. Valeurs moyennes

Comme les spineurs sont normalisés, il suit de la forme générale (II.10) du problème des valeurs propres que

$$\lambda_{\pm} = \chi_{\pm}^{\dagger} \mathbf{H} \chi_{\pm}. \quad (\text{II.16})$$

Calculons maintenant une telle form quadratique pour spineur général de la forme (II.14). Avec  $\chi_+^{\dagger} \chi_+ = \chi_-^{\dagger} \chi_- = 1$  et  $\chi_+^{\dagger} \chi_- = \chi_-^{\dagger} \chi_+ = 0$  on trouve

$$\begin{aligned} \chi^{\dagger} \mathbf{H} \chi &= (\alpha_+ \chi_+ + \alpha_- \chi_-)^{\dagger} \mathbf{H} (\alpha_+ \chi_+ + \alpha_- \chi_-) \\ &= |\alpha_+|^2 \lambda_+ \chi_+^{\dagger} \chi_+ + \alpha_+^* \alpha_- \lambda_- \chi_+^{\dagger} \chi_- + \alpha_-^* \alpha_+ \lambda_+ \chi_-^{\dagger} \chi_+ + |\alpha_-|^2 \lambda_- \chi_-^{\dagger} \chi_- \\ &= |\alpha_+|^2 \lambda_+ + |\alpha_-|^2 \lambda_-. \end{aligned}$$

Comme  $p_+ = |\alpha_+|^2$  et  $p_- = |\alpha_-|^2$  sont les probabilités pour les états de polarisation parallèle et anti-parallèle de  $\vec{e}_z$ , on voit que

$$\boxed{\langle H \rangle = \chi^{\dagger} \mathbf{H} \chi} \quad (\text{II.17})$$

est la *valeur moyenne* de l'énergie pour un état représenté par le spineur  $\chi$ . D'autres valeurs moyennes sont calculées de la même façon. Pour une observable  $A$  quelconque, qui est représentée par une matrice hermitienne  $\mathbf{A}$ , on écrit

$$\boxed{\langle A \rangle = \chi^{\dagger} \mathbf{A} \chi} \quad (\text{II.18})$$

Un exemple est  $\mathbf{A} = \mathbf{s}_{x,y,z}$ , si l'on s'intéresse aux valeurs moyennes du spin en direction de l'axe  $x, y, z$ , respectivement.

#### 4. Rotation de spineurs et de vecteurs

On cherche maintenant à trouver les états de polarisation  $\tilde{\chi}_{\pm}$  dans le cas où le champ magnétique  $\vec{B}$  ne pointe pas en direction de  $\vec{e}_z$ . Afin de construire la matrice unitaire correspondante qui va transformer les spineurs  $\chi_{\pm}$  en fonction de la direction de  $\vec{B}$  on note d'abord que les nouveaux spineurs doivent préserver la condition de normalisation,  $\tilde{\chi}_{\pm}^{\dagger} \tilde{\chi}_{\pm} = 1$ . Cette condition peut être remplie en posant

$$\tilde{\chi}_{\pm} = \mathbf{U} \chi_{\pm}, \quad (\text{II.19})$$

où  $\mathbf{U}$  est une *matrice unitaire*, i.e.

$$\mathbf{U}^{\dagger} \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^{\dagger} = \mathbf{1}. \quad (\text{II.20})$$

La forme la plus générale pour une telle matrice est

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} a & -b^* \\ b & a^* \end{pmatrix}. \quad (\text{II.21})$$

Les paramètres  $a = a_1 + ia_2$ , et  $b = b_1 + ib_2$  ( $a_i, b_i \in \mathbb{R}, i = 1, 2$ ), sont normalisés tel que  $|a|^2 + |b|^2 = 1 = \det(\mathbf{U})$ . Toute matrice unitaire peut être exprimée par une combinaison linéaire des matrices de Pauli et de la matrice d'unité correspondante,

$$\mathbf{U}(a, b) = a_1 \mathbf{1} + ib_2 \sigma_x - ib_1 \sigma_y + ia_2 \sigma_z. \quad (\text{II.22})$$

Posons maintenant  $a_1 = \cos \phi/2$ ,  $a_2 = (\sin \phi/2)n_z$ ,  $b_1 = -(\sin \phi/2)n_y$ ,  $b_2 = (\sin \phi/2)n_x$ , où  $\phi \in \mathbb{R}$  et  $n_x, n_y, n_z$  sont les composantes réelles d'un vecteur d'unité un trois dimensions qui vérifient  $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1$ . De cette manière la forme générale d'une matrice unitaire prend la forme,

$$\mathbf{U}(\mathbf{n}, \phi) = \cos(\phi/2) \mathbf{1} + i \sin(\phi/2) \sum_{k=1}^3 n_k \sigma_k \quad (\text{II.23})$$

et on montre que (voir Annexe 2.1)

$$\mathbf{U}(\mathbf{n}, \phi) = \exp \left( i(\phi/2) \sum_{k=1}^3 n_k \sigma_k \right) \quad (\text{II.24})$$

Soit maintenant

$$\boldsymbol{\alpha} = \sum_{k=1}^3 a_k \sigma_k, \quad (\text{II.25})$$

où  $a_1, a_2, a_3$  sont les coordonnées d'un vecteur  $\vec{a}$  quelconque par rapport à la base  $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ . On rappelle que les indices 1, 2, 3 correspondent aux axes  $x, y, z$ , respectivement. Si  $\alpha$  subit une transformation de similitude de la forme

$$\tilde{\alpha} = \mathbf{U}^\dagger(\mathbf{n}, \phi) \alpha \mathbf{U}(\mathbf{n}, \phi) = \sum_{k=1}^3 \tilde{a}_k \sigma_k \quad (\text{II.26})$$

les nouvelles coordonnées,  $\tilde{a}_k = (\tilde{a}_1, \tilde{a}_2, \tilde{a}_3)^T$ , sont données par

$$\tilde{\mathbf{a}} = \mathbf{D}(\mathbf{n}, \phi) \mathbf{a} \quad (\text{II.27})$$

où  $\mathbf{D}(\mathbf{n}, \phi)$  est une matrice orthogonale,  $\mathbf{D}^T \mathbf{D} = \mathbf{D} \mathbf{D}^T = \mathbf{1}$ , qui exprime une rotation par  $\phi$  autour de l'axe  $\vec{n}$  dans l'espace tri-dimensionnel (voir Annexe 2.3),

$$\mathbf{D}(\mathbf{n}, \phi) = \mathbf{P}_\parallel + \cos \phi \mathbf{P}_\perp + \sin \phi \mathbf{N} \quad (\text{II.28})$$

Ici  $\mathbf{P}_\parallel = \mathbf{n} \mathbf{n}^T$  est le projecteur sur l'axe  $\vec{n}$ ,  $\mathbf{P}_\perp = \mathbf{1} - \mathbf{P}_\parallel$  le projecteur sur le plan perpendiculaire à  $\vec{n}$ , et  $\rho$  est la matrice antisymétrique

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} 0 & -n_z & n_y \\ n_z & 0 & -n_x \\ -n_y & n_x & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{II.29})$$

La relation (II.27) s'écrit alors

$$\tilde{\mathbf{a}} = \mathbf{a} \cos \phi + (1 - \cos \phi)(\mathbf{n}^T \mathbf{a}) \mathbf{n} + \sin \phi \mathbf{n} \wedge \mathbf{a}. \quad (\text{II.30})$$

### 5. Forme générale des spineurs

Considérons maintenant le problème de valeurs propres (II.10). Supposons que  $\chi$  est un vecteur propre de  $\mathbf{H}$  et que  $\lambda$  est la valeur propre associée. On aura alors aussi

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger \chi = \lambda \mathbf{U}^\dagger \chi,$$

car  $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{1}$ . Ceci montre que  $\tilde{\chi} = \mathbf{U}^\dagger \chi$  est un vecteur propre de la matrice  $\tilde{\mathbf{H}} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{U}$  et que  $\tilde{\lambda} \equiv \lambda$  est la valeur propre correspondante. Ici  $\tilde{\mathbf{H}}$  a la forme

$$\tilde{\mathbf{H}} = -\frac{\gamma \hbar}{2} \sum_{k=1}^3 \sigma_k \tilde{B}_k$$

où les coordonnées du champ magnétique sont données par

$$\tilde{\mathbf{B}} = \mathbf{D}(\mathbf{n}, \phi) \mathbf{B}.$$

Comme  $\mathbf{U}^\dagger(\mathbf{n}, \phi) = \mathbf{U}(\mathbf{n}, -\phi)$ , on a donc les correspondances

$$\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{D}(\mathbf{n}, \phi) \mathbf{B}, \quad (\text{II.31})$$

$$\chi \rightarrow \mathbf{U}(\mathbf{n}, -\phi) \chi \quad (\text{II.32})$$

Utilisons cette correspondance afin de calculer les spineurs pour la polarisation parallèle et anti-parallèle à un champ magnétique en direction des vecteurs  $\vec{e}_x$  et  $\vec{e}_y$ , partant des vecteurs de polarisation  $\chi_{\pm} \equiv \chi_{\pm}^z$ . Comme  $\mathbf{H} \propto \sigma_k$  si  $\vec{B} \propto \vec{e}_k$  cette procédure doit donner les vecteurs propres de  $\sigma_x$  et de  $\sigma_y$ , respectivement. Si  $\tilde{\mathbf{B}} = B\mathbf{e}_x$  et  $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$  on a

$$\tilde{\mathbf{B}} = \mathbf{D}(\mathbf{e}_y, \pi/2)\mathbf{B}, \quad (\text{II.33})$$

$$\mathbf{D}(\mathbf{e}_y, \pi/2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.34})$$

La matrice de rotation associée dans l'espace des spineurs est

$$\mathbf{U}(\mathbf{e}_y, -\pi/2) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \quad (\text{II.35})$$

et par conséquent

$$\chi_+^x = \mathbf{U}(\mathbf{e}_y, -\pi/2)\chi_+^z = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \quad (\text{II.36})$$

$$\chi_-^x = \mathbf{U}(\mathbf{e}_y, -\pi/2)\chi_-^z = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.37})$$

Si l'on considère  $\tilde{\mathbf{B}} = B\mathbf{e}_y$ , gardant toujours  $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$ , on part de

$$\tilde{\mathbf{B}} = \mathbf{D}(\mathbf{e}_x, -\pi/2)\mathbf{B}, \quad (\text{II.38})$$

$$\mathbf{D}(\mathbf{e}_x, -\pi/2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.39})$$

La matrice de transformation des spineurs est ici

$$\mathbf{U}(\mathbf{e}_x, \pi/2) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \quad (\text{II.40})$$

et les spineurs  $\chi_{\pm}^y$  sont

$$\chi_+^y = \mathbf{U}(\mathbf{e}_x, \pi/2)\chi_+^z = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \quad (\text{II.41})$$

$$\chi_-^y = \mathbf{U}(\mathbf{e}_x, \pi/2)\chi_-^z = \begin{pmatrix} \frac{i}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.42})$$

On vérifie que  $\chi_{\pm}^x$  et  $\chi_{\pm}^y$  sont, respectivement, les vecteurs propres de  $\sigma_x$  et  $\sigma_y$ , qui sont définis à un facteur de phase près.

## 6. Bases

Les exemples de la section précédente montrent que le degré de polarisation affiché par un spineur dépend de la base par rapport à la quelle cette polarisation est mesurée. Pour les spineurs  $\chi_{\pm}^x$  on a selon (II.36) et (II.37)

$$\chi_+^x = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_+^z + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_-^z, \quad (\text{II.43})$$

$$\chi_-^x = -\frac{1}{\sqrt{2}}\chi_+^z + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_-^z, \quad (\text{II.44})$$

sachant que  $\chi_+^z = (1, 0)^T$  et  $\chi_-^z = (0, 1)^T$ . Les expressions (II.43) et (II.44) montrent que  $|\alpha_+|^2 = |\alpha_-|^2 = 1/2$  pour les spineurs  $\chi_+^x$  et  $\chi_-^x$ , et les états polarisés en direction de  $\pm\vec{e}_x$  apparaissent donc non-polarisés en direction de  $\pm\vec{e}_z$ . Les équations (II.43) et (II.44) définissent la relation entre deux bases de spineurs qui correspondent à des directions de polarisation différentes. Les expressions (II.43) et (II.44) peuvent être inverties afin d'exprimer  $\chi_{\pm}^z$  par  $\chi_{\pm}^x$ .

$$\chi_+^z = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_+^x - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_-^x, \quad (\text{II.45})$$

$$\chi_-^z = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_+^x + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_-^x. \quad (\text{II.46})$$

Ici les états représentés par  $\chi_{\pm}^z$  sont "non-polarisés", car on définit la polarisation de référence en direction de  $\pm\vec{e}_x$ .

## 7. Projecteurs

Le degré de polarisation par rapport à une direction donnée peut être décrit par un "analyseur" sous forme d'un projecteur. Si  $\mu$  est un spineur qui décrit un état de polarisation bien défini, on écrit

$$\mathbf{P}_{\mu} = \mu\mu^{\dagger}. \quad (\text{II.47})$$

La matrice  $\mathbf{P}_{\mu}$  est hermitienne, et elle vérifie les propriétés générales d'un projecteur,  $\mathbf{P}^{\dagger} = \mathbf{P}$  et  $\mathbf{P}^2 = \mathbf{P}$ . On voit facilement que les valeurs propres d'un projecteur sont 1 et 0. Comme  $\mathbf{P}\mathbf{u} = \lambda\mathbf{u}$ , il suit que  $\mathbf{P}^2\mathbf{u} = \lambda\mathbf{P}\mathbf{u}$ , ce qui est équivalent à  $\mathbf{P}\mathbf{u} = \lambda^2\mathbf{u}$ . Si  $\lambda$  est une valeur propre,  $\lambda^2$  l'est également. Comme  $\mathbf{P}$  est hermitienne, les valeurs propres sont réelles et  $\lambda$  ne peut prendre que les valeurs 0 et 1. Concernant  $\mathbf{P}_{\mu}$ , tout vecteur  $\mathbf{u} \propto \mu$  est vecteur propre correspondant à  $\lambda = 1$  et tout vecteur orthogonal à  $\mu$  est vecteur propre correspondant à  $\lambda = 0$ . Comme  $\mathbf{u}$  doit être normalisé, ces vecteurs sont définis à un facteur de phase près. Il convient de choisir  $\mathbf{u} = \mu$  comme vecteur propre correspondant

à  $\lambda = 1$ . Comme la matrice  $\mathbf{P}_\mu$  est hermitienne, elle représente une observable physique et les valeurs moyennes de cette observables sont calculées selon

$$\langle p_\mu \rangle = \boldsymbol{\chi}^\dagger \mathbf{P}_\mu \boldsymbol{\chi} = |\boldsymbol{\mu}^\dagger \boldsymbol{\chi}|^2. \quad (\text{II.48})$$

La valeur moyenne (II.48) est donc la probabilité de trouver la polarisation correspondant à  $\boldsymbol{\mu}$ .

Considérons comme exemples les projecteurs correspondant aux bases  $\{\boldsymbol{\chi}_+^z, \boldsymbol{\chi}_-^z\}$  et  $\{\boldsymbol{\chi}_+^x, \boldsymbol{\chi}_-^x\}$ . La forme pour  $\mathbf{P}_\pm^z$  est particulièrement simple

$$\mathbf{P}_+^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{P}_-^z = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{II.49})$$

Pour  $\mathbf{P}_\pm^x$  on trouve

$$\mathbf{P}_+^x = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{P}_-^x = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.50})$$

Dans les deux cas on a

$$\mathbf{P}_+ + \mathbf{P}_- = \mathbf{1} \quad (\text{II.51})$$

ainsi que

$$\mathbf{P}_+ \cdot \mathbf{P}_- = \mathbf{0}, \quad (\text{II.52})$$

ce qui reflète l'orthogonalité des états “+” et “-”.

## 8. Dynamique du spin

La description quantique de la dynamique du spin est donnée par l'équation de Schrödinger pour un spineur,

$$\boxed{i\hbar \partial_t \boldsymbol{\chi}(t) = \mathbf{H} \boldsymbol{\chi}(t)} \quad (\text{II.53})$$

dont la solution formelle (on suppose que  $\vec{B}$  ne dépend pas du temps) est donnée par

$$\boldsymbol{\chi}(t) = \exp\left(-\frac{it}{\hbar} \mathbf{H}\right) \boldsymbol{\chi}(0). \quad (\text{II.54})$$

Avec (II.8) et (II.24) on peut également écrire

$$\boldsymbol{\chi}(t) = \exp\left(i\frac{\gamma t}{2} \sum_{k=1}^3 B_k \boldsymbol{\sigma}_k\right) \boldsymbol{\chi}(0) = \mathbf{U}(\mathbf{n}, \omega_L t/2) \boldsymbol{\chi}(0), \quad (\text{II.55})$$

où

$$\boxed{\omega_L = \gamma B} \quad (\text{II.56})$$

est la *fréquence (pulsation) de Larmor* pour la précession du spin autour de l'axe  $\vec{n}$  qui est défini par le champ magnétique  $\vec{B} = B\vec{n}$ .

Regardons maintenant le spin comme observable. Les composantes du spin  $\vec{S} = s_x \vec{e}_x + s_y \vec{e}_y + s_z \vec{e}_z$  sont représentées par les matrices  $s_i = (\hbar/2)\sigma_i$  et la valeur moyenne des composantes du spin sont données par

$$\langle s_i(t) \rangle = \chi(0)^\dagger \mathbf{U}^\dagger(t) \left\{ \frac{\hbar}{2} \sigma_i \right\} \mathbf{U}(t) \chi(0), \quad i = x, y, z. \quad (\text{II.57})$$

Avec (II.26) et (II.27) il suit que

$$\boxed{\langle \mathbf{S}(t) \rangle = \mathbf{D}(\mathbf{n}, -\omega_L t) \langle \mathbf{S}(0) \rangle} \quad (\text{II.58})$$

notant la correspondance (voir eqs. (II.31) et (II.32))

$$\mathbf{U}(\mathbf{n}, \omega t) \longleftrightarrow \mathbf{D}(\mathbf{n}, -\omega t). \quad (\text{II.59})$$

Ceci correspond à l'image classique d'un moment cinétique qui effectue un mouvement de précession autour du champ magnétique, sauf que les composantes sont ici remplacées par leurs moyennes.

Si  $\chi(0)$  est un vecteur propre de l'Hamiltonien,  $\mathbf{H}\chi(0) = \lambda\chi(0)$ , où  $\lambda = \mp \hbar \gamma_L B/2$ , l'évolution de  $\chi(t)$  prend une forme particulièrement simple,

$$\chi(t) = \exp(i\gamma_L B t/2) \chi(0). \quad (\text{II.60})$$

Ceci vient du fait que  $f(\mathbf{A})\mathbf{u} = f(\lambda)\mathbf{u}$  pour une matrice  $\mathbf{A}$  quelconque, si  $\mathbf{A}\mathbf{u} = \lambda\mathbf{u}$ . On montre cette relation par la représentation de  $f(\mathbf{A})$  sous forme d'une série qui converge si toutes les valeurs propres de  $\mathbf{A}$  sont dans le domaine de convergence de  $f$ .

## 9. Une propriété étonnante des systèmes quantiques

En combinant les résultats des sections précédentes, on dérive une propriété contre-intuitive des systèmes quantiques. Supposons que nous préparons un "faisceau de spins" (voir expérience de Stern-Gerlach) dans un état de superposition de polarisation  $z+$  et  $z-$ , tel que

$$\chi(t) = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}, \quad (\text{II.61})$$

avec  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ . On fait passer le faisceau par un analyseur qui sépare les spins selon leur polarisation  $z$ . Chaque spin qui entre l'analyseur va sortir par la "porte  $z+$ " avec la probabilité

$$\chi^\dagger \cdot \mathbf{P}_{z+} \cdot \chi = |\alpha|^2 \quad (\text{II.62})$$

et par la "porte  $z-$ " avec la probabilité

$$\chi^\dagger \cdot \mathbf{P}_{z-} \cdot \chi = |\beta|^2. \quad (\text{II.63})$$

Si nous dirigeons les spins “ $z+$ ” vers un analyseur qui sépare les spins selon leur polarisation  $y$ , on va trouver les polarisations  $y+$  et  $y-$  avec les probabilités

$$\chi_{z+}^\dagger \cdot \mathbf{P}_{y+} \cdot \chi_{z+} = 1/2, \quad (\text{II.64})$$

$$\chi_{z+}^\dagger \cdot \mathbf{P}_{y-} \cdot \chi_{z+} = 1/2, \quad (\text{II.65})$$

respectivement. Maintenant on fait passer les spins avec la polarisation  $y+$  de nouveau par un analyseur  $z$  et on trouve que

$$\chi_{y+}^\dagger \cdot \mathbf{P}_{z+} \cdot \chi_{y+} = 1/2, \quad (\text{II.66})$$

$$\chi_{y+}^\dagger \cdot \mathbf{P}_{z-} \cdot \chi_{y+} = 1/2. \quad (\text{II.67})$$

Bien que la polarisation choisie après le premier analyseur était  $z+$ , on trouve maintenant les polarisations  $z+$  et  $z-$  avec la probabilité  $1/2$  chacune.

## Chapitre 3

### Mécanique ondulatoire

Dans le chapitre 2 nous avons étudié un système quantique à deux états – une particule possédant un moment cinétique intrinsèque d'amplitude  $\hbar/2$ . On traitera maintenant des systèmes quantiques dont l'état est caractérisé par la quantité de mouvement dont les composantes peuvent prendre un nombre infini de valeurs.

#### 1. Dualité particule – onde, Equation de Schrödinger

On commencera par une particule libre qui est décrite par une onde plane ayant une direction de propagation bien définie. L'idée d'associer une onde plane à une particule libre est motivée par les expériences de diffraction qu'on peut effectuer avec des particules comme des électrons qui se comportent de point de vue comme la lumière. Cet aspect est illustré par la fig. III.1 qui montre des clichés de diffraction de rayons X (gauche) et d'électrons (droite) qui ont été produits par une feuille mince d'aluminium. Le fait que le faisceau d'électrons produit un cliché similaire à celui obtenu par diffraction des ondes électromagnétiques de rayons X, montre bien que les particules (électrons) ont des propriétés d'onde. Dans sa thèse de 1924, Louis de Broglie suggérait d'associer à chaque particule une longueur d'onde  $\lambda$  en fonction de sa quantité de mouvement  $p$ ,

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (\text{III.1})$$

où  $h$  est la constante de Planck. Introduisant le vecteur d'onde  $\vec{k} = 2\pi/\lambda\vec{n}$ , où  $\vec{n}$  est la direction de propagation, on écrit

$$\mathbf{p} = \hbar\vec{k}. \quad (\text{III.2})$$

La deuxième association concerne celle entre l'énergie  $E$  de la particule et la fréquence  $\nu$  de l'onde plane associée,

$$\nu = \frac{E}{h}, \quad (\text{III.3})$$

L'équivalent au vecteur d'onde dans le domaine du temps est la pulsation,  $\omega = 2\pi\nu$ , et on écrit également

$$E = \hbar\omega. \quad (\text{III.4})$$

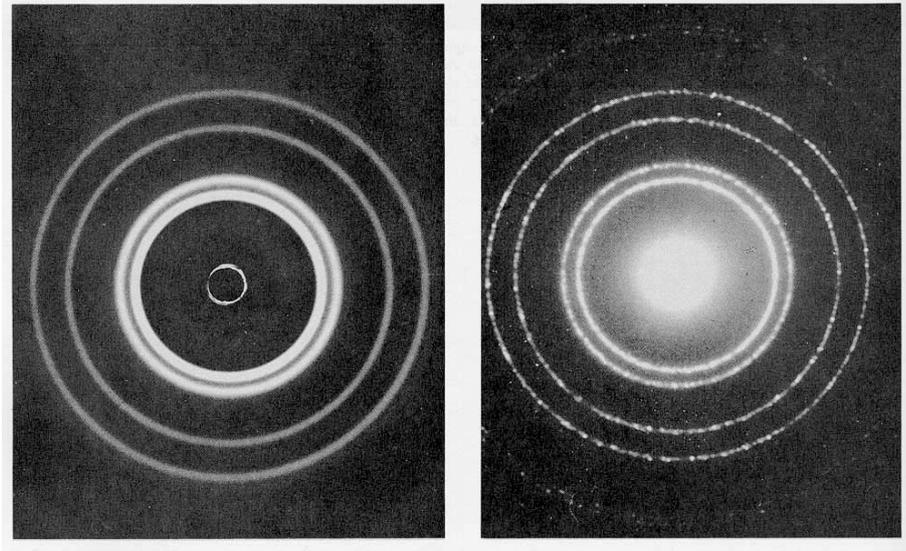


FIGURE III.1. Diffraction de rayons X par une feuille mince d'aluminium (à gauche) et diffraction d'électrons par la même feuille (à droite).

L'onde plane représentant une particule matérielle prend alors la forme

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}^T \mathbf{r} - Et)\right), \quad (\text{III.5})$$

où  $\mathbf{r}$  contient les composantes de  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{p}$  celles de  $\mathbf{p}$ . Le choix du facteur d'amplitude  $A$  sera discuté plus tard. On note d'abord que

$$-i\hbar \nabla \psi(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (\text{III.6})$$

où  $\nabla = (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)^T$ , et que

$$i\hbar \partial_t \psi(\mathbf{r}, t) = E \psi(\mathbf{r}, t). \quad (\text{III.7})$$

Ces relations montrent que  $\mathbf{p}$  et  $E$  sont, respectivement, les valeurs propres des opérateurs  $-i\hbar \nabla$  et  $i\hbar \partial_t$ , et que  $\psi$  est dans les deux cas le "vecteur propre" associé. Les éléments de ce vecteur sont indexés par trois "indices continus" – les composantes  $x, y, z$  du vecteur  $\vec{r}$ . De ce point de vue, l'opérateur  $-i\hbar \nabla$  doit être considéré comme l'équivalent d'une matrice.

Pour une particule libre non-relativiste la relation entre son énergie et sa quantité de mouvement est donnée par la relation bien connue  $E = \mathbf{p}^2/2m$ . Par conséquent, la fonction d'onde  $\psi$  vérifie une équation de la forme

$$i\hbar \partial_t \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t), \quad (\text{III.8})$$

où  $\Delta = \nabla^T \nabla = \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2$  est le Laplacien. Si la particule se trouve dans un potentiel, son énergie (constante) est

$$E = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (\text{III.9})$$

et il est naturel d'écrire l'équation d'onde pour une particule sous la forme

$$i\hbar \partial_t \psi(\mathbf{r}, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{III.10})$$

ce qui est la forme générale de l'équation de Schrödinger. Dans le cas d'une particule possédant seulement un spin  $\hbar/2$ , les carrés des deux composantes des spineurs  $\chi$  ont été interprétés comme probabilités de trouver une polarisation "spin up" ou "spin down" définie par la base dans laquelle le spineur est exprimé – voir Eqs. (II.14) et (II.15). Ici on définit d'une manière analogue  $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r$  comme probabilité de trouver la particule entre  $x$  et  $x + dx$ , et la bonne normalisation est donc

$$\int d^3r |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 1 \quad (\text{III.11})$$

On note ici que la fonction d'onde d'une particule libre, qui est donnée par une onde plane de la forme (III.5), ne peut pas être normalisée. Un potentiel est nécessaire pour confiner la particule, menant ainsi à une fonction d'onde vérifiant la condition de normalisation (III.11). Des exemples simples seront discutés dans les sections 2 et 3 de ce chapitre. Parfois la normalisation d'ondes planes représentant une particule libre est forcée en posant  $\psi(\mathbf{r}, t) \equiv 0$  en dehors d'un volume  $V \rightarrow \infty$ , posant  $A = 1/\sqrt{V}$  dans la formule (III.5).

Pour un potentiel qui ne dépend pas du temps, l'équation de Schrödinger peut être résolue par séparation de variables :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = u(\mathbf{r})v(t), \quad \text{où} \quad v(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}.$$

Insertion dans l'équation de Schrödinger (III.10) mène à l'équation de Schrödinger stationnaire (ESS) pour  $u(\mathbf{r})$ ,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right\} u(\mathbf{r}) = E u(\mathbf{r}) \quad (\text{III.12})$$

La probabilité de présence pour la solution  $\psi(\mathbf{r}, t)$  correspondante est stationnaire,

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = |u(\mathbf{r})|^2 d^3r,$$

car la dépendance de  $\psi(\mathbf{r}, t)$  du temps est donnée par un facteur de phase, de la forme  $\exp(-iEt/\hbar)$ . L'équation de Schrödinger stationnaire (III.12) montre que  $u(\mathbf{x})$  est une fonction propre de l'opérateur différentiel  $\mathcal{H} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right\}$

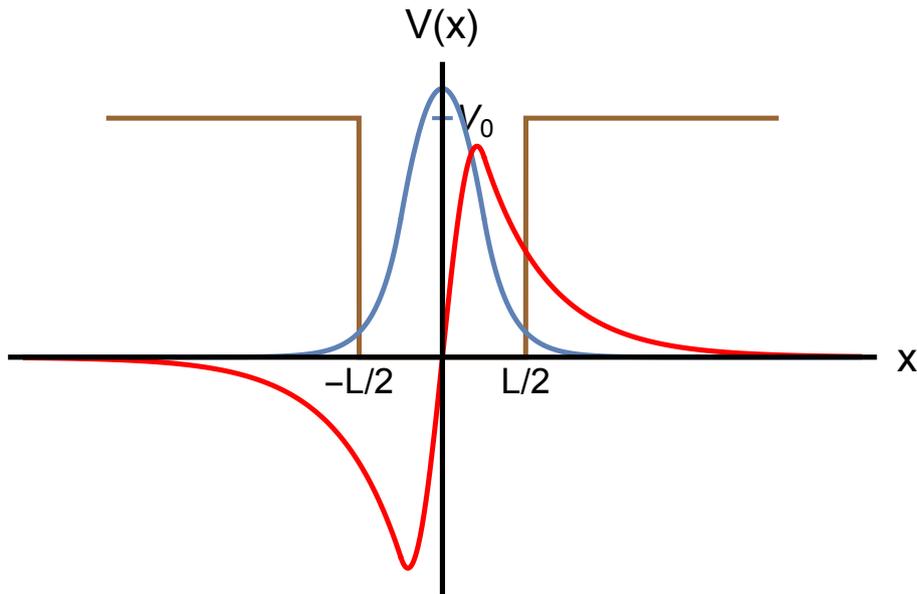


FIGURE III.2. Un puits de potentiel (ligne marron) et deux solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire. La courbe bleue représente la solution correspondantes à l'énergie fondamentale,  $E_0$ , et la ligne rouge celle qui correspond au premier niveau excité,  $E_1$ . Plus d'informations sont données dans le texte.

et des solutions existent typiquement uniquement pour des valeurs propres  $E = E_n$  discrets. Cet aspect sera discuté par la suite.

## 2. Particule dans un puits de potentiel

On discute maintenant la solution de l'équation de Schrödinger pour un cas très simple – une particule dans un “puits de potentiel” en une dimension (voir figure III.2). L'idée est de montrer que des solutions n'existent que pour certaines énergies “quantisées”. Un puits quantique est un modèle très simple pour un électron confiné, par exemple dans un atome ou dans un semi-conducteur et le potentiel a la forme

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } |x| < L/2 \\ V_0 & \text{sinon} \end{cases}$$

avec  $0 < V_0 < \infty$ . Dans ce cas l'équation de Schrödinger stationnaire est

$$u''(x) + k^2 u(x) = 0, \quad \text{pour } |x| \leq L/2, \quad (\text{III.13})$$

$$u''(x) - \kappa^2 u(x) = 0, \quad \text{pour } |x| > L/2, \quad (\text{III.14})$$

où nous définissons

$$k = \sqrt{2mE}/\hbar, \quad (\text{III.15})$$

$$\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar. \quad (\text{III.16})$$

Des solutions normalisables existent uniquement pour

$$E < V_0, \quad (\text{III.17})$$

car uniquement dans ce cas on peut construire des solutions à l'extérieur du puits qui décroissent exponentiellement,

$$u(x) = \begin{cases} A e^{\kappa x} & \text{pour } x < -L/2 \\ C_1 \cos(kx) + C_2 \sin(kx) & \text{pour } |x| \leq L/2, \\ B e^{-\kappa x} & \text{pour } x > L/2 \end{cases}, \quad (\text{III.18})$$

tel que  $\int_{-\infty}^{+\infty} dx |u(x)|^2 < \infty$ . On note que la condition (III.17) décrit en mécanique classique une particule enfermée dans le puits, car son énergie ne permet pas qu'elle aille au delà des points  $x$  où  $V(x) = E$ , notant que  $E = T + V$  et que l'énergie cinétique,  $T$ , vérifie  $T \geq 0$ . On démontrera maintenant que la fonction d'onde d'une particule quantique, et donc sa probabilité de présence, peut "déborder" dans les zones interdites pour une particule classique. En fixant les constantes dans la forme générale (III.18) de la solution pour  $u(x)$  par les conditions de raccordement à  $x = \pm L/2$ ,

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} u(\pm L/2 - \epsilon) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} u(\pm L/2 + \epsilon), \quad (\text{III.19})$$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} u'(\pm L/2 - \epsilon) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} u'(\pm L/2 + \epsilon), \quad (\text{III.20})$$

on obtient un système d'équations linéaires homogènes de la forme

$$\underbrace{\begin{pmatrix} -e^{-\frac{1}{2}L\kappa} & 0 & \cos\left(\frac{kL}{2}\right) & -\sin\left(\frac{kL}{2}\right) \\ \kappa\left(-e^{-\frac{1}{2}L\kappa}\right) & 0 & k\sin\left(\frac{kL}{2}\right) & k\cos\left(\frac{kL}{2}\right) \\ 0 & -e^{-\frac{1}{2}L\kappa} & \cos\left(\frac{kL}{2}\right) & \sin\left(\frac{kL}{2}\right) \\ 0 & \kappa e^{-\frac{1}{2}L\kappa} & -k\sin\left(\frac{kL}{2}\right) & k\cos\left(\frac{kL}{2}\right) \end{pmatrix}}_{\mathbf{M}(k)} \cdot \begin{pmatrix} A \\ B \\ C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{III.21})$$

dont la condition pour une solution non-triviale est

$$\boxed{\det(\mathbf{M}(k)) = 0} \quad (\text{III.22})$$

Les équations (III.21) ne peuvent être vérifiées que pour certaines valeurs  $k = k_n$  et ceci qui veut donc dire que l'énergie d'une particule dans un puits de potentiel est quantisée,

$$E = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} \equiv E_n. \quad (\text{III.23})$$

On remarque ici que l'énergie totale,  $E$ , est constante pour  $-\infty < x < \infty$  elle est donnée par l'énergie cinétique à l'intérieur du puits, où  $V \equiv 0$ . La solution des équations (III.21) n'est évidemment pas unique. Si  $\{A, B, C_1, C_2\}$  est une solution,  $\{\lambda A, \lambda B, \lambda C_1, \lambda C_2\}$  est aussi une solution pour tout  $\lambda \in \mathbb{R}$ . Une solution unique est obtenue en demandant que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx |u(x)|^2 = 1. \quad (\text{III.24})$$

La figure III.2 donne une illustration numérique pour un puits de potentiel  $V_0 = 1$ ,  $L = 1$ , spécifiant  $\kappa = \sqrt{k_0^2 - k^2}$ , avec  $k_0 = \sqrt{2mV_0}/\hbar = 4$ . Dans ce cas il y a deux solutions possibles pour  $k$ , qui sont  $k_0 = 2.05973$ , correspondant à l'état fondamental, et  $k_1 = 3.79099$ , correspondant au premier état excité. Les fonctions d'onde stationnaires correspondantes normalisées,  $u_0(x)$  et  $u_1(x)$ , sont tracées en bleu et rouge, respectivement, et on remarque que  $u_0(x)$  est une fonction paire et  $u_1(x)$  une fonction impaire. On voit bien que les deux fonctions d'onde sont non-nulles dans la zone  $|x| > L/2$  qui serait inaccessible pour une particule classique. On appelle ce effet "effet tunnel".

### 3. Particule enfermée

On considère maintenant un puits de la forme

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } -L/2 < x < L/2, \\ +\infty & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{III.25})$$

Partant de l'exemple pour une valeur  $V_0$  finie, il suit ici que  $\lim_{V_0 \rightarrow \infty} \kappa = \infty$  et l'effet tunnel disparaît, car  $\exp(-\kappa|x|) \rightarrow 0$  et les fonctions d'ondes disparaissent donc pour  $|x| > L/2$ ,

$$u(x) = \begin{cases} C_1 \cos(kx) + C_2 \sin(kx) & \text{if } |x| \leq L/2, \\ 0 & \text{if } |x| > L/2. \end{cases} \quad (\text{III.26})$$

Cela revient à poser  $A = B = 0$  dans le système d'équations (III.21), qui devient

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \cos\left(\frac{kL}{2}\right) & -\sin\left(\frac{kL}{2}\right) \\ \cos\left(\frac{kL}{2}\right) & \sin\left(\frac{kL}{2}\right) \end{pmatrix}}_{\mathbf{M}(k)} \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{III.27})$$

On a toujours un système d'équations linéaires homogène pour les coefficients à déterminer et la condition (III.22) mène ici à

$$\det(\mathbf{M}(k)) = \sin(kL) = 0, \quad (\text{III.28})$$

ou bien à

$$k = n \frac{\pi}{L}, \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (\text{III.29})$$

Pour que les conditions  $\cos(\pm kL/2) = 0$  et  $\sin(\pm kL/2) = 0$  soient remplies il faut  $n$  soit impaire pour  $\cos(kx)$  et paire pour  $\sin(kx)$ . Il y a donc deux familles de solutions – des solutions paires et impaires,

$$u_n(x) = \begin{cases} C \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) & \text{si } n \text{ est impaire,} \\ C \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) & \text{si } n \text{ est paire,} \end{cases} \quad (\text{III.30})$$

Les énergies possibles sont ici

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \quad (\text{III.31})$$

Avec le choix  $C = \sqrt{2/L}$  les solutions  $u_n(x)$  vérifient les conditions d'orthonormalité<sup>1</sup>

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx u_m^*(x) u_n(x) = \delta_{mn}, \quad (\text{III.32})$$

et donc en particulier la condition de normalisation  $\int_{-\infty}^{+\infty} dx |u_n(x)|^2 = 1$ . Utilisant l'orthonormalité des fonctions  $u_n(x)$  la forme générale de la fonction d'onde  $\psi(x, t)$  peut être exprimée par

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n u_n(x) \exp(-iE_n t/\hbar) \quad (\text{III.33})$$

où les coefficients  $c_n$  sont données par

$$c_n = \int_{-\infty}^{+\infty} dx u_n^*(x) \psi(x, 0). \quad (\text{III.34})$$

La condition de normalisation (III.11) de  $\psi(x, t)$  est reflété par

$$\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 = 1. \quad (\text{III.35})$$

La figure III.3 montre les énergies et les solutions stationnaires correspondantes,

---

1. Ici  $\delta_{mn}$  est le symbole de Kronecker,  $\delta_{mn} = 1$  si  $m = n$  et  $\delta_{mn} = 0$  si  $m \neq n$ .

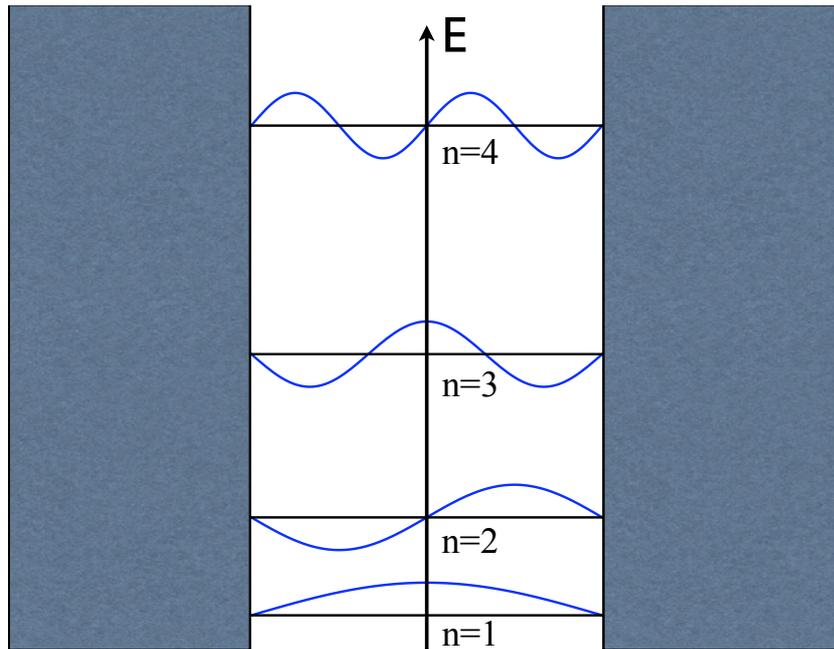


FIGURE III.3. Les niveaux d'énergie d'une particule confinée et les fonctions d'onde associées pour  $n = 1, \dots, 4$ .

#### 4. Paquets d'ondes

**4.1. Définition.** Au contraire au cas d'une particule confinée, la normalisation de l'onde plane (III.5), qui représente une particule libre, pose un problème mathématique, car  $\int_{-\infty}^{+\infty} d^3r |\psi(\mathbf{r})|^2 = +\infty$ . Regardons à la place d'une onde plane une *superposition* d'ondes planes (pour simplifier en une dimension),

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp f(p) \exp\left(i\left[px - E(p)t\right]/\hbar\right) \quad (\text{III.36})$$

où  $f(p) \in \mathbb{R}$  a la propriété

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp |f(p)|^2 = 1, \quad (\text{III.37})$$

et  $E(p) = p^2/(2m)$ . En introduisant la paire de transformées de Fourier

$$\tilde{\psi}(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-ipx/\hbar) \psi(x, t) \quad (\text{III.38})$$

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp(ipx/\hbar) \tilde{\psi}(p, t), \quad (\text{III.39})$$

on voit que la forme (III.36) pour  $\psi(x, t)$  correspond au choix

$$\tilde{\psi}(p, t) = f(p) \exp(-iE(p)t/\hbar). \quad (\text{III.40})$$

On note que  $f(p)$  est la transformée de Fourier de  $\psi(x, 0)$ , car  $\tilde{\psi}(p, 0) = f(p)$ .

La normalisation de  $\psi(x, t)$  peut être étudiée à l'aide du théorème de Parseval pour la transformée de Fourier qui prend ici la forme

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi(x, t)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dp |\tilde{\psi}(p, t)|^2. \quad (\text{III.41})$$

Avec le choix (III.40) pour  $\tilde{\psi}(k, t)$  on a

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp |\tilde{\psi}(p, t)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dp |f(p)|^2 = 1,$$

car  $f(p)$  est normalisée. On peut donc conclure que la fonction d'onde (III.36) et sa transformée de Fourier sont des fonctions normalisées par rapport à la norme  $L_2$ ,

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi(x, t)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dp |\tilde{\psi}(p, t)|^2 = 1} \quad (\text{III.42})$$

**4.2. Valeurs moyennes pour  $x$  et  $p$ .** La relation (III.42) montre d'abord que  $|\tilde{\psi}(p, t)|^2$  pourrait être considérée comme densité de probabilité pour la quantité de mouvement  $p$ , de la même façon que  $|\psi(x, t)|^2$  est considérée comme densité de probabilité pour la position  $x$ . Afin d'exploiter cette parfaite symétrie, on peut utiliser le théorème de corrélation de la transformée de Fourier. Avec les définitions (III.38) et (III.39) ce théorème peut être écrit sous les formes équivalentes

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx' \psi(x + x', t) \psi^*(x', t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp(ipx/\hbar) |\tilde{\psi}(p, t)|^2, \quad (\text{III.43})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp' \tilde{\psi}(p + p', t) \tilde{\psi}^*(p', t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-ipx/\hbar) |\psi(x, t)|^2. \quad (\text{III.44})$$

On reconnaît que le théorème de Parseval (III.41) est obtenu à partir de (III.43) ou (III.44), en posant, respectivement,  $x = 0$  ou  $p = 0$ .

Les relations (III.43) et (III.44) permettent en particulier de dériver deux formes équivalentes pour les moments pour  $x$  et  $p$ . En combinant

$$\begin{aligned} \langle x^k(t) \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^k |\psi(x, t)|^2 \\ &= (i\hbar\partial_p)^k \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi(x, t)|^2 \exp(-ipx/\hbar) \Big|_{p=0} \end{aligned} \quad (\text{III.45})$$

avec la relation (III.44) il suit que

$$\begin{aligned} \langle x^k(t) \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^k |\psi(x, t)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dp' \tilde{\psi}^*(p', t) \left\{ (i\hbar\partial_p)^k \tilde{\psi}(p + p', t) \right\} \Big|_{p=0} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp' \tilde{\psi}^*(p', t) \left\{ (i\hbar\partial_{p'})^k \tilde{\psi}(p + p', t) \right\} \Big|_{p=0} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp' \tilde{\psi}^*(p', t) \left\{ (i\hbar\partial_{p'})^k \tilde{\psi}(p', t) \right\}. \end{aligned}$$

En renommant  $p' \rightarrow p$  dans la dernière intégrale on obtient donc pour les moments de  $x$  les expressions équivalentes

$$\boxed{\langle x^k(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^k |\psi(x, t)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \tilde{\psi}^*(p, t) \left\{ (i\hbar\partial_p)^k \tilde{\psi}(p, t) \right\}} \quad (\text{III.46})$$

De la même façon on trouve avec

$$\begin{aligned} \langle p^k(t) \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp p^k |\tilde{\psi}(p, t)|^2 \\ &= (-i\hbar\partial_x)^k \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\tilde{\psi}(p, t)|^2 \exp(ipx/\hbar) \Big|_{x=0}, \end{aligned} \quad (\text{III.47})$$

et (III.43) pour les moments de  $p$

$$\boxed{\langle p^k(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx p^k |\tilde{\psi}(p, t)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^*(x, t) \left\{ (-i\hbar\partial_x)^k \psi(x, t) \right\}} \quad (\text{III.48})$$

**4.3. Paquets d'onde gaussiens.** Afin de faire un choix concret pour  $f(p)$  nous posons

$$\boxed{f_{p_0, \sigma}(p) = \frac{\exp\left(-\frac{(p - p_0)^2}{4\sigma^2}\right)}{(2\pi\sigma^2)^{1/4}}} \quad (\text{III.49})$$

Les moments de  $p$  sont alors

$$\langle p^k \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dp p^k \{f_{p_0, \sigma}(p)\}^2, \quad (\text{III.50})$$

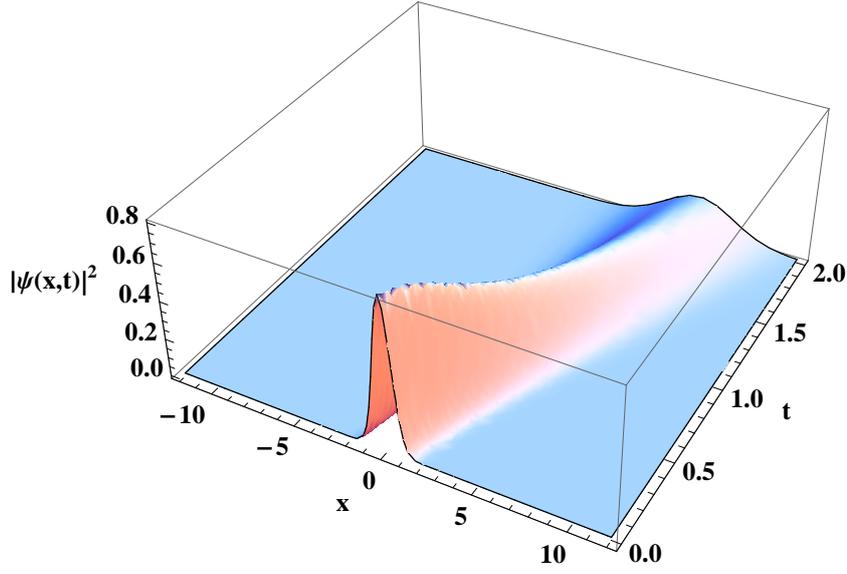


FIGURE III.4. Evolution d'un paquet d'ondes dans le temps.

où  $\{f_{p_0,\sigma}(p)\}^2$  est une gaussienne normalisée. On trouve

$$\langle p \rangle = p_0, \quad (\text{III.51})$$

$$\sigma_p^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \sigma^2. \quad (\text{III.52})$$

Les moments de  $x$  sont obtenus à partir de la partie droite de (III.46), où  $\tilde{\psi}(p, t)$  est construit en combinant la forme générale (III.40) avec la forme (III.49) pour  $f(p)$ .

$$\langle x \rangle = \frac{p_0}{m} t, \quad (\text{III.53})$$

$$\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{t^2 \sigma^2}{m^2} + \frac{\hbar^2}{4\sigma^2}. \quad (\text{III.54})$$

Le centre du paquet d'onde se déplace alors avec la vitesse  $v_0 = p_0/m$  d'une particule classique libre, mais l'incertitude de sa position croît sans cesse avec le temps.

La combinaison de (III.52) et (III.54) donne la relation d'incertitude de Heisenberg,

$$\sigma_p \sigma_x = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{4t^2 \sigma^4}{m^2} + \hbar^2} \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{III.55})$$

qui indique qu'il est impossible de connaître en même temps avec précision la position et la quantité de mouvement de la particule décrite par un paquet d'ondes gaussien. Dans ce contexte, l'onde plane doit être considérée comme limite d'un paquet d'ondes gaussien où  $\sigma \rightarrow 0$ . Par conséquent, sa quantité

de mouvement est connue avec précision – voir Eq. (III.52) – tandis que l'incertitude de sa position tend vers l'infini – voir Eq. (III.54). Une onde plane n'est effectivement pas localisée et doit être considérée comme idéalisation mathématique. L'aspect corpusculaire dans le dualisme onde-corpuscule est reflété dans la localisation d'un paquet d'ondes.

### 5. Orthonormalité des paquets d'ondes et ondes planes

La fonction d'onde d'une particule dans une boîte (III.33) montre que  $\psi(x, t) = u_n(x) \exp(-iE_n t/\hbar)$  si la particule se trouve dans un état de quantité de mouvement  $p_n = \hbar n\pi/L$  ou d'énergie  $E_n = p_n^2/(2m)$ . La situation analogue pour une particule non-confinée est décrite par une fonction d'onde du type (III.36), où  $f(p)$  est concentrée sur une valeur  $p_0$  particulière. Si l'on prend la forme (III.49) pour  $f(p)$ , la sélection de  $p_0$  est obtenue dans la limite  $\sigma \rightarrow 0$ . Dans ce cas on peut écrire

$$\psi(x, t) \approx \varphi_{p_0, \sigma}(x) \exp(-iE(p_0)t/\hbar), \quad (\text{III.56})$$

où  $\varphi_{p_0}(x)$  a également une forme gaussienne,

$$\begin{aligned} \varphi_{p_0, \sigma}(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp f_{p_0, \sigma}(p) \exp(ipx/\hbar) \\ &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{\frac{\sigma}{\hbar}} \exp(ip_0 x/\hbar) \exp(-\sigma^2 x^2/\hbar^2). \end{aligned} \quad (\text{III.57})$$

En analogie avec (III.32) on trouve pour les fonctions  $\varphi_{p_0, \sigma}(x)$ ,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \varphi_{p_0, \sigma}^*(x) \varphi_{p_1, \sigma}(x) = \exp\left(-\frac{(p_0 - p_1)^2}{8\sigma^2}\right) \xrightarrow{\sigma \rightarrow 0} \begin{cases} 1 & \text{si } p_1 = p_0, \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (\text{III.58})$$

Bien que ce résultat soit satisfaisant, la fonction  $\varphi_{p_0, \sigma}(x)$  tend vers zéro dans la limite  $\sigma \rightarrow 0$ , car l'amplitude est proportionnelle à  $\sqrt{\sigma}$ . Si nous définissons une constante de normalisation  $N_\sigma$  par

$$N_\sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 \exp\left(-\frac{(p_0 - p_1)^2}{8\sigma^2}\right) = 2\sqrt{2\pi}\sigma,$$

et les fonctions

$$\phi_{p_0, \sigma}(x) := \frac{1}{N_\sigma} \varphi_{p_0, \sigma}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp(ip_0 x/\hbar) \exp(-\sigma^2 x^2/\hbar^2), \quad (\text{III.59})$$

la limite  $\sigma \rightarrow 0$  est bien définie,

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} \phi_{p_0, \sigma}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp(ip_0 x/\hbar). \quad (\text{III.60})$$

et l'analogue de la relation (III.58) est

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \phi_{p_0, \sigma}^*(x) \phi_{p_1, \sigma}(x) = \frac{\exp\left(-\frac{(p_0 - p_1)^2}{8\sigma^2}\right)}{2\sqrt{2\pi}\sigma} \xrightarrow{\sigma \rightarrow 0} \delta(p_1 - p_0). \quad (\text{III.61})$$

Ici  $\delta(\cdot)$  dénote la distribution de Dirac. L'intégrale (III.61) diverge manifestement pour  $p_1 = p_0$  et  $\lim \sigma \rightarrow 0$ , et on retrouve le problème que les ondes planes ne sont pas normalisables. On a donc le choix entre une limite  $\sigma \rightarrow 0$  bien définie pour, respectivement, la fonction d'onde ou pour sa norme. Dans la réf. [4], John von Neumann critique la normalisation (III.61), en particulier l'introduction de la distribution  $\delta(\cdot)$  par P.A.M. Dirac [6], en appelant cette dernière une "fiction". Cette discussion, qui remonte aux années 1930, donnait lieu au développement de la théorie des distributions en mathématique. Il faut souligner que la distribution de Dirac n'est pas une fonction normale, mais la limite d'une classe de fonctions, dont fait partie la Gaussienne en éq. (III.61). L'anormalité du point de vue de la définition d'une fonction consiste en la propriété d'être nulle partout, sauf pour l'argument zéro, où elle devient infinie, telle que l'intégrale donne toujours 1.

L'utilité des fonctions (les indices "0" et "1" ne sont plus utilisés)

$$u_p(x) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \phi_{p, \sigma}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp(ipx/\hbar), \quad (\text{III.62})$$

qui vérifient alors la relation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx u_p^*(x) u_{p'}(x) = \delta(p - p'), \quad (\text{III.63})$$

résulte du fait qu'elles constituent une *base* pour les fonctions de carré intégrables.<sup>2</sup> Une telle fonction peut être exprimée dans la forme

$$g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \tilde{g}(p) u_p(x), \quad (\text{III.64})$$

où  $\tilde{g}(p)$  sont les "coefficients" de  $g(x)$  dans la base des  $u_p(x)$ . On reconnaît que  $g(x)$  est une intégrale de Fourier et que  $\tilde{g}(p)$  doit être la transformée de Fourier de  $g(x)$ . En fait

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dx u_{p'}^*(x) g(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx u_{p'}^*(x) \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} dp \tilde{g}(p) u_p(x) \right\} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp \tilde{g}(p) \int_{-\infty}^{+\infty} dx u_{p'}^*(x) u_p(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \tilde{g}(p) \delta(p - p') = \tilde{g}(p'). \end{aligned}$$

---

2. Une fonction  $g(x)$  de carré intégrable (fonction normable) vérifie  $\int_{-\infty}^{+\infty} dx |g(x)|^2 < \infty$

En renommant  $p' \rightarrow p$  on obtient donc

$$\tilde{g}(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx g(x) u_p^*(x) \quad (\text{III.65})$$

comme relation inverse de l'intégrale (III.64). A l'aide des fonctions de base  $u_p(x)$  l'expression (III.36) pour un paquet d'ondes peut être exprimée an analogie avec la fonction d'onde (III.33) d'une particule confinée,

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp f(p) u_p(x) \exp(-iE(p)t/\hbar), \quad (\text{III.66})$$

avec les correspondances  $\int_{-\infty}^{+\infty} dp \leftrightarrow \sum_{n=-\infty}^{+\infty}, f(p) \leftrightarrow c_n, u_p(x) \leftrightarrow u_n(x)$ .

### 6. Flux de probabilité

L'interprétation de  $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$  comme densité de probabilité de trouver une particule quantique à un endroit  $\mathbf{r}$  suscite la question si l'on peut y associer une densité de courant et une équation de continuité qui exprime la conservation de la norme de la fonction d'onde. Ceci est effectivement le cas. Partant de l'équation de Schrödinger (III.10) et sa complexe conjuguée

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\psi &= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \right\} \psi, \\ -i\hbar\partial_t\psi^* &= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \right\} \psi^*, \end{aligned}$$

on multiplie la première équation de la gauche par  $-(i/\hbar)\psi^*$  et la deuxième par  $(i/\hbar)\psi$  et on additionne les deux équations résultantes,

$$\begin{aligned} \underbrace{\psi^*\partial_t\psi + \psi\partial_t\psi^*}_{\partial_t(\psi^*\psi)} &= -\frac{i}{\hbar}\psi^*\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \right\} \psi + \frac{i}{\hbar}\psi\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \right\} \psi^* \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \{ \psi^*\Delta\psi - \psi\Delta\psi^* \}. \end{aligned}$$

Le dernier terme peut être transformée en

$$\begin{aligned} \psi^*\Delta\psi - \psi\Delta\psi^* &= \vec{\nabla} \cdot (\psi^*\vec{\nabla}\psi) - (\vec{\nabla}\psi^*) \cdot (\vec{\nabla}\psi) \\ &\quad - \vec{\nabla} \cdot (\psi\vec{\nabla}\psi^*) + (\vec{\nabla}\psi) \cdot (\vec{\nabla}\psi^*) = \vec{\nabla} \cdot (\psi^*\vec{\nabla}\psi) - \vec{\nabla} \cdot (\psi\vec{\nabla}\psi^*). \end{aligned}$$

On voit que la densité de probabilité  $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$  vérifie une équation de continuité,

$$\boxed{\partial_t|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0} \quad (\text{III.67})$$

où  $\vec{j}$  est la densité de courant associée,

$$\boxed{\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} \{ \psi^*\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\psi^* \}} \quad (\text{III.68})$$





## Chapitre 4

### Description formelle de la mécanique quantique

Les bases mathématiques pour la mécanique quantique ont été développées en parallèle avec les concepts physiques, notamment par David Hilbert (1862-1943). L'espace vectoriel de Hilbert est la base pour la description formelle de la mécanique quantique, et Paul A.M. Dirac (1902 - 1984) a développé la fameuse notation "bra et ket" qui permet de formuler les opérations dans l'espace de Hilbert d'une manière claire et élégante. Il a également introduit la distribution  $\delta(x)$  – la distribution de Dirac – qui joue un rôle fondamental pour la description des systèmes quantiques dont le spectre d'énergies est continu. On note ici que John von Neumann (1903-1957) n'a pas accepté le concept de la "fonction de Dirac" et que les fondements mathématiques ont été formalisés par Laurent Schwarz (1925-2002) dans le cadre de ses travaux sur les distributions.

#### 1. L'espace vectoriel complexe

On considère maintenant un espace vectoriel  $U_N$  de  $N$  dimensions, où  $N$  peut être infini et dont les éléments sont représentés par des *matrices complexes*. Comme dans l'espace euclidien en trois dimensions bien connu (voir l'annexe 1), on introduira des bases, un produit scalaire, une norme et des opérations de "rotation" qui laissent invariantes les normes des éléments de cet espace vectoriel.

**1.1. Bases.** Les éléments de l'espace vectoriel  $U_N$  sont dénotés  $|\psi\rangle, |x\rangle, \dots$  et les éléments de base par  $|u_i\rangle, i = 1, \dots, N$ . Dans la notation de Dirac, ces vecteurs sont des vecteurs "ket". La numérotation des vecteurs de base peut changer et sera adaptée à l'application. Comme dans chaque espace vectoriel il y a un nombre infini de bases, et l'ensemble  $\{|u_i\rangle\}$  est un choix parmi d'autres. Dans cette base on exprime un vecteur  $|\psi\rangle$  ("état" en mécanique quantique) par

$$|\psi\rangle = \sum_i \psi_i |u_i\rangle \quad (\text{IV.1})$$

Ici les  $\psi_i$  sont les coordonnées de  $|\psi\rangle$  par rapport à la base  $\{|u_i\rangle\}$  et on a la correspondance

$$|\psi\rangle \leftrightarrow \boldsymbol{\psi} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix}. \quad (\text{IV.2})$$

En plus au vecteurs “ket” on définit des vecteurs “bra”,  $\langle\psi|, \langle x|, \dots$  qui sont, respectivement, les *vecteurs adjoints* au vecteurs  $|\psi\rangle, |x\rangle, \dots$ . La représentation matricielle de  $\langle\psi|$  est donnée par

$$\langle\psi| \leftrightarrow \boldsymbol{\psi}^\dagger = (\psi_1^*, \psi_2^*, \dots, \psi_n^*). \quad (\text{IV.3})$$

En général, la matrice  $\mathbf{A}^\dagger$  dénote la conjuguée de la matrice transposée de  $\mathbf{A}$  ou, ce qui est équivalent, la transposée de la conjuguée de  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{A}^\dagger = (\mathbf{A}^T)^* = (\mathbf{A}^*)^T$ , et on appelle  $\mathbf{A}^\dagger$  la matrice adjointe de  $\mathbf{A}$ .

**1.2. Produit scalaire.** Pour les éléments de  $U_N$  on introduit un produit scalaire par les règles générales qui expliquent la notation “bra-ket”, car  $\langle f|g\rangle$  forme un “bracket”,

$$\langle f|g\rangle = \langle g|f\rangle^* \quad (\text{IV.4})$$

$$\langle f|\{|g\rangle + |h\rangle\} = \langle f|g\rangle + \langle f|h\rangle \quad (\text{IV.5})$$

$$\langle f|\{c|g\rangle\} = c\langle f|g\rangle. \quad (\text{IV.6})$$

où  $c$  est une constante complexe quelconque. La norme de  $\langle f|$  est définie par

$$\|f\| = \sqrt{\langle f|f\rangle}. \quad (\text{IV.7})$$

Pour la base  $\{|u_i\rangle\}$  on définit

$$\langle u_i|u_j\rangle = \delta_{ij}. \quad (\text{IV.8})$$

Avec ces définitions le produit scalaire  $\langle f|g\rangle$  peut être calculé via

$$\boxed{\langle f|g\rangle = \sum_i f_i^* g_i = \mathbf{f}^\dagger \mathbf{g}} \quad (\text{IV.9})$$

et la norme d’un vecteur  $|f\rangle$  est calculée par

$$\boxed{\|f\| = \sqrt{\sum_i |f_i|^2} = \sqrt{\mathbf{f}^\dagger \mathbf{f}}} \quad (\text{IV.10})$$

Le produit scalaire permet d’exprimer les composantes d’un vecteur  $|\psi\rangle$  par projection sur les vecteurs des base  $\{|u_i\rangle\}$ . A cause de l’orthonormalité des  $\{|u_i\rangle\}$  il suit de (IV.1) que

$$\boxed{\psi_i = \langle u_i|\psi\rangle} \quad (\text{IV.11})$$

**1.3. Projecteurs.** Si  $|f\rangle$  est un vecteur normalisé,  $\langle f|f\rangle = 1$ , on définit le projecteur sur  $|f\rangle$  par

$$\hat{P}_f = |f\rangle\langle f| \quad (\text{IV.12})$$

A cause de la normalisation de  $|f\rangle$  il suit immédiatement que

$$\hat{P}_f = \hat{P}_f^2 \quad (\text{IV.13})$$

La représentation matricielle de  $\hat{P}_f$  est obtenue par

$$P_{f,ij} = \langle u_i|\{\hat{P}|u_j\rangle = \langle u_i|f\rangle\langle f|u_j\rangle.$$

Avec (IV.11) on obtient

$$P_{f,ij} = f_i f_j^* \quad (\text{IV.14})$$

La matrice  $\mathbf{P}_n$  est donc une dyade,

$$\mathbf{P}_f = \mathbf{f} \mathbf{f}^\dagger \quad (\text{IV.15})$$

Regardons maintenant les projecteurs sur les vecteurs de base,  $\{|u_i\rangle\}$ ,

$$\hat{P}_{u_i} = |u_i\rangle\langle u_i| \quad (\text{IV.16})$$

Avec ceci on a

$$\sum_i \hat{P}_{u_i} |\psi\rangle = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i|\psi\rangle = \sum_i \psi_i |u_i\rangle = |\psi\rangle.$$

On en déduit la *relation de fermeture*

$$\sum_i \hat{P}_{u_i} = \hat{1} \quad (\text{IV.17})$$

qui est la base pour les calculs en mécanique quantique.

**1.4. Transformation de vecteurs.** En analogie avec l'espace vectoriel tridimensionnel on considère maintenant des opérateurs linéaires,

$$\hat{O}(|f_1\rangle + |f_2\rangle) = \hat{O}|f_1\rangle + \hat{O}|f_2\rangle \quad (\text{IV.18})$$

$$\hat{O}(c|f\rangle) = c\hat{O}|f\rangle, \quad c \in \mathbb{C} \quad (\text{IV.19})$$

pour des vecteurs  $|f\rangle, |f_1\rangle, |f_2\rangle$  quelconques. L'action de  $\hat{O}$  est déterminée par son action sur les vecteurs de base,

$$\hat{O}|u_j\rangle = \sum_k O_{kj} |u_k\rangle. \quad (\text{IV.20})$$

Les éléments de la matrice  $\mathbf{O}$  sont donnés par  $O_{ij} = \langle u_i|\{\hat{O}|u_j\rangle\}$ . Avec la convention que tout opérateur  $\hat{O}$  agit toujours sur l'état à droite, on peut écrire

$$O_{ij} = \langle u_i|\{\hat{O}|u_j\rangle\} \equiv \langle u_i|\hat{O}|u_j\rangle \quad (\text{IV.21})$$

On regarde maintenant la relation

$$\boxed{|b\rangle = \hat{O}|a\rangle \equiv |\hat{O}a\rangle} \quad (\text{IV.22})$$

qui exprime que  $\hat{O}$  transforme  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$ . Une représentation matricielle de (IV.22) est obtenue à l'aide de la relation de fermeture.

$$\begin{aligned} b_i &= \langle u_i|b\rangle = \langle u_i|\{\hat{O}|a\rangle\} = \langle u_i|\{\hat{O}\hat{1}|a\rangle\} = \langle u_i|\hat{O} \left\{ \sum_j |u_j\rangle\langle u_j| \right\} |a\rangle \\ &= \sum_j \langle u_i|\hat{O}|u_j\rangle\langle u_j|a\rangle = \sum_j O_{ij}a_j. \end{aligned}$$

La relation (IV.22) a donc la représentation matricielle

$$\boxed{\mathbf{b} = \mathbf{O}\mathbf{a}} \quad (\text{IV.23})$$

**1.5. Rotations actives.** En analogie avec l'espace  $E_3$ , la classe de transformations de vecteurs qui laissent invariant leur norme,

$$\boxed{\|\hat{U}|a\rangle\| = \||a\rangle\|} \quad (\text{IV.24})$$

joue un rôle important pour l'espace  $U_N$ . Partant de la forme matricielle de l'opération  $|a'\rangle = \hat{U}|a\rangle$ ,

$$\boxed{\mathbf{a}' = \mathbf{U}\mathbf{a}} \quad (\text{IV.25})$$

la condition (IV.24) mène à

$$\||a'\rangle\|^2 = (\mathbf{a}')^\dagger \mathbf{a}' = (\mathbf{U}\mathbf{a})^\dagger (\mathbf{U}\mathbf{a}) = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} \mathbf{a} = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} = \||a\rangle\|^2.$$

Ceci impose

$$\boxed{\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{1}} \quad (\text{IV.26})$$

Les matrices avec une telle propriété sont les *matrices unitaires*. On remarque que  $\det(\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U}) = \det(\mathbf{U}^\dagger) \det(\mathbf{U}) = |\det(\mathbf{U})|^2 = 1$  mène à

$$\det(\mathbf{U}) = \exp(i\phi), \quad (\text{IV.27})$$

où  $\phi \in \mathbb{R}$  est une constante réelle quelconque. Comme  $\det(\mathbf{U}) \neq 0$  la matrice inverse de  $\mathbf{U}$  existe et il suit de (IV.26)

$$\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}. \quad (\text{IV.28})$$

Grâce à cette relation la relation (IV.25) peut être inversée,

$$\mathbf{a} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{a}'. \quad (\text{IV.29})$$

**1.6. Rotations passives.** En analogie avec l'espace  $E_3$  on peut passer d'une base orthonormée,  $\{|u_i\rangle\}$ , à une autre base orthonormée,  $\{|u'_i\rangle\}$ . La transformation est définie par l'action sur les vecteurs de la base de départ,

$$\boxed{|u'_j\rangle = \sum_i |u_i\rangle U_{ij}} \quad (\text{IV.30})$$

et les coefficients  $U_{ij}$  sont les éléments d'une matrice unitaire. Un vecteur  $|a\rangle$  quelconque peut être exprimé dans les deux bases,

$$|a\rangle = \sum_j a'_j |u'_j\rangle = \sum_j a'_j \left\{ \sum_i |u_i\rangle U_{ij} \right\} = \sum_i \left\{ \sum_j U_{ij} a'_j \right\} |u_i\rangle = \sum_i a_i |u_i\rangle.$$

Par conséquent

$$a_i = \sum_j U_{ij} a'_j \quad (\text{IV.31})$$

ou, sous forme matricielle,

$$\mathbf{a} = \mathbf{U} \mathbf{a}' \quad (\text{IV.32})$$

Les coordonnées de  $|a\rangle$  par rapport à la nouvelle base sont alors données par

$$\boxed{\mathbf{a}' = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{a}} \quad (\text{IV.33})$$

On note que les matrices de transformation dans les relations (IV.33) et (IV.32) sont, respectivement, inverses à celles dans les relations (IV.25) et (IV.29) qui décrivent une rotation active du vecteur  $|a\rangle \rightarrow |a'\rangle$ .

**1.7. Valeurs moyennes.** Si  $\hat{O}$  est un opérateur quelconque qui représente une observable physique,  $O$ , la valeur moyenne de  $O$  pour l'état quantique  $|a\rangle$  est définie par

$$\langle \hat{O} \rangle_a \equiv \langle a | \hat{O} | a \rangle. \quad (\text{IV.34})$$

Le calcul concret est effectué en utilisant la représentation matricielle

$$\langle \hat{O} \rangle_a = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{O} \mathbf{a}. \quad (\text{IV.35})$$

Si l'état  $|a\rangle$  subit une transformation

$$\hat{U} |a\rangle = |a'\rangle, \quad (\text{IV.36})$$

la valeur moyenne pour le nouvel état  $|a'\rangle$  est donc

$$\langle \hat{O} \rangle_{a'} = \mathbf{a}'^\dagger \mathbf{O} \mathbf{a}' = (\mathbf{U} \mathbf{a})^\dagger \mathbf{O} \mathbf{U} \mathbf{a} = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{U}^\dagger \mathbf{O} \mathbf{U} \mathbf{a} = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{O}' \mathbf{a} = \langle \mathbf{O}' \rangle_a.$$

Au lieu de considérer un changement de l'état, on peut considérer un changement de l'opérateur,

$$\boxed{\hat{O} \rightarrow \hat{O}' = \hat{U}^\dagger \hat{O} \hat{U}}, \quad (\text{IV.37})$$

$$\boxed{\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{O}' = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{O} \mathbf{U}}. \quad (\text{IV.38})$$

Dans le cas d'une *rotation passive*, où la base change, mais non les vecteurs, on aura

$$\langle \hat{O} \rangle_a = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{O} \mathbf{a} = \langle \hat{O} \rangle_a = \mathbf{a}'^\dagger \mathbf{O}' \mathbf{a}'$$

où  $\mathbf{a}'$  et  $\mathbf{O}'$  sont les représentations de  $|a\rangle$  et  $\hat{O}$  dans la nouvelle base. Avec (IV.32)

$$\langle \hat{O} \rangle = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{O} \mathbf{a} = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{O} \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{a} = \mathbf{a}'^\dagger \mathbf{O}' \mathbf{a}',$$

où la matrice  $\mathbf{O}'$  représente  $\hat{O}$  dans la nouvelle base,

$$\boxed{\mathbf{O}' = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{O} \mathbf{U}} \quad (\text{IV.39})$$

Formellement ceci est la même opération mathématique que (IV.38), mais l'interprétation est différente : Eq. (IV.38) donne les coordonnées d'un nouvel opérateur, tandis que (IV.39) donne les coordonnées d'un même opérateur dans une nouvelle base.

### 1.8. Opérateurs hermitiens. L'interprétation de la forme bilinéaire

$$\langle \hat{O} \rangle_a = \langle a | \hat{O} | a \rangle$$

comme valeur moyenne d'une observable physique  $O$  pour l'état quantique  $|a\rangle$  nécessite clairement

$$\langle \hat{O} \rangle_a = \langle \hat{O} \rangle_a^*, \quad (\text{IV.40})$$

car toute grandeur physique mesurable doit être décrite par une variable réelle. En développant  $\langle \hat{O} \rangle_a = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{O} \mathbf{a}$  en ses composantes on obtient donc la condition

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle_a = \sum_{i,j} a_i^* O_{ij} a_j &= \left\{ \sum_{i,j} a_i^* O_{ij} a_j \right\}^* = \sum_{i,j} a_i O_{ij}^* a_j^* \\ &\stackrel{i \leftrightarrow j}{=} \sum_{j,i} a_j O_{ji}^* a_i^* = \sum_{i,j} a_i^* O_{ji}^* a_j. \end{aligned}$$

Les composantes de la matrice  $\mathbf{O}$  qui représente l'opérateur  $\hat{O}$  doivent donc vérifier la condition

$$\boxed{O_{ij} = O_{ji}^*} \quad (\text{IV.41})$$

qui exprime que  $\mathbf{O}$  doit être une *matrice hermitienne*,

$$\boxed{\mathbf{O} = \mathbf{O}^\dagger} \quad (\text{IV.42})$$

La propriété (IV.42) assure en particulier que

$$\mathbf{b}^\dagger \mathbf{O} \mathbf{a} = \{\mathbf{O} \mathbf{b}\}^\dagger \mathbf{a}, \quad (\text{IV.43})$$

où  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{b}$  sont les représentations de deux vecteurs  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$ , respectivement.

Définissant l'opérateur  $\hat{O}^\dagger$  par la relation

$$\boxed{\langle \hat{O} b | a \rangle = \langle b | \hat{O}^\dagger a \rangle} \quad (\text{IV.44})$$

montre que

$$\boxed{\langle \hat{O} \rangle_a = \langle \hat{O} \rangle_a^* \Leftrightarrow \hat{O} = \hat{O}^\dagger} \quad (\text{IV.45})$$

La condition (IV.41/IV.42) a pour conséquence que les valeurs propres de la matrice  $\mathbf{O}$  sont réelles. Soit  $|u_i\rangle$  un vecteur (état) propre normalisé de l'opérateur  $\hat{O}$ ,

$$\boxed{\hat{O}|u_i\rangle = \lambda_i|u_i\rangle} \quad (\text{IV.46})$$

où  $\lambda_i$  est la valeur propre associée, on aura

$$\langle u_i|\hat{O}u_i\rangle = \lambda_i\langle u_i|u_i\rangle = \lambda_i.$$

Comme  $\hat{O}$  est hermitien,  $\langle u_i|\hat{O}u_i\rangle = \langle u_i|\hat{O}u_i\rangle^*$ , et par conséquent

$$\boxed{\lambda_i = \lambda_i^*} \quad (\text{IV.47})$$

On montrera maintenant que les vecteurs propres associés à des valeurs propres différents sont orthogonaux. Partant de

$$\begin{aligned} \hat{O}|u_i\rangle &= \lambda_i|u_i\rangle, \\ \hat{O}|u_j\rangle &= \lambda_j|u_j\rangle, \end{aligned}$$

où  $i \neq j$  et  $\lambda_i \neq \lambda_j$ , on obtient par multiplication avec  $\langle u_i|$  et  $\langle u_j|$ , respectivement,

$$\begin{aligned} \langle u_j|\hat{O}|u_i\rangle &= \lambda_i\langle u_j|u_i\rangle, \\ \langle u_i|\hat{O}|u_j\rangle &= \lambda_j\langle u_i|u_j\rangle. \end{aligned}$$

Prenant la complexe conjuguée de la deuxième équation et utilisant que  $\langle u_i|\hat{O}|u_j\rangle^* = \langle \hat{O}u_j|u_i\rangle = \langle u_j|\hat{O}|u_i\rangle$  et  $\lambda_i^* = \lambda_j$  on également

$$\begin{aligned} \langle u_j|\hat{O}|u_i\rangle &= \lambda_i\langle u_j|u_i\rangle, \\ \langle u_j|\hat{O}|u_i\rangle &= \lambda_j\langle u_j|u_i\rangle, \end{aligned}$$

et soustraction donne

$$0 = (\lambda_i - \lambda_j)\langle u_j|u_i\rangle.$$

Par conséquent

$$\langle u_j|u_i\rangle = 0 \quad i \neq j. \quad (\text{IV.48})$$

Si toutes les valeurs propres de  $\hat{O}$  sont différentes, les vecteurs propres  $\{|u_i\rangle\}$  ( $i = 1, \dots, N$ ) constituent donc une base de l'espace  $U_N$  et l'opérateur  $\hat{O}$  a la *représentation spectrale*

$$\boxed{\hat{O} = \sum_i \lambda_i |u_i\rangle \langle u_i|} \quad (\text{IV.49})$$

**1.9. Fonctions d'opérateurs.** Soit  $\hat{O}$  est un opérateur hermitien avec une représentation spectrale (IV.49) et  $f(z)$  une fonction dont existe une représentation sous forme d'une série de Taylor,

$$f(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{f^{(k)}(0)}{k!} z^k,$$

pour  $z \in \mathbb{D} \subseteq \mathbb{C}$ . Formellement on peut définir une fonction  $f(\hat{O})$  par

$$f(\hat{O}) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{f^{(k)}(0)}{k!} \hat{O}^k. \quad (\text{IV.50})$$

Utilisant la représentation spectrale (IV.49) et le fait que les  $\{|u_i\rangle\}$  forment une base orthonormale, on voit que

$$\begin{aligned} f(\hat{O}) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{f^{(k)}(0)}{k!} \left\{ \sum_i \lambda_i |u_i\rangle \langle u_i| \right\}^k = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{f^{(k)}(0)}{k!} \left\{ \sum_i \lambda_i^k |u_i\rangle \langle u_i| \right\} \\ &= \sum_i \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{f^{(k)}(0)}{k!} \lambda_i^k \right\} |u_i\rangle \langle u_i| = \sum_i f(\lambda_i) |u_i\rangle \langle u_i|. \end{aligned}$$

La fonction (IV.50) converge donc si toutes les valeurs propres de  $\hat{O}$  sont dans le domaine de convergence de  $f(z)$ ,  $\lambda_i \in \mathbb{D} \subseteq \mathbb{C}$  ( $i = 1, \dots, N$ ).

Une application des relations ci-dessus concerne les opérateurs de la forme,

$$\hat{U}(t) = \exp(i\hat{A}t), \quad \hat{A}^\dagger = \hat{A}, \quad t \in \mathbb{R}, \quad (\text{IV.51})$$

pour lesquels

$$\hat{U}(t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(it)^k}{k!} \hat{A}^k. \quad (\text{IV.52})$$

On voit que

$$\hat{U}^\dagger(t) = \exp(-i\hat{A}^\dagger t) = \exp(-i\hat{A}t) = \hat{U}^{-1}(t),$$

ce qui montre que  $\hat{U}(t)$  est un opérateur unitaire. Un tel opérateur préserve la norme d'un vecteur il représente une rotation, et (IV.51) montre que  $\hat{A}$  est le générateur d'une telle rotation, car

$$\hat{U}(\epsilon) \approx \hat{1} + i\epsilon\hat{A}, \quad (\text{IV.53})$$

si  $|\epsilon| \ll 1$ .

**1.10. Exemple.** L'utilisation du langage formel de la mécanique quantique peut être illustrée avec l'exemple du spin (voir chapitre 2). Formellement les matrices  $\mathbf{S}_x, \mathbf{S}_y, \mathbf{S}_z$  définies par les eq.s (II.1) et (II.2) sont une représentation matricielle des opérateurs  $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$  dans une base orthonormale

$$\{|u_1\rangle, |u_2\rangle\}, \quad \langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (\text{IV.54})$$

tel que

$$\langle u_i | \hat{s}_x | u_j \rangle = S_{x,ij}, \quad (\text{IV.55})$$

$$\langle u_i | \hat{s}_y | u_j \rangle = S_{y,ij}, \quad (\text{IV.56})$$

$$\langle u_i | \hat{s}_z | u_j \rangle = S_{z,ij} \quad (\text{IV.57})$$

sont les composantes de ces matrices. Soient  $|\chi_{\pm}^z\rangle$  les états (vecteurs) propres de  $\hat{s}_z$ , tel que

$$\hat{s}_z |\chi_{\pm}^z\rangle = \lambda |\chi_{\pm}^z\rangle. \quad (\text{IV.58})$$

Utilisant la relation de fermeture

$$\sum_{j=1}^2 |u_j\rangle \langle u_j| = \hat{1}, \quad (\text{IV.59})$$

on obtient la forme matricielle de la relation (IV.58),

$$\sum_{j=1}^2 \underbrace{\langle u_i | \hat{s}_z | u_j \rangle}_{S_{z,ij}} \langle u_j | \chi_{\pm}^z \rangle = \lambda \langle u_i | \chi_{\pm}^z \rangle. \quad (\text{IV.60})$$

D'autre part

$$\mathbf{S}_z \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.61})$$

$$\mathbf{S}_z \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.62})$$

ce qu'il montre que

$$\lambda = \pm \frac{\hbar}{2}, \quad (\text{IV.63})$$

$$|\chi_+^z\rangle = |u_1\rangle, \quad (\text{IV.64})$$

$$|\chi_-^z\rangle = |u_2\rangle. \quad (\text{IV.65})$$

Considérons maintenant un changement de base. Les équations (II.36) et (II.37) montrent que

$$|\chi_+^x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\chi_+^z\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\chi_-^z\rangle, \quad (\text{IV.66})$$

$$|\chi_-^x\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} |\chi_+^z\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\chi_-^z\rangle. \quad (\text{IV.67})$$

Ces relations peuvent définir un changement de base  $\{|\chi_{\pm}^z\rangle \equiv |u_{1,2}\rangle\} \rightarrow \{|\chi_{\pm}^x\rangle \equiv |v_{1,2}\rangle\}$ ,

$$|v_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|u_1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|u_2\rangle, \quad (\text{IV.68})$$

$$|v_2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}|u_1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|u_2\rangle. \quad (\text{IV.69})$$

Dans cette nouvelle base les opérateurs  $\hat{s}_{x,y,z}$  prennent une autre forme,

$$\underbrace{\langle v_i | \hat{s}_x | v_j \rangle}_{s'_{x,ij}} = \sum_{k,l=1}^2 \langle v_i | u_k \rangle \underbrace{\langle u_k | \hat{s}_x | u_l \rangle}_{s_{x,kl}} \langle u_l | v_j \rangle, \quad (\text{IV.70})$$

$$\underbrace{\langle v_i | \hat{s}_y | v_j \rangle}_{s'_{y,ij}} = \sum_{k,l=1}^2 \langle v_i | u_k \rangle \underbrace{\langle u_k | \hat{s}_y | u_l \rangle}_{s_{y,kl}} \langle u_l | v_j \rangle, \quad (\text{IV.71})$$

$$\underbrace{\langle v_i | \hat{s}_z | v_j \rangle}_{s'_{z,ij}} = \sum_{k,l=1}^2 \langle v_i | u_k \rangle \underbrace{\langle u_k | \hat{s}_z | u_l \rangle}_{s_{z,kl}} \langle u_l | v_j \rangle. \quad (\text{IV.72})$$

Ici  $s_{x,kl}, s_{y,kl}, s_{z,kl}$  sont les composantes de  $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ , respectivement, dans la base  $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle\}$  données en Eq. (II.2) et  $s'_{x,kl}, s'_{y,kl}, s'_{z,kl}$  sont les composantes correspondantes dans la nouvelle base  $\{|v_1\rangle, |v_2\rangle\}$ . Avec la définition

$$\mathbf{U} := \begin{pmatrix} \langle u_1 | v_1 \rangle & \langle u_1 | v_2 \rangle \\ \langle u_2 | v_1 \rangle & \langle u_2 | v_2 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.73})$$

les relations (IV.70)–(IV.72) peuvent être exprimées sous forme matricielle,

$$\mathbf{s}'_x = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{s}_x \mathbf{U} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.74})$$

$$\mathbf{s}'_y = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{s}_y \mathbf{U} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.75})$$

$$\mathbf{s}'_z = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{s}_z \mathbf{U} = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{IV.76})$$

On note que  $\mathbf{U} \equiv \mathbf{U}(\mathbf{e}_y, -\pi/2)$  définie en eq. (II.35). Les matrices  $\mathbf{s}'_{x,y,z}$  vérifie la même algèbre que les matrices  $\mathbf{s}_{x,y,z}$  (voir éq. (II.5)), ce qui reflète une propriété générale des opérateurs de spin,

$$\boxed{[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z, \quad (\text{cycl.})} \quad (\text{IV.77})$$

qui ne dépend pas de la base dans laquelle ces opérateurs sont représentés.

## 2. Intégration de la mécanique ondulatoire dans le formalisme

**2.1. Bases de Fourier.** Afin d'intégrer la description de la particule libre et des paquets d'ondes dans le formalisme de la mécanique quantique on définit (on se limite pour le moment à une dimension)  $|x\rangle, |p\rangle$  ( $x, p \in \mathbb{R}$ ) comme bases, dont chaque vecteur décrit l'état d'une particule ayant, respectivement, une position  $x$  et une quantité de mouvement  $p$  bien définie. Une telle définition est "vide" si on ne connaît pas les coordonnées des  $|p\rangle$  dans la base des  $|x\rangle$  ou vice-versa. Les coordonnées des vecteurs  $|p\rangle$  dans la base  $|x\rangle$  sont définies par la projection

$$\langle x|p\rangle := \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp(ipx/\hbar), \quad (\text{IV.78})$$

et comme  $\langle x|p\rangle^* := \langle p|x\rangle$ , il suit que

$$\langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp(-ipx/\hbar) \quad (\text{IV.79})$$

sont les coordonnées des vecteurs  $|x\rangle$  dans la base  $|p\rangle$ . On note que  $\langle x|p\rangle = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \phi_{\sigma,p}(x)$ , où  $\phi_{\sigma,p}(x)$  sont les fonctions qui ont été introduites dans l'éq. (III.59).

Utilisant le concept de l'indice continu, le produit scalaire  $\langle x'|x\rangle$  est défini par

$$\begin{aligned} \langle x'|x\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp \langle x'|p\rangle \langle p|x\rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp(ip[x - x']/\hbar) = \delta(x - x'). \end{aligned} \quad (\text{IV.80})$$

De la même façon

$$\begin{aligned} \langle p'|p\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \langle p'|x\rangle \langle x|p\rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp(ix[p' - p]/\hbar) = \delta(p - p'). \end{aligned} \quad (\text{IV.81})$$

On remarque que (IV.80) correspond à la relation (III.61), impliquant les fonctions  $\phi_{\sigma,p}(x)$  dans la limite  $\sigma \rightarrow 0$ . Comme  $\delta(x - x') = \langle x'|\hat{1}|x\rangle$  et  $\delta(p - p') = \langle p'|\hat{1}|p\rangle$  sont les représentations de l'opérateur d'unité dans la base des  $|x\rangle$  et des  $|p\rangle$ , respectivement, les relations (IV.80) et (IV.81) montrent que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx |x\rangle \langle x| = \hat{1}, \quad (\text{IV.82})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp |p\rangle \langle p| = \hat{1}. \quad (\text{IV.83})$$

Soient  $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$  et  $\tilde{\psi}(p) = \langle p|\psi\rangle$  les représentations d'un état  $|\psi\rangle$  quelconque dans la base  $|x\rangle$  et  $|p\rangle$ , respectivement. Avec la relation de fermeture (IV.83) on trouve que

$$\tilde{\psi}(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \langle p|x\rangle \langle x|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-ipx/\hbar) \psi(x)$$

est la transformée de Fourier de  $\psi(x)$  et avec (IV.82) on montre que  $\psi(x)$  est la transformée de Fourier inverse de  $\tilde{\psi}(p)$ ,

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \langle x|p\rangle \langle p|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp(ipx/\hbar) \tilde{\psi}(p).$$

**2.2. Opérateurs.** Dans la Section 1 nous avons vu que tout opérateur  $\hat{O}$  possède une représentation matricielle  $\mathbf{O}$ , et que l'action d'un tel opérateur sur un état  $|a\rangle$  se traduit en un produit matriciel de la forme  $\mathbf{O}a$ . Ici on doit se poser par exemple la question, quelle est la représentation matricielle de l'opérateur de quantité de mouvement, de la position, de l'énergie (Hamiltonien) dans la base des  $\{|x\rangle\}$  et des  $\{|p\rangle\}$ ? Commençons par l'opérateur de quantité de mouvement,  $\hat{p}$ , dont les états propres sont par définition les états  $\{|p\rangle\}$ ,

$$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle. \quad (\text{IV.84})$$

Comme la base  $\{|p\rangle\}$  est orthonormée dans le sens de l'éq. (IV.81), l'opérateur  $\hat{p}$  est diagonal dans cette base. Définissant  $P(p, p') = \langle p|\{\hat{p}|p'\rangle\rangle$ , on a

$$\boxed{P(p, p') = p \delta(p - p')} \quad (\text{IV.85})$$

Cherchons la représentation matricielle de  $\hat{p}$  dans la base  $\{|x\rangle\}$ . Ici on écrit

$$\begin{aligned} P(x, x') &= \langle x|\{\hat{p}|x'\rangle\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp dp' \langle x|p\rangle \langle p|\{\hat{p}|p'\rangle\rangle \langle p'|x'\rangle \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp dp' \langle x|p\rangle p' \underbrace{\langle p|p'\rangle}_{\delta(p-p')} \langle p'|x'\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dp p \langle x|p\rangle \langle p|x'\rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp p \exp(ip[x-x']/\hbar) = -i\hbar \partial_x \underbrace{\left\{ \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp(ip[x-x']/\hbar) \right\}}_{\delta(x-x')}. \end{aligned}$$

Les éléments de la matrice  $P(x, x')$  sont alors donnés par

$$\boxed{P(x, x') = -i\hbar \partial_x \delta(x - x')} \quad (\text{IV.86})$$

L'opérateur de la position,  $\hat{x}$ , est par définition diagonal dans la base  $\{|x\rangle\}$ ,

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle, \quad (\text{IV.87})$$

et les éléments de la matrice  $X(x, x') = \langle x | \{\hat{x} | x'\rangle \rangle$  sont donnés par

$$\boxed{X(x, x') = x \delta(x - x')} \quad (\text{IV.88})$$

La représentation matricielle de  $\hat{x}$  dans la base  $\{|p\rangle\}$  est obtenue de la même façon que celle de  $\hat{p}$  dans la base  $\{|x\rangle\}$ .

$$\begin{aligned} X(p, p') &= \langle p | \{\hat{x} | p'\rangle \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dx' \langle p | x \rangle \langle x | \{\hat{x} | x'\rangle \rangle \langle x' | p' \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dx' \langle p | x \rangle x' \underbrace{\langle x | x' \rangle}_{\delta(x-x')} \langle x' | p' \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx x \langle p | x \rangle \langle x | p' \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x \exp(ix[p' - p]/\hbar) = i\hbar \partial_p \underbrace{\left\{ \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(ix[p' - p]/\hbar) \right\}}_{\delta(p-p')}. \end{aligned}$$

On obtient donc

$$\boxed{X(p, p') = i\hbar \partial_p \delta(p - p')} \quad (\text{IV.89})$$

**2.3. Valeurs moyennes.** On peut se poser la question de quelle manière des expressions du type (IV.86) et (IV.89) sont utilisables pour le calcul de valeurs moyennes. Regardons comme exemple la valeur moyenne  $\langle \hat{p} \rangle$ , utilisant les coordonnées des vecteurs et opérateurs dans la base  $\{|x\rangle\}$ . Formellement on doit donc calculer

$$\boxed{\langle \hat{p} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dx' \psi(x, t)^* P(x, x') \psi(x', t)} \quad (\text{IV.90})$$

où  $\psi(x, t) = \langle x | \psi(t) \rangle$  est une fonction d'onde quelconque. Avec (IV.86) l'expression (IV.90) se transforme en

$$\begin{aligned} \langle \hat{p} \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dx' \psi(x, t)^* \{-i\hbar \partial_x \delta(x - x')\} \psi(x', t) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dx' \psi(x, t)^* \{i\hbar \partial_{x'} \delta(x - x')\} \psi(x', t) \end{aligned}$$

Ici on effectue une intégration par partie sur  $x'$ , utilisant que  $\psi(\infty, t) = 0$  et  $\psi(-\infty, t) = 0$  à cause de la normalisation de  $\psi(x, t)$ . Ceci donne

$$\begin{aligned} \langle \hat{p} \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dx' \psi(x, t)^* \delta(x - x') \{-i\hbar \partial_{x'} \psi(x', t)\} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x, t)^* (-i\hbar \partial_x) \psi(x, t), \end{aligned}$$

en accord avec la relation (III.48). La dérivée de la distribution de Dirac est donc "balancée" sur la fonction d'onde.

En analogie avec (IV.90) on calcule

$$\langle \hat{x} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp dp' \tilde{\psi}(p, t)^* X(p, p') \tilde{\psi}(p', t) \quad (\text{IV.91})$$

où  $\tilde{\psi}(p, t) = \langle p | \psi(t) \rangle$  est une fonction d'onde quelconque dans l'espace  $p$ . Ceci donne Avec (IV.89) l'expression (IV.91) se transforme en

$$\begin{aligned} \langle \hat{x} \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp dp' \tilde{\psi}(p, t)^* \{i\hbar \partial_p \delta(p - p')\} \tilde{\psi}(p', t) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp dp' \tilde{\psi}(p, t)^* \{i\hbar \partial_{p'} \delta(p - p')\} \tilde{\psi}(p', t) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp dp' \tilde{\psi}(p, t)^* \delta(p - p') \{i\hbar \partial_{p'} \tilde{\psi}(p', t)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \tilde{\psi}(p, t)^* (i\hbar \partial_p) \tilde{\psi}(p, t), \end{aligned}$$

en accord avec (III.46).

**2.4. Interprétation des représentations matricielles de  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$ .** Le calcul de valeurs moyennes avec les matrices (IV.86) et (IV.89) montrent que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx' P(x, x') \psi(x', t) = -i\hbar \partial_x \psi(x, t) \quad (\text{IV.92})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp' X(p, p') \tilde{\psi}(p', t) = i\hbar \partial_p \tilde{\psi}(p, t), \quad (\text{IV.93})$$

ce que signifie qu'on différencie une fonction par convolution. Afin de mieux comprendre ce point nous considérons une fonction  $f$  quelconque qui est différentiable partout. On aura alors

$$\begin{aligned} f'(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dy \delta(x - y) f'(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \{-\partial_y \delta(x - y)\} f(y) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dy \{\partial_x \delta(x - y)\} f(y), \end{aligned}$$

en effectuant une intégration partielle par rapport à  $y$ . L'expression entre parenthèses a la forme générale des expressions (IV.86) et (IV.89). Afin de comprendre pourquoi la convolution de  $f$  avec un tel noyau donne la dérivée de  $f$ , on remplace la distribution de Dirac par une gaussienne de largeur  $\epsilon > 0$ ,

$$\delta(x) \rightarrow \delta_\epsilon(x) = \frac{\exp\left(-\frac{x^2}{2\epsilon^2}\right)}{\sqrt{2\pi\epsilon}}. \quad (\text{IV.94})$$

Pour cette fonction

$$\delta'_\epsilon(x) = -\frac{x}{\epsilon^2} \frac{\exp\left(-\frac{x^2}{2\epsilon^2}\right)}{\sqrt{2\pi}\epsilon}. \tag{IV.95}$$

La figure IV.1 montre les fonctions  $\delta_\epsilon(x - y)$  et  $\delta'_\epsilon(x - y)$ , où  $\epsilon = 1$  et  $x$  a été fixé à 3. On note que dans l'intégrale de convolution l'intégration est effectuée sur  $y$  et non sur  $x$ , qui est un paramètre. La forme de  $\delta'_\epsilon(x - y)$  montre que la convolution  $\int_{-\infty}^{+\infty} dy \delta'_\epsilon(x - y) f(y) \equiv (\delta'_\epsilon * f)(x)$  donne une "dérivée lissée" de  $f$ . Pour  $f(x) = \cos kx$  on trouve par exemple  $\int_{-\infty}^{+\infty} dy \delta'_\epsilon(x - y) f(y) = -\exp(-k^2\epsilon^2/2)k \sin kx$ , ce qui devient  $f'(x)$  si  $\epsilon \rightarrow 0$ . On note que  $(\delta'_\epsilon * 1)(x) = 0$  et  $(\delta'_\epsilon * x)(x) = 1$ , tel que  $(\delta'_\epsilon * f)(x) \approx f'(x)$  si  $f$  varie peu à l'échelle de  $\delta_\epsilon(\cdot)$ , tel que  $f(y) \approx f(x) + f'(x)(y - x)$ . Dans la limite  $\epsilon \rightarrow 0$  les approximations sont strictement valables, tel que  $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} (\delta'_\epsilon * f)(x) = f'(x)$ .

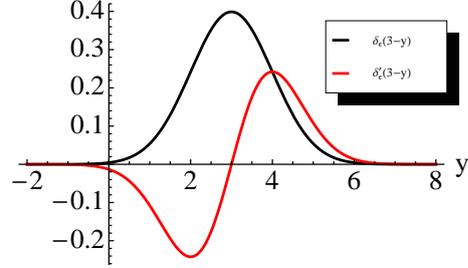


FIGURE IV.1. Les fonctions  $\delta_\epsilon(x - y)$  et  $\delta'_\epsilon(x - y)$  pour  $x = 3$  et  $\epsilon = 1$ .

**2.5. Equation de Schrödinger dans la base  $\{|x\rangle\}$ .** Les résultats obtenus dans les paragraphes précédents nous permettent de trouver la forme matricielle d'autres opérateurs, par exemple pour l'opérateur de Hamilton dans la base des  $\{|x\rangle\}$ ,

$$H(x, x') = \left\{ -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right\} \delta(x - x') \tag{IV.96}$$

où  $V(x)$  est l'énergie potentielle. Pour simplifier les formules, nous nous limitons à la description d'une particule quantique en une dimension. On voit facilement que la représentation matricielle (IV.96) de l'opérateur de Hamilton mène à la forme classique de l'équation de Schrödinger, si l'on part de sa forme abstraite,

$$i\hbar \partial_t |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \tag{IV.97}$$

Multiplication scalaire avec  $|x\rangle$  et insertion de la relation de fermeture  $\int_{-\infty}^{+\infty} dx' |x'\rangle \langle x'| = \hat{1}$  donne d'abord

$$i\hbar \partial_t \langle x | \psi(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \underbrace{\langle x | \hat{H} | x' \rangle}_{H(x, x')} \langle x' | \psi(t) \rangle$$

ce qui est l'équation de Schrödinger sous forme matricielle,

$$\boxed{i\hbar\partial_t\psi(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' H(x,x')\psi(x',t)} \quad (\text{IV.98})$$

Avec (IV.96) ceci devient

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\psi(x,t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \left( \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right\} \delta(x-x') \right) \psi(x',t) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \left( \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + V(x') \right\} \delta(x-x') \right) \psi(x',t) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \delta(x-x') \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + V(x') \right\} \psi(x',t) \\ &= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right\} \psi(x,t). \end{aligned}$$

La forme matricielle (IV.98) de l'équation de Schrödinger est donc effectivement équivalente avec la forme bien connue (voir Eq. (III.10))

$$\boxed{i\hbar\partial_t\psi(x,t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right\} \psi(x,t)} \quad (\text{IV.99})$$

L'opérateur différentielle entre les accolades est souvent appelé l'opérateur de Hamilton, mais il faut souligner qu'il ne s'agit ni de la forme matricielle reliée à la base  $\{|x\rangle\}$ , ni de la forme abstraite dans laquelle n'apparaissent que les opérateurs  $\hat{p}$  et  $\hat{x}$  et  $V(\hat{x})$ , sans faire référence à une base quelconque.

**2.6. Equation de Schrödinger dans la base  $\{|p\rangle\}$ .** Au lieu d'utiliser une représentation matricielle des états et des opérateurs dans la base  $\{|x\rangle\}$  on peut utiliser celle des états  $\{|p\rangle\}$ , qui sont les états propres de l'opérateur de la quantité de mouvement. Avec (IV.85) et (IV.89) on a la représentation matricielle suivante pour l'opérateur de Hamilton,

$$\boxed{H(p,p') = \left\{ \frac{p^2}{2m} + V(i\hbar\partial_p) \right\} \delta(p-p')} \quad (\text{IV.100})$$

On suppose que le potentiel peut être développé en une série de Taylor,

$$V(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{V^{(n)}(0)}{n!} x^n,$$

tel que

$$\boxed{V(i\hbar\partial_p) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{V^{(n)}(0)}{n!} (i\hbar\partial_p)^n} \quad (\text{IV.101})$$

En analogie avec le calcul pour la base  $\{|x\rangle\}$  on trouve que l'équation de Schrödinger prend la forme

$$\boxed{i\hbar\partial_t\tilde{\psi}(p,t) = \left\{ \frac{p^2}{2m} + V(i\hbar\partial_p) \right\} \tilde{\psi}(p,t)} \quad (\text{IV.102})$$

**2.7. Commutateur de  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$  et de  $f(\hat{x})$  et  $\hat{p}$ .** Nous utilisons maintenant les résultats précédents afin de montrer d'abord pour l'exemple des opérateurs  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$  que l'ordre d'opérateurs n'est en général pas commutative. Ceci n'est pas étonnant, car les opérateurs en mécanique quantique sont représentés par des matrices, et la multiplication matricielle n'est pas commutative. Calculons la représentation matricielle du commutateur

$$[\hat{x}, \hat{p}] = \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} \quad (\text{IV.103})$$

qui est donnée par

$$\begin{aligned} \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} &\leftrightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dx'' \left\{ X(x, x'')P(x'', x') - P(x, x'')X(x'', x') \right\} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx'' \left\{ x\delta(x - x'')[-i\hbar\partial_{x''}\delta(x'' - x')] - [-i\hbar\partial_x\delta(x - x'')]x''\delta(x'' - x') \right\} \\ &= x\{-i\hbar\partial_x\delta(x - x')\} + \{i\hbar\partial_x\delta(x - x')\}x' \\ &= -i\hbar\partial_x\{x\delta(x - x')\} + \delta(x - x')i\hbar\partial_x x + \{i\hbar\partial_x\delta(x - x')\}x' \\ &= -i\hbar\partial_x\{x'\delta(x - x')\} + \delta(x - x')i\hbar + [i\hbar\partial_x\delta(x - x')]x' \\ &= \{-i\hbar\partial_x\delta(x - x')\}x' + \delta(x - x')i\hbar + [i\hbar\partial_x\delta(x - x')]x'. \end{aligned}$$

Le premier et le troisième terme s'annulent et on trouve alors

$$\boxed{[\hat{x}, \hat{p}] \leftrightarrow i\hbar\delta(x - x')} \quad (\text{IV.104})$$

ou bien

$$\boxed{[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar\hat{1}} \quad (\text{IV.105})$$

Le résultat peut être facilement généralisé au cas où  $\hat{x}$  est remplacé par une fonction  $f(\hat{x})$ . La représentation de cette fonction dans la base des  $\{|x\rangle\}$  étant

$$f(\hat{x}) \leftrightarrow f(x)\delta(x - x'), \quad (\text{IV.106})$$

on trouve

$$\boxed{[f(\hat{x}), \hat{p}] \leftrightarrow i\hbar\frac{\partial f(x)}{\partial x}\delta(x - x')} \quad (\text{IV.107})$$

ce qui est équivalent à

$$\boxed{[f(\hat{x}), \hat{p}] = i\hbar\frac{\partial f(\hat{x})}{\partial \hat{x}}} \quad (\text{IV.108})$$

Les résultats obtenus ci-dessus seront utiles pour établir la forme générale des équations du mouvement pour les valeurs moyennes d'un opérateur (voir section 3 et TD *Espace vectoriel unitaire II*, exercice 4).

### 3. Solutions formelles de l'équation de Schrödinger

**3.1. Opérateur d'évolution dans le temps.** On part de l'équation de Schrödinger dans la forme abstraite

$$\boxed{i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle}. \quad (\text{IV.109})$$

Si  $\hat{H} \neq \hat{H}(t)$ , une solution formelle peut être donnée,

$$|\psi(t)\rangle = \exp(-i\hat{H}[t - t_0]/\hbar)|\psi(t_0)\rangle. \quad (\text{IV.110})$$

Introduisant l'opérateur d'évolution dans le temps,

$$\boxed{\hat{U}(t, t_0) = \exp(-i\hat{H}[t - t_0]/\hbar)} \quad (\text{IV.111})$$

on peut donc écrire

$$\boxed{|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle} \quad (\text{IV.112})$$

L'opérateur  $\hat{U}(t, t_0)$  est unitaire, car  $\hat{H}$  est hermitien (voir Sec. 1.9), et par conséquent

$$\boxed{\hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{U}^{-1}(t, t_0) = \hat{U}(t_0, t)} \quad (\text{IV.113})$$

On note que

$$\boxed{\frac{d\hat{U}(t, t_0)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}\hat{U}(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar}\hat{U}(t, t_0)\hat{H}}, \quad (\text{IV.114})$$

$$\boxed{\frac{d\hat{U}^\dagger(t, t_0)}{dt} = \frac{i}{\hbar}\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{H} = \frac{i}{\hbar}\hat{H}\hat{U}^\dagger(t, t_0)}. \quad (\text{IV.115})$$

**3.2. Théorème de Ehrenfest.** On dérivera maintenant les équations du mouvement de la valeur moyenne d'un opérateur  $\hat{A}$  quelconque. Partant de

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle(t) &= \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \langle \hat{U}(t, t_0) \psi(t_0) | \hat{A} | \hat{U}(t, t_0) \psi(t_0) \rangle \\ &= \langle \psi(t_0) | \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle, \end{aligned}$$

on trouve par différentiation par rapport à  $t$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle(t) &= \langle\psi(t_0)| \left\{ \frac{d\hat{U}^\dagger(t, t_0)}{dt} \hat{A} \hat{U}(t, t_0) \right\} |\psi(t_0)\rangle \\ &\quad + \langle\psi(t_0)| \left\{ \hat{U}^\dagger(t, t_0) \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) \right\} |\psi(t_0)\rangle \\ &\quad + \langle\psi(t_0)| \left\{ \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A} \frac{d\hat{U}(t, t_0)}{dt} \right\} |\psi(t_0)\rangle, \end{aligned}$$

supposant que  $\hat{A}$  dépend explicitement du temps. Avec (IV.114) et (IV.115) ceci devient

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle(t) &= \langle\psi(t_0)| \left\{ \frac{i}{\hbar} \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{H} \hat{A} \hat{U}(t, t_0) \right\} |\psi(t_0)\rangle \\ &\quad + \langle\psi(t_0)| \left\{ \hat{U}^\dagger(t, t_0) \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) \right\} |\psi(t_0)\rangle \\ &\quad - \langle\psi(t_0)| \left\{ \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A} \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{U}(t, t_0) \right\} |\psi(t_0)\rangle, \end{aligned}$$

ou bien

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle(t) = \langle\psi(t)| \left\{ \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}] + \partial_t \hat{A} \right\} |\psi(t)\rangle \quad (\text{IV.116})$$

Utilisant la définition d'une valeur moyenne on trouve alors que

$$\boxed{\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle(t) = \frac{i}{\hbar} \langle[\hat{H}, \hat{A}]\rangle + \langle\partial_t \hat{A}\rangle} \quad (\text{IV.117})$$

Ceci est le *théorème d'Ehrenfest*, qui porte le nom du physicien autrichien Paul Ehrenfest (1880-1933).

Si l'on définit l'opérateur  $\hat{A}_H(t)$  par

$$\boxed{\hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0)} \quad (\text{IV.118})$$

l'expression (IV.116) peut être écrite dans la forme alternative

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle(t) = \langle\psi(0)| \frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} |\psi(0)\rangle, \quad (\text{IV.119})$$

où

$$\boxed{\frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} = \frac{\partial\hat{A}_H(t)}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}_H(t)]} \quad (\text{IV.120})$$

Cette représentation de la dynamique quantique correspond à l'image de Heisenberg, où les opérateurs définissent l'évolution des valeurs moyennes dans le temps – au contraire à l'image de Schrödinger (IV.117), dans lequel cette

évolution est portée par les états, à part une éventuelle dépendance explicite d'un opérateur, tel que  $\partial_t \hat{A} \neq 0$ . Il convient de souligner que (IV.119) est juste une autre formulation de la relation (IV.117), dans laquelle les opérateurs et non les états dépendent du temps. La valeur moyenne même ne dépend pas de l'image utilisée.

Si l'opérateur  $\hat{A}$  ne dépend pas explicitement du temps, on a

$$\frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}_H(t)] = \frac{i}{\hbar} \hat{U}^\dagger(t, t_0) [\hat{H}, \hat{A}] \hat{U}(t, t_0).$$

Par conséquent

$$\boxed{\frac{d\langle \hat{A} \rangle(t)}{dt} = 0 \Leftrightarrow [\hat{H}, \hat{A}] = \hat{0}} \quad (\text{IV.121})$$

en accord avec l'image de Schrödinger (IV.117). On note que

$$\frac{d\langle \hat{H} \rangle(t)}{dt} = 0, \quad (\text{IV.122})$$

car  $[\hat{H}, \hat{H}] = \hat{0}$ . Comme en mécanique classique, l'énergie est une constante du mouvement si l'opérateur de Hamilton ne dépend pas explicitement du temps. On note aussi que  $\hat{H}_H = \hat{H}$ .

**3.3. Equations de mouvement d'une particule quantique.** Les résultats obtenus dans les sections précédentes permettent d'établir les équations de mouvement d'une particule quantique qui sont l'analogue des équations de Hamilton en mécanique classique. Avec (IV.120) on a d'abord

$$\frac{d\hat{x}_H(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{x}_H(t)], \quad (\text{IV.123})$$

$$\frac{d\hat{p}_H(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{p}_H(t)], \quad (\text{IV.124})$$

où  $\hat{H}$  est l'opérateur de Hamilton, qui est supposé d'avoir la forme classique

$$\boxed{\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})} \quad (\text{IV.125})$$

On calcule d'abord le commutateur  $[\hat{H}, \hat{x}_H(t)]$ ,

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{x}_H(t)] &= [\hat{H}, \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{x} \hat{U}(t, t_0)] = \hat{U}^\dagger(t, t_0) [\hat{H}, \hat{x}] \hat{U}(t, t_0) \\ &= \hat{U}^\dagger(t, t_0) \left[ \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}), \hat{x} \right] \hat{U}(t, t_0) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \left[ \frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{x} \right] \hat{U}(t, t_0). \end{aligned}$$

Ici on utilise que  $\hat{x}$  commute avec toute fonction de  $\hat{x}$ . Quant au commutateur restant, on a

$$[\hat{p}^2, \hat{x}] = \hat{p}^2 \hat{x} - \hat{x} \hat{p}^2 = \hat{p}(\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p}) + (\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p})\hat{p} = -\hat{p}[\hat{x}, \hat{p}] - [\hat{x}, \hat{p}]\hat{p} = -2i\hbar\hat{p}.$$

Par conséquent

$$\frac{d\hat{x}_H(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} \hat{U}^\dagger(t, t_0) \left[ \frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{x} \right] \hat{U}(t, t_0) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \frac{\hat{p}}{m} \hat{U}(t, t_0) = \frac{\hat{p}_H(t)}{m}.$$

Dans l'équation de mouvement pour  $\hat{p}_H(t)$  apparaît le commutateur  $[\hat{H}, \hat{p}_H(t)]$ ,

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{p}_H(t)] &= [\hat{H}, \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{p} \hat{U}(t, t_0)] = \hat{U}^\dagger(t, t_0) [\hat{H}, \hat{p}] \hat{U}(t, t_0) \\ &= \hat{U}^\dagger(t, t_0) \left[ \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}), \hat{p} \right] \hat{U}(t, t_0) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) [V(\hat{x}), \hat{p}] \hat{U}(t, t_0). \end{aligned}$$

On note que  $\hat{p}$  commute avec toute fonction de  $\hat{p}$ . Avec (IV.108) on obtient

$$\frac{d\hat{p}_H(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} \hat{U}^\dagger(t, t_0) [V(\hat{x}), \hat{p}] \hat{U}(t, t_0) = -\hat{U}^\dagger(t, t_0) \frac{\partial V(\hat{x})}{\partial \hat{x}} \hat{U}(t, t_0) = -\frac{\partial V(\hat{x}_H(t))}{\partial \hat{x}_H(t)}.$$

En résumé, les équations de mouvement dans l'image de Heisenberg prennent la forme

$$\boxed{\frac{d\hat{x}_H(t)}{dt} = \frac{\hat{p}_H(t)}{m}}, \quad (\text{IV.126})$$

$$\boxed{\frac{d\hat{p}_H(t)}{dt} = -\frac{\partial V(\hat{x}_H(t))}{\partial \hat{x}_H(t)}}. \quad (\text{IV.127})$$

Pour les équations de mouvement des valeurs moyennes on obtient

$$\frac{d\langle \hat{x} \rangle(t)}{dt} = \langle \psi(t_0) | \left\{ \frac{\hat{p}_H(t)}{m} \right\} | \psi(t_0) \rangle = \langle \psi(t) | \left\{ \frac{\hat{p}}{m} \right\} | \psi(t) \rangle, \quad (\text{IV.128})$$

$$\frac{d\langle \hat{p} \rangle(t)}{dt} = -\langle \psi(t_0) | \left\{ \frac{\partial V(\hat{x}_H(t))}{\partial \hat{x}_H(t)} \right\} | \psi(t_0) \rangle = -\langle \psi(t) | \left\{ \frac{\partial V(\hat{x})}{\partial \hat{x}} \right\} | \psi(t) \rangle. \quad (\text{IV.129})$$

ce qui peut être combiné sous la forme

$$\boxed{\frac{d\langle \hat{x} \rangle}{dt} = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m}}, \quad (\text{IV.130})$$

$$\boxed{\frac{d\langle \hat{p} \rangle}{dt} = -\left\langle \frac{\partial V(\hat{x})}{\partial \hat{x}} \right\rangle}. \quad (\text{IV.131})$$

Ces équations de mouvement correspondent aux équations de Hamilton de la mécanique classique,

$$\frac{dx}{dt} = \{H, x\} = \frac{p}{m}, \quad (\text{IV.132})$$

$$\frac{dp}{dt} = \{H, p\} = -\frac{\partial V(x)}{\partial x}, \quad (\text{IV.133})$$

où  $H(p, x) = p^2/(2m) + V(x)$  est la fonction de Hamilton et  $\{f, g\} = (\partial f/\partial p)(\partial g/\partial x) - (\partial f/\partial x)(\partial g/\partial p)$  est le "crochet de Poisson" de  $f$  et  $g$ . On note la correspondance

$$\boxed{\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, f_H] \leftrightarrow \{H, f\}} \quad (\text{IV.134})$$

**3.4. Description classique.** Supposons que le potentiel varie peu à l'échelle de l'incertitude  $\langle(\hat{x} - \langle x \rangle \hat{1})^2\rangle$ . Dans ce cas on peut approcher

$$\boxed{V(\hat{x}) \approx V(\langle \hat{x} \rangle \hat{1}) + \frac{\partial V(\langle \hat{x} \rangle)}{\partial \langle \hat{x} \rangle}(\hat{x} - \langle x \rangle \hat{1}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V(\langle \hat{x} \rangle)}{\partial \langle \hat{x} \rangle^2}(\hat{x} - \langle x \rangle \hat{1})^2} \quad (\text{IV.135})$$

tel que

$$\left\langle \frac{\partial V(\hat{x})}{\partial \hat{x}} \right\rangle \approx \frac{\partial V(\langle \hat{x} \rangle)}{\partial \langle \hat{x} \rangle}.$$

Avec ceci les équations de mouvement (IV.130) et (IV.131) prennent la forme

$$\boxed{\frac{d\langle \hat{x} \rangle(t)}{dt} = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m}}, \quad (\text{IV.136})$$

$$\boxed{\frac{d\langle \hat{p} \rangle(t)}{dt} \approx -\frac{\partial V(\langle \hat{x} \rangle)}{\partial \langle \hat{x} \rangle}}. \quad (\text{IV.137})$$

Ici  $\langle \hat{x} \rangle(t)$  et  $\langle \hat{p} \rangle(t)$  jouent le rôle des trajectoires  $x(t)$  et  $p(t)$ , respectivement, d'une particule en mécanique classique. Ces réflexions montrent pourquoi un électron dans un accélérateur, où l'approximation (IV.135) est bonne, peut être décrit dans le cadre de la mécanique classique (éventuellement relativiste), bien qu'un électron dans un atome doit être décrit dans le cadre de la mécanique quantique.

**3.5. Développement de  $|\psi(t)\rangle$  en états propres de  $\hat{H}$ .** On considère un opérateur de Hamilton qui possède un spectre discret d'énergies propres,

$$\boxed{\hat{H}|u_n\rangle = E_n|u_n\rangle} \quad (\text{IV.138})$$

dont les états propres forment une base orthonormée,

$$\langle u_k | u_n \rangle = \delta_{kn}. \quad (\text{IV.139})$$

Dans ce cas la solution de l'équation de Schrödinger,

$$i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle, \quad (\text{IV.140})$$

peut être développée en la base  $\{|u_n\rangle\}$ ,

$$\boxed{|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|u_n\rangle} \quad (\text{IV.141})$$

L'insertion de la forme (IV.141) pour  $|\psi(t)\rangle$  dans l'équation de Schrödinger,

$$i\hbar\partial_t \left\{ \sum_k c_k(t) |u_k\rangle \right\} = \hat{H} \left\{ \sum_k c_k(t) |u_k\rangle \right\} = \sum_k c_k(t) E_k |u_k\rangle,$$

et multiplication scalaire avec  $|u_n\rangle$  mène à un système d'équations différentielles *découplées* pour les coefficients  $c_n(t)$ , car on peut utiliser l'orthonormalité (IV.139) des états  $\{|u_n\rangle\}$ ,

$$i\hbar\partial_t c_n(t) = E_n c_n(t).$$

La solution est

$$\boxed{c_n(t) = c_n(0) \exp(-iE_n t/\hbar)}, \quad (\text{IV.142})$$

où les valeurs initiales sont données par

$$\boxed{c_n(0) = \langle u_n | \psi(0) \rangle} \quad (\text{IV.143})$$

Du point de vue pratique, on souhaite connaître la solution de l'équation de Schrödinger dans une base donnée, par exemple  $\langle x | \psi(t) \rangle = \psi(x, t)$ . Dans ce cas on doit alors résoudre le problème stationnaire (IV.138) dans la base  $\{|x\rangle\}$ . Définissant  $u_n(x) = \langle x | u_n \rangle$ , on obtient avec les résultats de la Section 2.5 *l'équation de Schrödinger stationnaire*

$$\boxed{\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right\} u_n(x) = E_n u_n(x)} \quad (\text{IV.144})$$

Avec (IV.142) la solution générale prend la forme

$$\boxed{\psi(x, t) = \sum_n c_n(t) u_n(x)} \quad (\text{IV.145})$$

où les coefficients  $c_n$  ont la forme (IV.142) et leurs valeurs initiales sont données par

$$c_n(0) = \langle u_n | \psi(0) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \langle u_n | x \rangle \langle x | \psi(0) \rangle,$$

ou bien par

$$\boxed{c_n(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx u_n^*(x) \psi(x, 0)} \quad (\text{IV.146})$$

Afin de connaître la solution  $|\psi(i)\rangle$  dans la base  $\{|p\rangle\}$  on doit résoudre le problème stationnaire (IV.138) dans la base  $\{|p\rangle\}$ . Les fonctions  $\tilde{u}_n(p) = \langle p | u_n \rangle$  sont la solution de l'équation de Schrödinger stationnaire (voir section 2.6 pour l'hamiltonien)

$$\boxed{\left\{ \frac{p^2}{2m} + V(i\hbar\partial_p) \right\} \tilde{u}_n(p) = E_n \tilde{u}_n(p)} \quad (\text{IV.147})$$

Avec ceci on écrit à la place de (IV.145)

$$\boxed{\tilde{\psi}(p, t) = \sum_n c_n(t) \tilde{u}_n(p)} \quad (\text{IV.148})$$

Les coefficients  $c_n$  gardent la forme (IV.142) et leurs valeurs initiales sont données par

$$c_n(0) = \langle u_n | \psi(0) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \langle u_n | p \rangle \langle p | \psi(0) \rangle,$$

ce qui devient

$$\boxed{c_n(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \tilde{u}_n^*(p) \tilde{\psi}(p, 0)} \quad (\text{IV.149})$$

## Chapitre 5

### Oscillateur harmonique

L'oscillateur harmonique qui sera traité dans ce chapitre est un des systèmes modèle en mécanique quantique qui possède une solution analytique et qui est la "brique de base" pour le développement de modèle plus complexes, notamment pour la description de la dynamique des cristaux, et pour les vibrations internes de molécules. On traitera ce système modèle par les méthodes de la mécanique ondulatoire et par une méthode qui est basée sur l'algèbre des opérateurs.

#### 1. Approche par mécanique ondulatoire

Nous considérons une particule quantique qui effectue des mouvements dans un potentiel parabolique,

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2 \quad (\text{V.1})$$

où  $m$  est sa masse et  $\omega_0$  sa fréquence propre (pulsation). On note que  $K = m\omega_0^2$  est la constante de force de l'oscillateur. L'opérateur de Hamilton prend alors la forme

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 \hat{x}^2 \quad (\text{V.2})$$

Suivant les développements de la section (3.5), on cherche la représentation  $\psi(x, t) = \langle x | \psi(t) \rangle$  dans la forme

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n(t) u_n(x), \quad (\text{V.3})$$

où les fonctions  $u_n(x)$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2 \right\} u_n(x) = E_n u_n(x) \quad (\text{V.4})$$

et  $c_n(t) = c_n(0) \exp(-iE_n t/\hbar)$ . En introduisant les variables sans dimension

$$\xi = \sqrt{\frac{2m\omega_0}{\hbar}} x \quad (\text{V.5})$$

$$\epsilon_n = \frac{E_n}{\hbar\omega_0} \quad (\text{V.6})$$

l'équation différentielle (IV.144) peut être mise dans la forme

$$\varphi_n''(\xi) + \left( \epsilon_n - \frac{\xi^2}{4} \right) \varphi_n(\xi) = 0, \quad (\text{V.7})$$

où  $\varphi_n(\xi) = u_n(x(\xi))$  et  $\varphi'(\xi) = d\varphi(\xi)/d\xi$ .

La forme (V.7) de l'équation de Schrödinger stationnaire peut être comparée à l'équation différentielle

$$y''(z) + \left( \nu + \frac{1}{2} - \frac{z^2}{4} \right) y(z) = 0 \quad (\text{V.8})$$

dont la solution est [7]

$$y(z) = c_1 D_\nu(z) + c_2 D_{-\nu-1/2}(iz). \quad (\text{V.9})$$

Ici  $D_\nu(z)$  sont les *fonctions du cylindre paraboliques* (fonctions de Weber-Hermite),  $c_{1,2}$  sont des constantes et  $z$  et  $\nu$  peuvent être complexes. Afin que la solution  $y(z)$  puisse être interprétée comme fonction d'onde, elle doit vérifier  $\lim_{z \rightarrow \pm\infty} |y(z)|^2 = 0$ , pour un argument  $z$  réel. Seule la fonction  $D_\nu(z)$  a cette propriété si  $\nu$  est entier. Dans ce cas

$$D_\nu(z) = \exp(-z^2/4) \text{He}_\nu(z), \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, \quad (\text{V.10})$$

où  $\text{He}_\nu(z)$  sont des polynômes définis par

$$\text{He}_\nu(z) = (-1)^\nu \exp(z^2/2) \frac{d^\nu}{dz^\nu} \exp(-z^2/2). \quad (\text{V.11})$$

Les premiers polynômes sont  $\text{He}_0(z) = 1$ ,  $\text{He}_1(z) = z$ ,  $\text{He}_2(z) = z^2 - 1$ ,  $\text{He}_3(z) = z(z^2 - 3)$ . Ceci montre que la solution de (V.7) est donnée par

$$\varphi_n(\xi) = \exp(-\xi^2/4) \text{He}_n(\xi), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{V.12})$$

$$\epsilon_n = n + \frac{1}{2}. \quad (\text{V.13})$$

Pour la solution de l'équation de Schrödinger stationnaire on obtient alors

$$u_n(x) = C_n \exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar} x^2\right) \text{He}_n\left(x \sqrt{\frac{2m\omega_0}{\hbar}}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{V.14})$$

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0, \quad (\text{V.15})$$

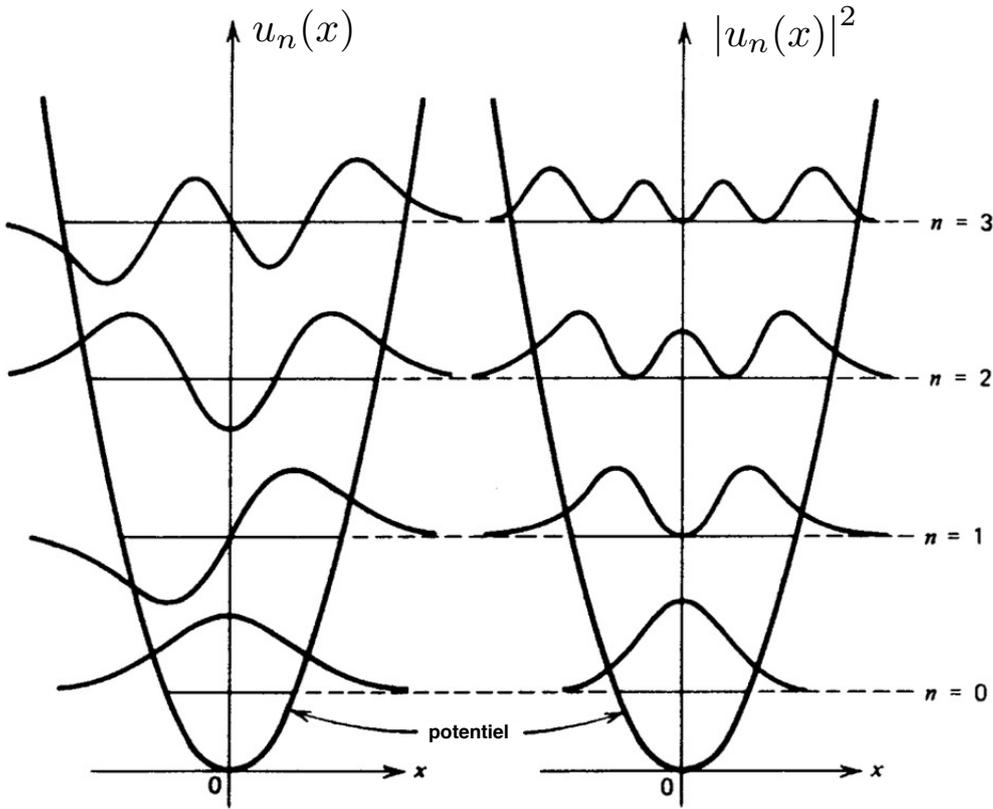


FIGURE V.1. Quelques fonctions propres de l'oscillateur harmonique quantique (selon [2]).

où  $C_n$  sont des constantes de normalisation,

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left( \frac{m\omega_0}{\pi\hbar} \right)^{1/4}. \quad (\text{V.16})$$

Quelques fonctions  $u_n(x)$  et leurs carrés sont montrées dans la fig V.1.

## 2. Solution dans la base $\{|p\rangle\}$

Pour l'oscillateur harmonique et l'énergie cinétique,  $T(p) = p^2/(2m)$ , et l'énergie potentielle,  $V(x) = m\omega_0 x^2/2$ , sont des fonctions quadratiques dans les arguments respectives, ce qui mène à une parfaite symétrie entre les opérateurs hamiltoniens dans les bases  $\{|x\rangle\}$  et  $\{|p\rangle\}$ , respectivement. Si on s'intéresse à la fonction d'onde  $\tilde{\psi}(p, t) = \langle p|\psi(t)\rangle$ , on aura à la place de (V.3)

$$\tilde{\psi}(p, t) = \sum_n c_n(t) \tilde{u}_n(p), \quad (\text{V.17})$$

où les fonctions  $\tilde{u}_n(p) = \langle p|u_n\rangle$  sont les solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire dans la base  $\{|p\rangle\}$  (voir section 3.5 pour la forme générale)

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} - \frac{m\hbar^2\omega_0^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial p^2} \right\} \tilde{u}_n(p) = E_n \tilde{u}_n(p) \quad (\text{V.18})$$

Avec les substitutions

$$\theta = \sqrt{\frac{2}{m\hbar\omega_0}} \quad (\text{V.19})$$

$$\epsilon_n = \frac{E_n}{\hbar\omega_0} \quad (\text{V.20})$$

l'équation (V.18) se transforme en

$$\varphi_n''(\theta) + \left( \epsilon_n - \frac{\theta^2}{4} \right) \varphi_n(\theta) = 0, \quad (\text{V.21})$$

où  $\varphi_n(\theta) = \tilde{u}_n(p(\theta))$  et  $\varphi'(\theta) = d\varphi(\theta)/d\theta$ . Comme (V.21) et (V.7) ont une forme identique, la solution pour  $\varphi_n(\theta)$  est donnée par (V.12),  $\xi$  remplacée par  $\theta$ , et  $\epsilon_n = n + 1/2$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ). Par conséquent

$$\tilde{u}_n(p) = C_n \exp\left(-\frac{p^2}{2m\hbar\omega_0}\right) \text{He}_n\left(p\sqrt{\frac{2}{m\hbar\omega_0}}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{V.22})$$

$$E_n = \hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (\text{V.23})$$

Ici les constantes de normalisation sont données par

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left( \frac{1}{\pi\hbar\omega_0 m} \right)^{1/4}. \quad (\text{V.24})$$

On retrouve donc bien les mêmes énergies propres que pour la représentation de la solution dans la base  $\{|x\rangle\}$  et, en remplaçant  $x$  par  $p$ , la figure V.1 s'applique également aux fonctions  $\tilde{u}_n(p)$ .

### 3. Méthode des opérateurs d'échelle

**3.1. Opérateurs d'échelle.** Dans le cadre de la mécanique classique l'opérateur de Hamilton de l'oscillateur harmonique,

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2\hat{x}^2,$$

pourrait être factorisé dans la forme  $\hat{H} = \omega_0 \hat{a}^\dagger \hat{a}$ , où

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega_0}{2}} \hat{x} + \frac{i}{\sqrt{2m\omega_0}} \hat{p}, \quad (\text{V.25})$$

$$\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega_0}{2}} \hat{x} - \frac{i}{\sqrt{2m\omega_0}} \hat{p}, \quad (\text{V.26})$$

mais comme  $[\hat{x}, \hat{p}] \neq \hat{0}$  on obtient

$$\begin{aligned} \omega_0 \hat{a}^\dagger \hat{a} &= \omega_0 \left( \sqrt{\frac{m\omega_0}{2}} \hat{x} - \frac{i}{\sqrt{2m\omega_0}} \hat{p} \right) \left( \sqrt{\frac{m\omega_0}{2}} \hat{x} + \frac{i}{\sqrt{2m\omega_0}} \hat{p} \right) \\ &= \frac{1}{2} m \omega_0^2 \hat{x}^2 + \frac{i\omega_0}{2} (\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x}) + \frac{\hat{p}^2}{2m}. \end{aligned}$$

Avec  $\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar\hat{1}$ , l'opérateur de Hamilton s'écrit alors

$$\hat{H} = \omega_0 \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{\hbar\omega_0}{2} \hat{1} \quad (\text{V.27})$$

Avec l'identité

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hbar\hat{1} \quad (\text{V.28})$$

et la règle de calcul

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \quad (\text{V.29})$$

on dérive les relations

$$[\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] + \underbrace{[\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger]}_{=\hat{0}} \hat{a} = \hbar \hat{a}^\dagger$$

$$[\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}] = \hat{a}^\dagger \underbrace{[\hat{a}, \hat{a}]}_{=\hat{0}} + [\hat{a}^\dagger, \hat{a}] \hat{a} = -\hbar \hat{a},$$

qui montrent que les opérateurs  $\hat{a}$  et  $\hat{a}^\dagger$  vérifient les relations

$$[\hat{H}, \hat{a}^\dagger] = \hbar\omega_0 \hat{a}^\dagger, \quad (\text{V.30})$$

$$[\hat{H}, \hat{a}] = -\hbar\omega_0 \hat{a}. \quad (\text{V.31})$$

La signification de la désignation "opérateur d'échelle" pour  $\hat{a}$  et  $\hat{a}^\dagger$  devient claire par les considérations suivantes. Partant de l'équation de Hamilton stationnaire,

$$\hat{H}|u_n\rangle = E_n|u_n\rangle,$$

on trouve par application de  $\hat{a}$  par la gauche

$$\hat{a}\hat{H}|u_n\rangle = \hat{H}\hat{a}|u_n\rangle + [\hat{a}, \hat{H}]|u_n\rangle = \hat{H}\hat{a}|u_n\rangle + \hbar\omega_0 \hat{a}|u_n\rangle = E_n \hat{a}|u_n\rangle,$$

ou bien

$$\boxed{\hat{H}\{\hat{a}|u_n\rangle\} = (E_n - \hbar\omega_0)\{\hat{a}|u_n\rangle\}} \quad (\text{V.32})$$

Pour  $\hat{a}^\dagger$  on trouve de la même façon

$$\hat{a}^\dagger \hat{H}|u_n\rangle = \hat{H}\hat{a}^\dagger|u_n\rangle + [\hat{a}^\dagger, \hat{H}]|u_n\rangle = \hat{H}\hat{a}^\dagger|u_n\rangle - \hbar\omega_0|u_n\rangle = E_n\hat{a}^\dagger|u_n\rangle,$$

et par conséquent

$$\boxed{\hat{H}\{\hat{a}^\dagger|u_n\rangle\} = (E_n + \hbar\omega_0)\{\hat{a}^\dagger|u_n\rangle\}} \quad (\text{V.33})$$

Si  $|u_n\rangle$  est un état propre de  $\hat{H}$  et  $E_n$  est la valeur propre associée,  $\hat{a}|u_n\rangle$  et  $\hat{a}^\dagger|u_n\rangle$  sont des états propres qui correspondent, respectivement, aux valeurs propres  $E_n - \hbar\omega_0 = E_{n-1}$  et  $E_n + \hbar\omega_0 = E_{n+1}$ ,

$$\hat{a}|u_n\rangle \propto |u_{n-1}\rangle, \quad (\text{V.34})$$

$$\hat{a}^\dagger|u_n\rangle \propto |u_{n+1}\rangle. \quad (\text{V.35})$$

On appelle  $\hat{a}$  *opérateur d'annihilation* et  $\hat{a}^\dagger$  *opérateur de création*. Il faut souligner que les états  $\hat{a}|u_n\rangle$  et  $\hat{a}^\dagger|u_n\rangle$  ne sont pas normalisés à 1 et donc seulement proportionnels à, respectivement,  $|u_{n-1}\rangle$  et  $|u_{n+1}\rangle$ .

Afin que l'énergie de l'oscillateur harmonique soit bornée vers la bas, il doit exister un état fondamental,  $|u_0\rangle$ , tel que

$$\hat{a}|u_0\rangle = 0. \quad (\text{V.36})$$

En appliquant  $\hat{H}$  sur cette état on trouve avec (V.27)

$$\hat{H}|u_0\rangle = \frac{\hbar\omega_0}{2}|u_0\rangle. \quad (\text{V.37})$$

L'énergie associé à l'état fondamental est donc  $E_0 = \hbar\omega_0/2$  et la relation (V.33) montre que les valeurs propres de  $\hat{H}$  sont données par

$$\boxed{E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0} \quad (\text{V.38})$$

**3.2. Construction des états propres de  $\hat{H}$ .** Afin de construire tous les états propres de  $\hat{H}$  à partir de l'état fondamental, on calcule d'abord les normes de  $\hat{a}|u_n\rangle$  et de  $\hat{a}^\dagger|u_n\rangle$ . Partant de l'état  $|u_n\rangle$  qui vérifie la condition de normalisation,  $\langle u_n|u_n\rangle = 1$ , et de l'identité

$$\langle u_n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|u_n\rangle = n\hbar,$$

qui suit de la forme (V.27) de  $\hat{H}$ , on trouve que

$$\|\hat{a}|u_n\rangle\|^2 = \langle u_n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|u_n\rangle = n\hbar.$$

Ceci montre que

$$|u_{n-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n\hbar}}\hat{a}|u_n\rangle \quad (\text{V.39})$$

vérifie la condition de normalisation,  $\langle u_n | u_n \rangle = 1$ . La norme de  $\hat{a}^\dagger |u_n\rangle$  est donnée par

$$\|\hat{a}^\dagger |u_n\rangle\|^2 = \langle u_n | \hat{a} \hat{a}^\dagger |u_n\rangle = \langle u_n | \left\{ (\hat{a}^\dagger \hat{a} + \underbrace{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]}_{=\hbar}) |u_n\rangle \right\} = (n+1)\hbar,$$

et par conséquent

$$|u_{n+1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{(n+1)\hbar}} \hat{a}^\dagger |u_n\rangle \quad (\text{V.40})$$

est également normalisé,  $\langle u_{n+1} | u_{n+1} \rangle = 1$ .

Maintenant on peut appliquer la formule (V.35) d'une manière récursive afin de construire  $|u_n\rangle$  à partir de  $|u_{n-1}\rangle$ ,  $|u_{n-1}\rangle$  à partir de  $|u_{n-2}\rangle$ , etc, et finalement  $|u_1\rangle$  à partir de  $|u_0\rangle$ . Le résultat est

$$\boxed{|u_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!\hbar^n}} (\hat{a}^\dagger)^n |u_0\rangle} \quad (\text{V.41})$$

**3.3. Construction des fonctions propres  $u_n(x)$ .** Par définition, l'état fondamental vérifie la relation (V.36),

$$\hat{a}|u_0\rangle = \left\{ \sqrt{\frac{m\omega_0}{2}} \hat{x} + \frac{i}{\sqrt{2m\omega_0}} \hat{p} \right\} |u_0\rangle = 0. \quad (\text{V.42})$$

Dans la base  $\{|x\rangle\}$  ceci devient

$$\left\{ \sqrt{\frac{m\omega_0}{2}} x + \frac{i}{\sqrt{2m\omega_0}} (-i\hbar \partial_x) \right\} u_0(x) = 0,$$

ce qui est équivalent à

$$\left\{ \frac{m\omega_0}{\hbar} x + \frac{\partial}{\partial x} \right\} u_0(x) = 0. \quad (\text{V.43})$$

Ici  $u_0(x) = \langle x | u_0 \rangle$ . La solution de l'équation (V.43) a la forme

$$u_0(x) = C_0 \exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar} x^2\right), \quad (\text{V.44})$$

où la constante de normalisation  $C_0$  est déterminée par la condition  $\langle u_0 | u_0 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx u_0(x)^* u_0(x) = 1$ . Ceci donne

$$C_0 = \left(\frac{m\omega_0}{\pi\hbar}\right)^{1/4}. \quad (\text{V.45})$$

On retrouve donc bien la solution  $u_0(x)$  donnée par (V.14) et (V.16). Utilisant (V.41) on obtient pour  $u_n(x)$ ,

$$\boxed{u_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!\hbar^n}} \left\{ \sqrt{\frac{m\omega_0}{2}} x - \frac{\hbar}{\sqrt{2m\omega_0}} \frac{\partial}{\partial x} \right\}^n u_0(x)} \quad (\text{V.46})$$

#### 4. Dynamique de l'oscillateur quantique

**4.1. Equation de mouvement pour  $\langle \hat{x} \rangle(t)$ .** A cause de la forme parabolique du potentiel  $V(x)$ , la forme générale (IV.130,IV.131) des équations de mouvement pour  $\langle \hat{x} \rangle$  et  $\langle \hat{p} \rangle$  devient pour l'oscillateur harmonique

$$\frac{d\langle \hat{x} \rangle}{dt} = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m}, \quad (\text{V.47})$$

$$\frac{d\langle \hat{p} \rangle}{dt} = -m\omega_0^2 \langle \hat{x} \rangle. \quad (\text{V.48})$$

On note que pour l'oscillateur harmonique l'approximation (IV.135) est exacte et  $\langle \hat{x} \rangle$  et  $\langle \hat{p} \rangle$  jouent le rôle des coordonnées  $x$  et  $p$  dans l'espace de phases d'un oscillateur harmonique classique. A partir de (V.47) et (V.48) on obtient en particulier l'équation de mouvement pour  $\langle \hat{x} \rangle$  seule,

$$\frac{d^2\langle \hat{x} \rangle}{dt^2} + \omega_0^2 \langle \hat{x} \rangle = 0 \quad (\text{V.49})$$

qui a la solution

$$\langle \hat{x} \rangle(t) = \langle \hat{x} \rangle(0) \cos \omega_0 t + \left. \frac{d\langle \hat{x} \rangle}{dt} \right|_{t=0} \frac{\sin \omega_0 t}{\omega_0}$$

ou bien

$$\langle \hat{x} \rangle(t) = \langle \hat{x} \rangle(0) \cos \omega_0 t + \frac{\langle \hat{p} \rangle(0)}{m} \frac{\sin \omega_0 t}{\omega_0} \quad (\text{V.50})$$

Avec (V.47) on obtient

$$\langle \hat{p} \rangle(t) = \langle \hat{p} \rangle(0) \cos \omega_0 t - m\omega_0 \langle \hat{x} \rangle(0) \sin \omega_0 t \quad (\text{V.51})$$

Les valeurs initiales des valeurs moyennes sont données par (voir section 2.3)

$$\langle \hat{x} \rangle(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx x |\psi(x, 0)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \tilde{\psi}^*(p, 0) (i\hbar \partial_p) \tilde{\psi}(p, 0), \quad (\text{V.52})$$

$$\langle \hat{p} \rangle(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp p |\tilde{\psi}(p, 0)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^*(x, 0) (-i\hbar \partial_x) \psi(x, 0). \quad (\text{V.53})$$

**4.2. Calcul direct de  $\langle \hat{x} \rangle(t)$ .** Partant de la représentation

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |u_n\rangle$$

où  $c_n = \langle u_n | \psi(t) \rangle$  la valeur moyenne  $\langle \hat{x} \rangle$  peut être exprimée par

$$\begin{aligned} \langle \hat{x} \rangle(t) &= \langle \psi(t) | \hat{x} | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | \hat{x}_H(t) | \psi(0) \rangle \\ &= \sum_{m,n} \langle \psi(0) | u_m \rangle \langle u_m | \hat{x}_H(t) | u_n \rangle \langle u_n | \psi(0) \rangle \\ &= \sum_{m,n} \exp(-i[E_n - E_m]t/\hbar) \langle \psi(0) | u_m \rangle \langle u_m | \hat{x} | u_n \rangle \langle u_n | \psi(0) \rangle \\ &= \sum_{m,n} \exp(-i[E_n - E_m]t/\hbar) c_m^*(0) c_n(0) \langle u_m | \hat{x} | u_n \rangle. \end{aligned}$$

Ici on utilise la définition (IV.118) d'un opérateur dans l'image de Heisenberg, posant  $t_0 = 0$ . Avec ceci

$$\hat{U}(t, 0) | u_n \rangle = \exp(-i\hat{H}t/\hbar) | u_n \rangle = \exp(-iE_n t/\hbar) | u_n \rangle.$$

Définissant les éléments de matrice

$$x_{mn} = \langle u_m | \hat{x} | u_n \rangle \quad (\text{V.54})$$

et les fréquences (pulsations) de transition

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar} \quad (\text{V.55})$$

la valeur moyenne de la position prend la forme

$$\langle \hat{x} \rangle(t) = \sum_{m,n} x_{mn} \exp(i\omega_{mn}t) c_m^*(0) c_n(0) \quad (\text{V.56})$$

Afin de calculer les éléments de la matrice ( $x_{mn}$ ) on exprime  $\hat{x}$  par  $\hat{a}$  et  $\hat{a}^\dagger$ . Utilisant les définitions (V.25) et (V.26) on obtient

$$\hat{x} = \frac{1}{\sqrt{2m\omega_0}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger). \quad (\text{V.57})$$

Avec les relations (V.39) et (V.40) on a

$$\begin{aligned} \langle u_m | \hat{a} | u_n \rangle &= \sqrt{n\hbar} \langle u_m | u_{n-1} \rangle, \\ \langle u_m | \hat{a}^\dagger | u_n \rangle &= \sqrt{(n+1)\hbar} \langle u_m | u_{n+1} \rangle, \end{aligned}$$

tel que

$$x_{mn} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \left\{ \sqrt{n} \delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{m,n+1} \right\} \quad (\text{V.58})$$

L'insertion de cette expression dans (V.56) donne d'abord

$$\langle \hat{x} \rangle(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ c_{n+1}^*(0) c_n(0) \sqrt{n+1} \exp(i\omega_0 t) + c_{n-1}^*(0) c_n(0) \sqrt{n} \exp(-i\omega_0 t) \right\}.$$

Comme  $c_{-1} = 0$ , il suit que

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} c_{n-1}^*(0) c_n(0) \sqrt{n} \exp(-i\omega_0 t) &= \sum_{n=1}^{\infty} c_{n-1}^*(0) c_n(0) \sqrt{n} \exp(-i\omega_0 t) \\ &\stackrel{k=n-1}{=} \sum_{k=0}^{\infty} c_k^*(0) c_{k+1}(0) \sqrt{k+1} \exp(-i\omega_0 t). \end{aligned}$$

En renommant  $k \rightarrow n$  on obtient finalement

$$\boxed{\langle \hat{x} \rangle(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \sum_{n=0}^{\infty} 2\Re \left\{ c_{n+1}^*(0) c_n(0) \sqrt{n+1} \exp(i\omega_0 t) \right\}} \quad (\text{V.59})$$

Les valeurs initiales des coefficients  $c_n$  peuvent être exprimées par (IV.146) ou par (IV.149). Utilisant encore une fois l'équation de mouvement (V.47) on trouve que

$$\boxed{\langle \hat{p} \rangle(t) = \sqrt{\frac{m\hbar\omega_0}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} 2\Re \left\{ i c_{n+1}^*(0) c_n(0) \sqrt{n+1} \exp(i\omega_0 t) \right\}} \quad (\text{V.60})$$

On voit que  $\langle \hat{x} \rangle(t)$  et  $\langle \hat{p} \rangle(t) = 0$  si la condition initiale pour l'oscillateur est un état propre  $|u\rangle_k$ , tel que  $c_n(0) = \delta_{nk}$ . Dans ce cas  $c_n$  et  $c_{n+1}$  ne peuvent pas être non nuls en même temps et (V.59) et (V.60) disparaissent. Ceci suit aussi de la symétrie du potentiel,  $V(-x) = V(x)$ , qui fait que  $|u_n(x)|^2$  et  $|\tilde{u}_n(p)|^2$  sont des fonctions paires, tel que  $\langle x \rangle(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx x |\psi(x, t)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx x |u_n(x)|^2 = 0$  et  $\langle p \rangle(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp p |\tilde{\psi}(p, t)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx p |\tilde{u}_n(p)|^2 = 0$ . Dans la base  $\{|x\rangle\}$

## Mouvement dans l'espace

Dans ce chapitre on traitera le mouvement d'une particule quantique ponctuelle dans l'espace. Dans ce contexte, on traitera en particulier le mouvement dans un potentiel de symétrie sphérique et le moment cinétique du point de vue de la mécanique quantique. Les applications sont l'atome d'hydrogène et l'oscillateur harmonique en trois dimensions.

### 1. Equation de Schrödinger dans l'espace

Dans le langage des opérateurs, l'équation de Schrödinger d'une particule ponctuelle qui effectue un mouvement dans l'espace tridimensionnel dans un potentiel  $V(\mathbf{r})$  garde la forme générale

$$i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle, \quad (\text{VI.1})$$

avec l'hamiltonien

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}). \quad (\text{VI.2})$$

Ici  $\hat{\mathbf{p}} = \hat{p}_x\mathbf{e}_x + \hat{p}_y\mathbf{e}_y + \hat{p}_z\mathbf{e}_z$  etc., et  $\hat{\mathbf{p}}^2 = \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2$ . En analogie avec le traitement du cas du mouvement unidimensionnel, on utilise les bases  $|\mathbf{r}\rangle \equiv |x\rangle \otimes |y\rangle \otimes |z\rangle$  et  $|\mathbf{p}\rangle \equiv |p_x\rangle \otimes |p_y\rangle \otimes |p_z\rangle$  afin de dériver des équations d'onde. Les relations d'orthonormalité sont à généraliser en

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(x - x')\delta(y - y')\delta(z - z'), \quad (\text{VI.3})$$

$$\langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') = \delta(p_x - p'_x)\delta(p_y - p'_y)\delta(p_z - p'_z). \quad (\text{VI.4})$$

Pour les représentations matricielles des composantes de  $\hat{r}$  et  $\hat{p}$  on a

$$\langle \mathbf{r} | \hat{r}_k | \mathbf{r}' \rangle = r_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (\text{VI.5})$$

$$\langle \mathbf{r} | \hat{p}_k | \mathbf{r}' \rangle = -i\hbar\partial_{r_k}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (\text{VI.6})$$

$$\langle \mathbf{p} | \hat{r}_k | \mathbf{p}' \rangle = i\hbar\partial_{p_k}\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'), \quad (\text{VI.7})$$

$$\langle \mathbf{p} | \hat{p}_k | \mathbf{p}' \rangle = p_k \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'), \quad (\text{VI.8})$$

où  $r_k, p_k$  ( $k = 1, 2, 3$ ) sont les composantes de  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{p}$ , respectivement. En généralisation de (IV.104) et (IV.105) on a

$$\boxed{[\hat{r}_j, \hat{p}_k] \leftrightarrow i\hbar\delta_{jk}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (\text{VI.9})$$

ou bien

$$[\hat{r}_j, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{jk} \quad (\text{VI.10})$$

Définissant maintenant la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r}, t) \equiv \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle$ , on obtient l'équation de Schrödinger sous forme d'une équation d'onde,

$$i\hbar\partial_t\psi(\mathbf{r}, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{VI.11})$$

Ici  $\Delta \equiv \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2$  est le Laplacien en coordonnées cartésiennes.

## 2. Potentiels de symétrie sphérique et moment cinétique

On considérait maintenant des aspects généraux de la solution de l'équation de Schrödinger (VI.11) pour le cas des potentiels de symétrie sphérique,  $V(\mathbf{r}) \equiv V(|\mathbf{r}|)$ , qui a une importance particulière pour les applications.

**2.1. Dynamique classique en coordonnées cartésiennes.** D'après les lois de la mécanique classique, la force sur une particule ponctuelle dérivée d'un potentiel de symétrie sphérique,  $V = V(r)$  ( $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ), a la forme

$$\mathbf{F} = -\nabla V = -\frac{\partial V(r)}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} \quad (\text{VI.12})$$

$\mathbf{r} = x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y + z\mathbf{e}_z$  et le vecteur de position de la particule, exprimé dans une base euclidienne. On montre facilement que le moment cinétique,  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$  ( $\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{r}}$ , dont les composantes par rapport à la base  $\{\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\}$  sont données

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad (\text{VI.13})$$

$$L_y = zp_x - xp_z, \quad (\text{VI.14})$$

$$L_z = xp_y - yp_x, \quad (\text{VI.15})$$

est une constante du mouvement dans un potentiel de symétrie sphérique.

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{r} \wedge \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{F} = \mathbf{0},$$

car  $\mathbf{F} \propto \mathbf{r}$ .

Si l'on définit des matrices de colonne  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{L}$ , qui contiennent les composantes des vecteurs respectifs par rapport à la base  $\{\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\}$ , l'énergie cinétique d'une masse ponctuelle peut être décomposée de la manière suivante,

$$T = \frac{m}{2} |\dot{\mathbf{r}}|^2 = \underbrace{\frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{P} \cdot \dot{\mathbf{r}}}_{T_{\parallel}} + \underbrace{\frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{Q} \cdot \dot{\mathbf{r}}}_{T_{\perp}} \quad (\text{VI.16})$$

où  $\mathbf{P} = \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^T / |\mathbf{r}|^2$  est un projecteur sur la direction de  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{Q} = \mathbf{1} - \mathbf{P}$  le projecteur sur l'espace orthogonal des mouvements rotationnels. Ces projecteurs vérifient les relations générales de projecteurs,  $\mathbf{P}^2 = \mathbf{P}$ ,  $\mathbf{Q}^2 = \mathbf{Q}$ ,  $\mathbf{P}^T = \mathbf{P}$ ,

$\mathbf{Q}^T = \mathbf{Q}$ , et d'une manière évidente  $\mathbf{P} + \mathbf{Q} = \mathbf{1}$  et  $\mathbf{P} \cdot \mathbf{Q} = \mathbf{0}$ . Les formes matricielles correspondantes explicites sont

$$\mathbf{P} = \frac{1}{x^2 + y^2 + z^2} \begin{pmatrix} x^2 & xy & xz \\ xy & y^2 & yz \\ xz & yz & z^2 \end{pmatrix}, \quad (\text{VI.17})$$

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} 1 - \frac{x^2}{x^2+y^2+z^2} & -\frac{xy}{x^2+y^2+z^2} & -\frac{xz}{x^2+y^2+z^2} \\ -\frac{xy}{x^2+y^2+z^2} & 1 - \frac{y^2}{x^2+y^2+z^2} & -\frac{yz}{x^2+y^2+z^2} \\ -\frac{xz}{x^2+y^2+z^2} & -\frac{yz}{x^2+y^2+z^2} & 1 - \frac{z^2}{x^2+y^2+z^2} \end{pmatrix}. \quad (\text{VI.18})$$

L'utilisation de la forme ci-dessus des projecteurs dans la décomposition (VI.16) mène à

$$T = \underbrace{\frac{m(\mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{r}})^2}{2|\mathbf{r}|^2}}_{T_{\parallel}} + \underbrace{\frac{|\mathbf{L}|^2}{2m|\mathbf{r}|^2}}_{T_{\perp}}. \quad (\text{VI.19})$$

On voit bien que  $T_{\parallel}$  et  $T_{\perp}$  correspondant, respectivement, aux mouvements en direction de  $\mathbf{r}$  et aux mouvements sur une sphère de rayon  $|\mathbf{r}|$  constant.

**2.2. Dynamique classique en coordonnées généralisées.** Utilisant la formulation variationnelle de la mécanique classique par Hamilton et Lagrange, on dérive les fameuses équations de Hamilton [8],

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k}, \quad (\text{VI.20})$$

$$\frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k}, \quad (\text{VI.21})$$

où  $q_k$  les coordonnées généralisées pour la description du problème,  $p_k$  sont les quantités du mouvement associées, et  $\mathcal{H}(p, q, t)$  est la fonction de Hamilton qui représente l'énergie du système. Elle est construite selon

$$\mathcal{H}(p, q, t) = \sum_k p_k \dot{q}_k - \mathcal{L}(q, \dot{q}, t), \quad (\text{VI.22})$$

où  $L = T - V$  est la fonction de Lagrange, exprimé en  $q_k$  et  $\dot{q}_k$ , et les quantités du mouvement sont obtenues par

$$p_k = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k}. \quad (\text{VI.23})$$

Dans l'expression (VI.22) pour l'hamiltonien, les vitesses  $\dot{q}_k$  sont éliminées en faveur des quantités du mouvement  $p_k$ , en utilisant la relation (VI.23).

Sachant que le mouvement d'une masse ponctuelle dans un champ central  $V(r)$  s'effectue dans un plan, dont la normale pointe en direction du moment

cinétique conservé, le mouvement peut être décrit en coordonnées polaires,  $r, \phi$ , et la fonction de Lagrange a la forme

$$\mathcal{L} = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2) - V(r). \quad (\text{VI.24})$$

Avec (VI.22) et (VI.23) on dérive l'hamiltonien

$$\mathcal{H} = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\phi^2}{2mr^2} + V(r). \quad (\text{VI.25})$$

Comme  $V$  ne dépend pas  $\phi$ , il suit que

$$\frac{dp_\phi}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \phi} = 0 \quad \Rightarrow p_\phi \equiv L = \text{cste}. \quad (\text{VI.26})$$

Ici  $L$  est le moment cinétique conservé, et l'hamiltonien peut être écrit comme fonction de  $r$  et  $p_r$  seul,

$$\boxed{\mathcal{H} = \underbrace{\frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2}}_T + V(r)} \quad (\text{VI.27})$$

Exprimant l'énergie cinétique par  $q_k$  et  $\dot{q}_k$ ,

$$T = \frac{m}{2}\dot{r}^2 + \frac{L^2}{2mr^2}, \quad (\text{VI.28})$$

on reconnaît la décomposition (VI.19) de l'énergie cinétique, qui est ici obtenue d'une manière naturelle par le choix des coordonnées  $q_k$  adapté à la symétrie du problème.

**2.3. Opérateur du moment cinétique.** En mécanique quantique, les composantes du moment cinétique  $\hat{L}$  sont représentés par

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \quad (\text{VI.29})$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z, \quad (\text{VI.30})$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x, \quad (\text{VI.31})$$

et les représentations matricielles dans la base  $|\mathbf{r}\rangle$  sont par conséquent

$$\langle \mathbf{r} | \hat{L}_x | \mathbf{r}' \rangle = -i\hbar(y\partial_z - z\partial_y)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (\text{VI.32})$$

$$\langle \mathbf{r} | \hat{L}_y | \mathbf{r}' \rangle = -i\hbar(z\partial_x - x\partial_z)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (\text{VI.33})$$

$$\langle \mathbf{r} | \hat{L}_z | \mathbf{r}' \rangle = -i\hbar(x\partial_y - y\partial_x)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{VI.34})$$

Pour les considérations suivantes il est utile d'introduire des opérateurs différentielles

$$\hat{\rho}_x := y\partial_z - z\partial_y, \quad (\text{VI.35})$$

$$\hat{\rho}_y := z\partial_x - x\partial_z, \quad (\text{VI.36})$$

$$\hat{\rho}_z := x\partial_y - y\partial_x, \quad (\text{VI.37})$$

qui sont les générateurs d'une rotation infinitésimale dans l'espace des fonctions de  $\mathbf{r}$ ,

$$f(\mathbf{D}(\mathbf{e}_k, \epsilon) \cdot \mathbf{r}) \approx f(\mathbf{r}) + \epsilon \hat{\rho}_k f(\mathbf{r}), \quad (|\epsilon| \ll 1). \quad (\text{VI.38})$$

Avec ceci on obtient la représentation

$$\langle \mathbf{r} | \hat{L}_k | \mathbf{r}' \rangle = -i\hbar \hat{\rho}_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{VI.39})$$

pour les composantes du moment cinétique. Dans la suite on utilisera aussi les opérateurs différentiels

$$\hat{L}_k := -i\hbar \hat{\rho}_k, \quad \rho = x, y, z. \quad (\text{VI.40})$$

Les composantes du moment cinétique peuvent, bien entendu, aussi être représentées dans la base  $|\mathbf{p}\rangle$ . Dans ce cas on obtient en analogie avec (VI.32)

$$\langle \mathbf{p} | \hat{L}_x | \mathbf{p}' \rangle = i\hbar (p_y \partial_{p_z} - p_z \partial_{p_y}) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'), \quad (\text{VI.41})$$

$$\langle \mathbf{p} | \hat{L}_y | \mathbf{p}' \rangle = i\hbar (p_z \partial_{p_x} - p_x \partial_{p_z}) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'), \quad (\text{VI.42})$$

$$\langle \mathbf{p} | \hat{L}_z | \mathbf{p}' \rangle = i\hbar (p_x \partial_{p_y} - p_y \partial_{p_x}) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'). \quad (\text{VI.43})$$

En introduisant les générateurs d'une rotation infinitésimale dans l'espace des fonctions de  $\mathbf{p}$ ,

$$\hat{\rho}_{p_x} := p_y \partial_{p_z} - p_z \partial_{p_y}, \quad (\text{VI.44})$$

$$\hat{\rho}_{p_y} := p_z \partial_{p_x} - p_x \partial_{p_z}, \quad (\text{VI.45})$$

$$\hat{\rho}_{p_z} := p_x \partial_{p_y} - p_y \partial_{p_x}, \quad (\text{VI.46})$$

on obtient en analogie avec (VI.39)

$$\langle \mathbf{p} | \hat{L}_k | \mathbf{p}' \rangle = i\hbar \hat{\rho}_{p_k} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'). \quad (\text{VI.47})$$

**2.4. Algèbre du moment cinétique.** On vérifie d'abord si le moment cinétique est une constante du mouvement si  $V(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r}|)$ , comme en mécanique classique. Dans ce cas, on doit trouver  $[\hat{H}, \hat{L}_k] = \hat{0}$ . Avec  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ , on décompose  $[\hat{H}, \hat{L}_k] = [\hat{T}, \hat{L}_k] + [\hat{V}, \hat{L}_k]$  et on calcule les deux derniers commutateurs dans les bases  $|\mathbf{p}\rangle$  et  $|\mathbf{r}\rangle$ , respectivement. On a d'abord

$$\langle \mathbf{r} | [\hat{V}, \hat{L}_k] | \mathbf{r}' \rangle = \int d^3 r'' \langle \mathbf{r} | \hat{V} | \mathbf{r}'' \rangle \langle \mathbf{r}'' | \hat{L}_k | \mathbf{r}' \rangle - \int d^3 r'' \langle \mathbf{r} | \hat{L}_k | \mathbf{r}'' \rangle \langle \mathbf{r}'' | \hat{V} | \mathbf{r}' \rangle. \quad (\text{VI.48})$$

Pour le premier terme on trouve

$$\begin{aligned} \int d^3 r'' \langle \mathbf{r} | \hat{V} | \mathbf{r}'' \rangle \langle \mathbf{r}'' | \hat{L}_k | \mathbf{r}' \rangle &= \int d^3 r'' V(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \{ -i\hbar \hat{\rho}_{k''} \delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}) \} \\ &= -i\hbar V(\mathbf{r}) \hat{\rho}_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \end{aligned}$$

et pour le deuxième

$$\begin{aligned} \int d^3 r'' \langle \mathbf{r} | \hat{L}_k | \mathbf{r}'' \rangle \langle \mathbf{r}'' | \hat{V} | \mathbf{r}' \rangle &= \int d^3 r'' \{ -i\hbar \hat{\rho}_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \} V(\mathbf{r}'') \delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}) \\ &= -i\hbar \hat{\rho}_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') = -i\hbar \hat{\rho}_k \{ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}) \} \\ &= -i\hbar V(\mathbf{r}) \hat{\rho}_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - i\hbar \{ \hat{\rho}_k V(\mathbf{r}) \} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned}$$

Il suit alors de (VI.48) que

$$\langle \mathbf{r} | [\hat{V}, \hat{L}_k] | \mathbf{r}' \rangle = -i\hbar \{ \hat{\rho}_k V(\mathbf{r}) \} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{VI.49})$$

Avec (VI.38) on voit que  $\hat{\rho}_k V(\mathbf{r}) = 0$  si  $V(\mathbf{D}(\mathbf{e}_k, \epsilon) \cdot \mathbf{r}) = V(\mathbf{r})$ , i.e. si  $V$  est invariant sous une rotation de l'argument  $\mathbf{r}$ . Ceci est le cas si  $V(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r}|)$ , et on peut conclure

$$\boxed{\langle \mathbf{r} | [\hat{V}, \hat{L}_k] | \mathbf{r}' \rangle = 0, \quad \text{si} \quad V(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r}|)} \quad (\text{VI.50})$$

Afin d'évaluer le commutateur  $[\hat{T}, \hat{L}_k]$  on peut procéder de la même façon que pour le commutateur  $[\hat{V}, \hat{L}_k]$ , utilisant la base  $|\mathbf{p}\rangle$  au lieu de la base  $|\mathbf{r}\rangle$ . Ceci donne d'abord

$$\langle \mathbf{p} | [\hat{T}, \hat{L}_k] | \mathbf{p}' \rangle = \int d^3 p'' \langle \mathbf{p} | \hat{T} | \mathbf{p}'' \rangle \langle \mathbf{p}'' | \hat{L}_k | \mathbf{p}' \rangle - \int d^3 p'' \langle \mathbf{p} | \hat{L}_k | \mathbf{p}'' \rangle \langle \mathbf{p}'' | \hat{T} | \mathbf{p}' \rangle, \quad (\text{VI.51})$$

où  $\langle \mathbf{p} | \hat{T} | \mathbf{p}' \rangle = T(\mathbf{p}) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$  et  $T(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2 / (2m)$ . En utilisant les éléments de matrice (VI.41), on trouve en analogie avec (VI.49)

$$\langle \mathbf{p} | [\hat{T}, \hat{L}_k] | \mathbf{p}' \rangle = i\hbar \{ \hat{\rho}_{p_k} T(\mathbf{p}) \} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'). \quad (\text{VI.52})$$

Or, comme  $T(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2 / (2m) = T(|\mathbf{p}|)$ , il suit que  $\hat{\rho}_{p_k} T(\mathbf{p}) = 0$ , et par conséquent

$$\boxed{\langle \mathbf{p} | [\hat{T}, \hat{L}_k] | \mathbf{p}' \rangle = 0} \quad (\text{VI.53})$$

En résumé, on peut conclure que

$$\boxed{[\hat{H}, \hat{L}_k] = 0, \quad \text{si} \quad V(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r}|)} \quad (\text{VI.54})$$

Comme

$$[\hat{H}, \hat{L}_k^2] = [\hat{H}, \hat{L}_k] \hat{L}_k + \hat{L}_k [\hat{H}, \hat{L}_k]$$

il suit également que  $[\hat{H}, \hat{L}_k^2] = \hat{0}$  si  $[\hat{H}, \hat{L}_k] = \hat{0}$ , et par conséquent

$$\boxed{[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0, \quad \text{si} \quad V(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r}|)} \quad (\text{VI.55})$$

où  $\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ . Comme en mécanique classique, le moment cinétique est une constante du mouvement si le potentiel possède une symétrie sphérique. La loi de conservation est valable pour l'amplitude et pour chaque composante du moment cinétique par rapport à une base euclidienne.

Utilisant les bases  $|\mathbf{r}\rangle$  ou  $|\mathbf{p}\rangle$ , on trouve également les relations suivantes pour les commutateurs entre les composantes du moment cinétique :

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad \text{cycl} \quad (\text{VI.56})$$

$$[\hat{L}_k, \hat{L}^2] = \hat{0}. \quad (\text{VI.57})$$

On note que (VI.56) est aussi vérifiée par les composantes du spin, comme le montre l'éq. (II.5). Ceci confirme bien que le spin doit être interprété comme un moment cinétique intrinsèque.

**2.5. Dynamique quantique en coordonnées cartésiennes.** Comme en mécanique classique, l'énergie cinétique d'une particule quantique peut être décomposée en une radiale et une partie angulaire. Cette décomposition se fait par les projecteurs  $\mathbf{P}$  et  $\mathbf{Q}$  introduits dans (VI.17) et (VI.18), respectivement. Partant de l'équation de Schrödinger (VI.11) on écrit formellement

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta = -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \underbrace{\nabla \cdot \mathbf{P} \cdot \nabla}_{\Delta_r} + \underbrace{\nabla \cdot \mathbf{Q} \cdot \nabla}_{\Delta_\Omega} \right\}, \quad (\text{VI.58})$$

où la composante  $\Delta_r$  est explicitement donnée par

$$\Delta_r = \frac{1}{x^2 + y^2 + z^2} \left\{ x^2\partial_x^2 + y^2\partial_y^2 + z^2\partial_z^2 + 2xy\partial_{xy}^2 + 2xz\partial_{xz}^2 + 2yz\partial_{yz}^2 + 2x\partial_x + 2y\partial_y + 2z\partial_z \right\}, \quad (\text{VI.59})$$

et la composante angulaire par

$$\Delta_\Omega = \frac{1}{x^2 + y^2 + z^2} \left\{ (y^2 + z^2)\partial_x^2 + (x^2 + z^2)\partial_y^2 + (x^2 + y^2)\partial_z^2 - 2xy\partial_{xy}^2 - 2xz\partial_{xz}^2 - 2yz\partial_{yz}^2 - 2x\partial_x + 2y\partial_y - 2z\partial_z \right\}. \quad (\text{VI.60})$$

De première vue, ces décompositions ne sont pas particulièrement intéressantes, mais l'identité

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_\Omega = -\frac{\hbar^2\hat{\boldsymbol{\rho}}^2}{2m|\mathbf{r}|^2} = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2m|\mathbf{r}|^2}, \quad (\text{VI.61})$$

où  $\vec{\rho}$  est donné par (voir eqs. VI.44–VI.46)

$$\hat{\boldsymbol{\rho}} = \hat{\rho}_x\mathbf{e}_x + \hat{\rho}_y\mathbf{e}_y + \hat{\rho}_z\mathbf{e}_z, \quad (\text{VI.62})$$

montre que l'équation de Schrödinger peut être écrite dans une forme qui fait sortir l'analogie avec la décomposition de l'énergie dans la description classique,

$$i\hbar\partial_t\psi(\mathbf{r}, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2m|\mathbf{r}|^2} + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{VI.63})$$

**2.6. Dynamique quantique en coordonnées généralisées.** De la même façon que l'utilisation de coordonnées généralisées, adaptées à la symétrie du problème, conduit à une simplification des équations du mouvement qui fait apparaître les constantes du mouvement, ceci est le cas en mécanique classique. A cet effet on utilise des coordonnées sphériques. On ne peut pas utiliser le jeu de coordonnées polaires, comme en mécanique classique, car l'analogie du mouvement dans un plan perpendiculaire au moment cinétique conservé n'a pas de sens en mécanique quantique, où la particule n'est par définition pas localisée. Avec  $x = r \sin \theta \cos \phi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \phi$ ,  $z = r \cos \theta$ , le Laplacien prend la forme

$$\Delta = \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}}_{\Delta_r} + \underbrace{\frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\}}_{\Delta_\Omega}, \quad (\text{VI.64})$$

qui montre directement la séparation en une partie radiale et une partie angulaire. Utilisant que les opérateurs différentiels  $\hat{\rho}_x$ ,  $\hat{\rho}_y$ ,  $\hat{\rho}_z$  s'expriment

$$\hat{\rho}_x = i\hbar \left\{ \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} + \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right\}, \quad (\text{VI.65})$$

$$\hat{\rho}_y = i\hbar \left\{ \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right\}, \quad (\text{VI.66})$$

$$\hat{\rho}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad (\text{VI.67})$$

en coordonnées sphériques, l'équation de Schrödinger prend la forme

$$i\hbar\partial_t\psi(r, \Omega, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(r) \right\} \psi(r, \Omega, t) \quad (\text{VI.68})$$

où  $\Omega = (\theta, \phi)$ .

**2.7. Séparation de variables.** Afin d'étudier le mouvement d'une particule quantique dans un champ central, on part de l'équation de Schrödinger dans sa forme (VI.68), en utilisant la factorisation

$$\psi(r, \Omega, t) = f(t)u(r)v(\Omega), \quad \text{où} \quad f(t) = \exp(-iEt/\hbar). \quad (\text{VI.69})$$

Avec ceci on obtient d'abord l'équation de Schrödinger stationnaire,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(r) \right\} u(r)v(\Omega) = Eu(r)v(\Omega), \quad (\text{VI.70})$$

qui est résolue en deux étapes. La première est la solution de l'équation angulaire

$$\boxed{\hat{\mathbf{L}}^2 v(\Omega) = \lambda v(\Omega)} \quad (\text{VI.71})$$

qui ne possède de solutions que pour un spectre discret de valeurs propres,

$$\boxed{\lambda = l(l+1)\hbar^2} \quad (\text{VI.72})$$

Les fonctions d'ondes associées sont

$$\boxed{v(\theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi),} \quad (\text{VI.73})$$

$$\boxed{Y_{lm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \exp(im\phi) P_{lm}(\cos\theta).} \quad (\text{VI.74})$$

Ici  $Y_{lm}(\cdot)$  sont les fonctions *sphériques harmoniques* et  $P_{lm}(\cdot)$  les polynômes de Legendre associés. Ici  $l = 0, 1, 2, \dots$  et  $m = -l \dots l$ . Ils sont définis par

$$P_{lm}(x) = (-1)^m (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x), \quad (\text{VI.75})$$

où  $P_l(x)$  sont les polynômes de Legendre,

$$P_0(x) = 1$$

$$P_1(x) = x$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2} (3x^2 - 1)$$

...

Les fonctions  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  sont normalisées tel que

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta d\phi |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = 1. \quad (\text{VI.76})$$

L'insertion de (VI.73) dans (VI.70) mène à l'équation pour la partie radiale

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right\} u(r) = Eu(r). \quad (\text{VI.77})$$

qui peut encore être réarrangée

$$\boxed{\left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} u(r) = 0} \quad (\text{VI.78})$$

### 3. Applications

**3.1. Particule libre.** Partant de l'équation (VI.78) on discute d'abord le cas de la particule libre, i.e.  $V \equiv 0$ ,

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} u(r) = 0 \quad (\text{VI.79})$$

La solution de cette équation différentielle a la forme générale

$$u(r) = C_1 j_l(r/r_0) + C_2 y_l(r/r_0), \quad r_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}}. \quad (\text{VI.80})$$

où  $j_l(x)$  et  $y_l(x)$  sont les fonctions de Bessel sphériques de premier et deuxième espèce, respectivement. Les dernières, étant singulières à  $r = 0$ , doivent être exclues comme solution d'une équation de Schrödinger, car  $|\psi(r, \Omega, t)|^2 = |u(r)|^2 |v(\Omega)|^2$  est une densité de probabilité, ce que nécessite que  $u$  doit être définie pour  $r \geq 0$ . Par conséquent,  $C_2 \equiv 0$  et

$$u(r) \propto j_l(r/r_0) \quad (\text{VI.81})$$

On note pourtant que les solutions pour  $u(r)$  qui sont données par (VI.81) ne sont pas normalisables pour  $E > 0$ ,

$$\int_0^\infty dr r^2 |u(r)|^2 = +\infty \quad \text{pour } E > 0. \quad (\text{VI.82})$$

De la même façon que les ondes planes correspondent aux particules à quantité de mouvement précise, les fonctions  $u(r) \propto j_l(r/r_0)$  correspondent aux particules à moment cinétique précis, et dans les deux cas la fonction d'onde ne peut pas être normalisée, car une particule libre ne peut pas être localisée d'après la relation d'incertitude de Heisenberg. Remarque : A l'intérieur d'un puits de potentiel, on pourrait également considérer des énergies  $E < 0$ , ce qui mènerait à des valeurs  $r_0$  imaginaires (voir la définition dans l'éq. (VI.80)).

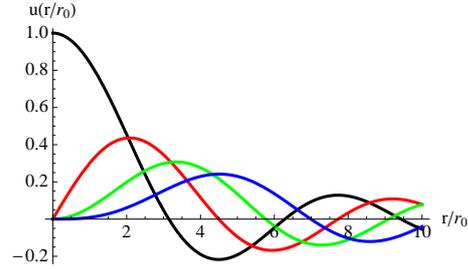


FIGURE VI.1. Fonctions d'onde radiale pour la particule libre (noir :  $l = 0$ , rouge :  $l = 1$ , vert :  $l = 2$ , bleue :  $l = 3$ ).

**3.2. Atome d'hydrogène.** On considère maintenant le solution pour la fonction radiale  $u(r)$  de l'équation (VI.78) pour un électron dans un potentiel de Coulomb produit par le noyau d'un atome,

$$V(r) = -\frac{\beta}{r}, \quad \beta = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (\text{VI.83})$$

Ici  $-e$  est la charge de l'électron et  $+Ze$  celle du noyau. A part la considération du spin, on obtient ainsi un modèle simple pour un atome alcalin. Comme pour la solution générale dans le cas de la particule libre, la solution générale de l'équation (VI.78) comporte deux solutions de base, dont une n'est pas régulière. La solution régulière a la forme

$$u(r) \propto \exp(-ir/r_0) L\left(-l-1-\frac{i\beta}{\beta_0}, 2l+1, \frac{2ir}{r_0}\right), \quad (\text{VI.84})$$

$$\beta_0 = \sqrt{\frac{2E}{m}} \hbar, \quad (\text{VI.85})$$

où  $L(a, b, z)$  sont les fonctions de Laguerre généralisées [7]. Les fonctions  $u(r)$  ne doivent pas seulement vérifier la condition de régularité pour  $r \geq 0$ , mais également la condition  $\lim_{r \rightarrow \infty} |u(r)|^2 = 0$ . L'expression (VI.84) montre tout de suite que  $E < 0$  est une condition, car

$$r_0 = -i \frac{\hbar}{\sqrt{2m|E|}} = -i|r_0|, \quad (\text{VI.86})$$

$$\beta_0 = i \sqrt{\frac{2|E|}{m}} \hbar = i|\beta_0|, \quad (\text{VI.87})$$

et par conséquent  $\exp(-ir/r_0)$  devient l'exponentielle décroissante  $\exp(-r/|r_0|)$ . Le comportement du facteur  $L(\cdot)$  doit aussi être vérifié. Toute croissance exponentielle peut être exclue si  $L(\cdot)$  est un polynôme. Ceci est le cas si le premier argument est un entier  $\geq 0$ ,

$$-l-1-\frac{i\beta}{\beta_0} = k, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{VI.88})$$

Ceci mène à

$$\beta_0^2 = -\frac{\beta^2}{(k+l+1)^2},$$

et si l'on introduit

$$n = k + l + 1 \quad (\text{VI.89})$$

on obtient avec (VI.87)

$$E = -\frac{m}{2\hbar^2} \left( \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{n^2} \quad (\text{VI.90})$$

La relation (VI.89) montre effectivement que

$$n = 1, 2, \dots, \quad \text{et} \quad l = 0, \dots, n-1 \quad (\text{VI.91})$$

Les fonctions d'onde radiales associées sont alors

$$u_{n,l}(r) \propto L\left(n-l-1, 2l+1, -\frac{2r}{|r_0|}\right) \quad (\text{VI.92})$$

La relation (VI.90) a été trouvée empiriquement par des expériences spectroscopiques sur des métaux alcalins.

## Chapitre 7

### Statistique quantique

Dans ce chapitre on tracera les bases de la statistique quantique, introduisant d'abord l'opérateur de densité qui est l'analogie du facteur de Boltzmann de la physique statistique classique. L'opérateur de densité sera ensuite utilisé afin de définir la distribution de Wigner, qui est une distribution dans l'espace de phases qui ressemble à celle connue de la physique statistique classique. La dernière section sera dédiée à la définition et aux propriétés des fonctions de temps temporelles, telles qu'elles sont sondées par différents types de spectroscopie.

#### 1. Opérateur de densité

Nous avons vu que la valeur moyenne d'une observable  $A$  pour un système dans un état  $|\psi\rangle$  est donnée par

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle. \quad (\text{VII.1})$$

On considère maintenant la situation où le système considéré est avec une probabilité  $p_n$  dans l'état  $|u_n\rangle$ , où  $n = 0, 1, 2, \dots$ . La valeur moyenne observée est alors une moyenne statistique sur les moyennes quantiques  $\langle u_n | \hat{A} | u_n \rangle$ ,

$$\boxed{\langle A \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} p_n \langle u_n | \hat{A} | u_n \rangle} \quad (\text{VII.2})$$

Les probabilités  $p_n$  doivent vérifier

$$\sum_n p_n = 1. \quad (\text{VII.3})$$

Dans la suite  $|u_n\rangle$  sont les états propres de l'hamiltonien,

$$\hat{H} |u_n\rangle = E_n |u_n\rangle \quad (\text{VII.4})$$

et les probabilités ont la forme

$$p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}, \quad \text{où} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (\text{VII.5})$$

et  $Z$  est la fonction de partition,

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}, \quad (\text{VII.6})$$

qui normalise les probabilités, tel que  $\sum_{n=0}^{\infty} p_n = 1$ . Le paramètre  $k_B$  est la constante de Boltzmann<sup>1</sup> et  $T$  est la température en Kelvin. En introduisant l'opérateur de densité

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \quad (\text{VII.7})$$

la module moyenne (VII.2) peut être écrite sous la forme

$$\langle \overline{A} \rangle = \text{tr} \left\{ \hat{\rho} \hat{A} \right\}, \quad (\text{VII.8})$$

où "tr" dénote la trace d'une matrice. Utilisant que

$$\hat{\rho} |u_n\rangle = p_n |u_n\rangle \quad (\text{VII.9})$$

on trouve en fait,

$$\begin{aligned} \text{tr} \left\{ \hat{\rho} \hat{A} \right\} &= \sum_{n=0}^{\infty} \langle u_n | \hat{\rho} \hat{A} | u_n \rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{Z} \langle u_n | e^{-\beta \hat{H}} \hat{A} | u_n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \langle u_n | \hat{A} | u_n \rangle = \langle \overline{A} \rangle. \end{aligned}$$

On remarque que

$$\text{tr} \left\{ \hat{\rho} \right\} = 1 \quad (\text{VII.10})$$

et que l'opérateur de densité est hermitien,  $\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$ .

## 2. Distribution de Wigner

La distribution de Wigner a été nommée d'après E. Wigner<sup>2</sup> et introduite par lui en 1932, afin de définir une distribution dans l'espace de phases qui est similaire à celle pour les systèmes hamiltoniens classiques [9]. Elle peut être définie pour un état pur aussi bien que pour un mélange statistique d'états. Elle permet par exemple d'écrire

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp dx \left( \frac{p^2}{2m} + V(x) \right) W_\psi(p, x), \quad (\text{VII.11})$$

où  $W_\psi(p, x)$  est la densité de Wigner associée à l'état  $|\psi\rangle$ . Afin de garder les formules si compactes que possibles on considéra ici un espace de phase de dimension minimale, où l'état d'un système hamiltonien classique est décrit

1.  $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

2. Eugene Paul Wigner, physicien théoricien hongrois, naturalisé américain, 1902-1995.

par un point  $(x, p)$  dans l'espace de phase, où  $x$  la position d'une particule et  $p$  la quantité de mouvement associée.

**2.1. Définition pour un état pur.** Pour un état  $|\psi\rangle$  la distribution de Wigner peut être définie en deux formes équivalentes. Si l'état  $|\psi\rangle$  est représenté dans l'espace des positions, i.e. par une fonction d'ondes  $\psi(x) \equiv \langle x|\psi\rangle$ , on définit

$$W_\psi(p, x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{\frac{i}{\hbar}py} \psi^* \left( x + \frac{y}{2} \right) \psi \left( x - \frac{y}{2} \right) \quad (\text{VII.12})$$

une dépendance possible  $|\psi\rangle$  du temps n'es pas explicitement indiquée ici. En utilisant la représentation "quantité de mouvement", qui est définie par la transformée de Fourier  $x \rightarrow p$ ,

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{i}{\hbar}px} \psi(x), \quad (\text{VII.13})$$

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar}xp} \tilde{\psi}(p), \quad (\text{VII.14})$$

on dérive la forme équivalente

$$W_\psi(p, x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} du e^{-\frac{i}{\hbar}xu} \tilde{\psi}^* \left( p + \frac{u}{2} \right) \tilde{\psi} \left( p - \frac{u}{2} \right) \quad (\text{VII.15})$$

**Preuve :** Insertion de l'expression (VII.14) dans (VII.12) on obtient dans un premier pas

$$\begin{aligned} W_\psi(p, x) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{\frac{i}{\hbar}py} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp' e^{\frac{i}{\hbar}p'(x+y/2)} \tilde{\psi}(p') \right\}^* \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp'' e^{\frac{i}{\hbar}p''(x-y/2)} \tilde{\psi}(p'') \right\} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp' dp'' \underbrace{\left\{ \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{\frac{i}{\hbar}y(p-(p'+p'')/2)} \right\}}_{\delta(p-(p'+p'')/2)} e^{-\frac{i}{\hbar}x(p'-p'')} \tilde{\psi}^*(p') \tilde{\psi}(p''). \end{aligned}$$

Avec les nouvelles variables  $u = p' - p''$  and  $v = (p' + p'')/2$ , qui mènent à la matrice Jacobi

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial p'} & \frac{\partial u}{\partial p''} \\ \frac{\partial v}{\partial p'} & \frac{\partial v}{\partial p''} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \text{with } |\mathbf{J}| = 1,$$

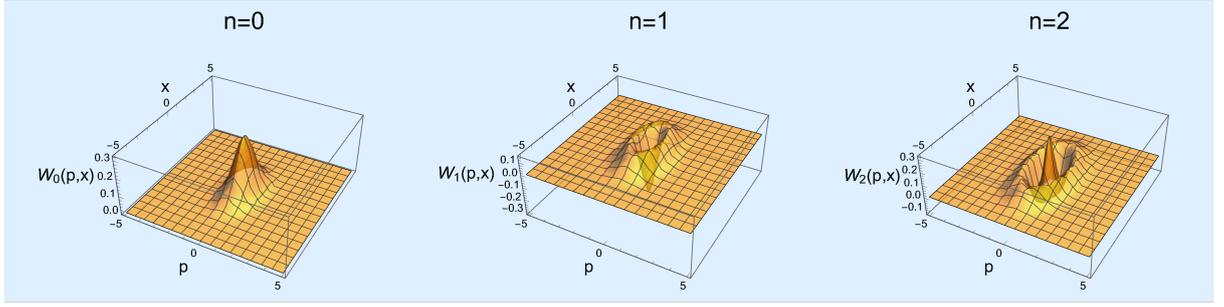


FIGURE VII.1. Distribution de Wigner pour les premiers états propres de l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique.

on obtient

$$\begin{aligned} W_\psi(p, x) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dudv \delta(p - v) e^{-\frac{i}{\hbar}xu} \tilde{\psi}^* \left( v + \frac{u}{2} \right) \tilde{\psi} \left( v - \frac{u}{2} \right) \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} du e^{-\frac{i}{\hbar}xu} \tilde{\psi}^* \left( p + \frac{u}{2} \right) \tilde{\psi} \left( p - \frac{u}{2} \right), \end{aligned}$$

en utilisant que  $p' = v + u/2$  et  $p'' = v - u/2$ .

**2.2. Propriétés.** Dans la suite seront listées les propriétés essentielles de la distribution de Wigner :

- **La fonction de Wigner est réelle.**

$$\boxed{W_\psi^*(p, x) = W_\psi(p, x)} \quad (\text{VII.16})$$

**Preuve :** Il suit de l'eq. (VII.12) que

$$W_\psi^*(p, x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\frac{i}{\hbar}py} \psi \left( x + \frac{y}{2} \right) \psi^* \left( x - \frac{y}{2} \right)$$

et avec le changement de variable  $y \rightarrow -y$  on obtient

$$W_\psi^*(p, x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{\frac{i}{\hbar}py} \psi \left( x - \frac{y}{2} \right) \psi^* \left( x + \frac{y}{2} \right) = W_\psi(p, x) \quad \square$$

La fonction de Wigner n'est en revanche pas forcément positive et ne peut donc pas être considérée comme une vraie densité de probabilités. La figure VII.1 illustre ce point pour les distributions de Wigner qui sont associées avec les premiers états propres de l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique.

- **Distributions marginales et normalisation.** La fonction de Wigner est normalisée,

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp dx W_{\psi}(p, x) = 1} \quad (\text{VII.17})$$

et elle a les distributions marginales suivantes en  $x$  et  $p$ , respectivement,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp W_{\psi}(p, x) = |\psi(x)|^2 \quad (\text{VII.18})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx W_{\psi}(p, x) = |\tilde{\psi}(p)|^2 \quad (\text{VII.19})$$

**Preuve :** Il suit de l'éq. (VII.12) que

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} dp W_{\psi}(p, x) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp \left\{ \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{\frac{i}{\hbar}py} \psi^* \left( x + \frac{y}{2} \right) \psi \left( x - \frac{y}{2} \right) \right\} \\ & \int_{-\infty}^{+\infty} dy \underbrace{\left\{ \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar}py} \right\}}_{\delta(y)} \psi^* \left( x + \frac{y}{2} \right) \psi \left( x - \frac{y}{2} \right) = |\psi(x)|^2 \square \end{aligned}$$

D'une manière similaire il suit de l'éq. (VII.15)

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} dx W_{\psi}(p, x) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left\{ \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} du e^{-\frac{i}{\hbar}xu} \tilde{\psi}^* \left( p + \frac{u}{2} \right) \tilde{\psi} \left( u - \frac{u}{2} \right) \right\} \\ & \int_{-\infty}^{+\infty} dy \underbrace{\left\{ \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{i}{\hbar}xu} \right\}}_{\delta(u)} \tilde{\psi}^* \left( p + \frac{u}{2} \right) \tilde{\psi} \left( p - \frac{u}{2} \right) = |\tilde{\psi}(p)|^2 \square \end{aligned}$$

Comme  $\int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi(x)|^2 = 1$  et  $\int_{-\infty}^{+\infty} dp |\tilde{\psi}(p)|^2 = 1$ , la validité de la relation (VII.17) est prouvée.

- **Valeurs moyennes.** Pour les observables de la forme

$$\boxed{a(p, x) = f(x) + g(p)} \quad (\text{VII.20})$$

les valeurs moyennes correspondantes peuvent être calculées comme moyennes dans l'espace de phases

$$\boxed{\langle a \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp dx W(p, x) a(p, x)} \quad (\text{VII.21})$$

**Preuve :** Les éqs. (VII.18) et (VII.19) impliquent que

$$\begin{aligned}\langle a \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp dx W(p, x) a(p, x) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi(x)|^2 f(x) + \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\tilde{\psi}(p)|^2 g(p) \quad \square\end{aligned}$$

- **Probabilités de transition en termes de distributions de Wigner.** Pour deux états  $|\phi\rangle$  and  $|\psi\rangle$  on a

$$\boxed{|\langle \phi | \psi \rangle|^2 = 2\pi\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp dx W_\phi(p, x) W_\psi(p, x)} \quad (\text{VII.22})$$

**Proof :** Comme la distribution de Wigner est réelle on peut écrire

$$\begin{aligned}2\pi\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp dx W_\phi(p, x) W_\psi(p, x) \\ = 2\pi\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp dx W_\phi(p, x) W_\psi^*(p, x)\end{aligned}$$

ce qui devient explicitement

$$\begin{aligned}2\pi\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp dx \left\{ \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{i\frac{p}{\hbar}y} \phi^* \left( x + \frac{y}{2} \right) \phi \left( x - \frac{y}{2} \right) \right\} \\ \times \left\{ \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dy' e^{-i\frac{p}{\hbar}y'} \psi \left( x + \frac{y'}{2} \right) \psi^* \left( x - \frac{y'}{2} \right) \right\} \\ = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dy dy' \int_{-\infty}^{+\infty} dx \underbrace{\left\{ \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{i\frac{p}{\hbar}(y-y')} \right\}}_{\delta(y-y')} \\ \times \phi^* \left( x + \frac{y}{2} \right) \psi \left( x + \frac{y'}{2} \right) \phi \left( x - \frac{y}{2} \right) \psi^* \left( x - \frac{y'}{2} \right) \\ = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dy dx \phi^* \left( x + \frac{y}{2} \right) \psi \left( x + \frac{y}{2} \right) \phi \left( x - \frac{y}{2} \right) \psi^* \left( x - \frac{y}{2} \right).\end{aligned}$$

Ici on introduit les nouvelles variables  $u = x + y/2$  and  $v = x - y/2$ , qui mènent à la matrice de Jacobi

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial u}{\partial x} \\ \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 1 \\ -\frac{1}{2} & 1 \end{pmatrix}, \quad \text{with } |\mathbf{J}| = 1.$$

Avec  $x = (u + v)/2$  et  $y = u - v$  on a  $x + y/2 = u$  et  $x - y/2 = v$ , tel que

$$\begin{aligned} 2\pi\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp dx W_\phi(p, x) W_\psi(p, x) \\ = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} du dv \phi^*(u) \psi(u) \phi(v) \psi^*(v) \\ = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} du \phi^*(u) \psi(u) \right|^2 = |\langle \phi | \psi \rangle|^2 \square \end{aligned}$$

On remarque que  $dy dx = dy \wedge dx = -dx \wedge dy$ . Pour cette raison  $y$  est la première et  $x$  la seconde variable en  $u = u(y, x)$  et  $v = v(y, x)$ .

**2.3. Statistique quantique.** Nous traitons maintenant le cas d'une moyenne thermique de distributions de Wigner qui représente la généralisation de la distribution d'équilibre dans l'espace de phases d'un système hamiltonien classique. La définition (VII.12) est ici remplacée par

$$\rho(p, x) = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} W_n(p, x) \quad (\text{VII.23})$$

où  $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$  est la fonction de partition et

$$W_n(p, x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{\frac{i}{\hbar} p y} u_n^* \left( x + \frac{y}{2} \right) u_n \left( x - \frac{y}{2} \right). \quad (\text{VII.24})$$

Utilisant que  $u_n(x) \equiv \langle x | u_n \rangle$ , l'expression (VII.23) peut être écrite sous la forme

$$\rho(p, x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{\frac{i}{\hbar} p y} \langle x - y/2 | \hat{\rho} | x + y/2 \rangle \quad (\text{VII.25})$$

où  $\hat{\rho}$  est l'opérateur de densité. La preuve est donnée ci-dessous,

$$\begin{aligned} \rho(p, x) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{\frac{i}{\hbar} p y} \left\{ \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} u_n^* \left( x + \frac{y}{2} \right) u_n \left( x - \frac{y}{2} \right) \right\} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{\frac{i}{\hbar} p y} \left\{ \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \langle x - y/2 | u_n \rangle \langle u_n | x + y/2 \rangle \right\} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{\frac{i}{\hbar} p y} \langle x - y/2 | \hat{\rho} | x + y/2 \rangle \quad \square \end{aligned}$$

Le but est maintenant de dériver un développement systématique de la fonction de Wigner qui permet de voir qu'elle converge vers la distribution

d'équilibre classique dans la limit  $\hbar \rightarrow 0$  et de donner les premières corrections quantiques. On écrit d'abord

$$\begin{aligned}\rho(p, x) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\frac{i}{\hbar}p(x-y/2)} \langle x - y/2 | \hat{\rho} | x + y/2 \rangle e^{\frac{i}{\hbar}p(x+y/2)} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \langle x - y/2 | e^{-\frac{i}{\hbar}p\hat{x}} \hat{\rho} e^{\frac{i}{\hbar}p\hat{x}} | x + y/2 \rangle.\end{aligned}$$

Utilisant que l'opérateur de position agit comme opérateur de translation infinitésimale dans l'espace de la quantité du mouvement,

$$e^{-\frac{i}{\hbar}p'\hat{x}} f(\hat{p}) e^{\frac{i}{\hbar}p'\hat{x}} = f(\hat{p} + p'\hat{1}), \quad (\text{VII.26})$$

on peut écrire

$$\rho(p, x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{Z} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \langle x - y/2 | e^{-\beta\hat{H}'(p)} | x + y/2 \rangle \quad (\text{VII.27})$$

où  $\hat{H}'(p)$  est l'hamiltonien "décalé"

$$\hat{H}'(p) = \frac{(\hat{p} + p\hat{1})^2}{2m} + V(\hat{x}) \quad (\text{VII.28})$$

Expansion de  $\hat{H}'(p)$

$$\hat{H}'(p) = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m}}_{\hat{H}} + V(\hat{x}) + \frac{p}{m}\hat{p} + \frac{p^2}{2m}\hat{1},$$

donne la forme alternative

$$\rho(p, x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{e^{-\beta\frac{p^2}{2m}}}{Z} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \langle x - y/2 | e^{-\beta(\hat{H} + \frac{p}{m}\hat{p})} | x + y/2 \rangle \quad (\text{VII.29})$$

Le prédateur  $e^{-\beta\frac{p^2}{2m}}$  est la partie cinétique du facteur de Boltzmann et on cherche maintenant une expression pour  $\rho(p, x)$  où le facteur  $e^{-\beta V(x)}$  apparaît également, tel qu'il y ait une relation entre  $\rho(p, x)$  et la distribution de Boltzmann classique. Afin d'obtenir une telle expression on écrit

$$e^{-\beta(\hat{H} + \frac{p}{m}\hat{p})} = e^{-\beta\hat{V}} \hat{A}(\beta) \quad (\text{VII.30})$$

où

$$\hat{A}(\beta) = e^{\beta\hat{V}} e^{-\beta(\hat{H} + \frac{p}{m}\hat{p})} \quad (\text{VII.31})$$

Avec cette définition la distribution de Wigner prend la forme

$$\rho(p, x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}}{Z} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\beta V(x-y/2)} \langle x - y/2 | \hat{A}(\beta) | x + y/2 \rangle \quad (\text{VII.32})$$

Comme  $\hat{H} = \hat{p}^2/(2m) + \hat{V}$ , l'opérateur  $\hat{A}(\beta)$  vérifie l'équation différentielle

$$\frac{\partial \hat{A}(\beta)}{\partial \beta} = -e^{\beta \hat{V}} \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{p}{m} \hat{p} \right) e^{-\beta \hat{V}} \hat{A}(\beta). \quad (\text{VII.33})$$

Intégration par rapport  $\beta$  donne une équation intégrale pour  $\hat{A}(\beta)$ . Imposant que  $\hat{A}(0) = \hat{1}$ , on obtient l'équation

$$\hat{A}(\beta) = \hat{1} - \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda \hat{V}} \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{p}{m} \hat{p} \right) e^{-\lambda \hat{V}} \hat{A}(\lambda), \quad (\text{VII.34})$$

qui peut être résolu d'une manière itérative. Avec la définition

$$\hat{\kappa}(\beta) = e^{\beta \hat{V}} \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{p}{m} \hat{p} \right) e^{-\beta \hat{V}} \quad (\text{VII.35})$$

on obtient la série formelle

$$\hat{A}(\beta) = \hat{1} + \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \int_0^\beta \int_0^{\beta_1} \dots \int_0^{\beta_{k-1}} d\beta_1 \dots d\beta_k \hat{\kappa}(\beta_1) \dots \hat{\kappa}(\beta_k) \quad (\text{VII.36})$$

On considère maintenant le développement limité de cette expression autour de  $\beta = 0$ . Comme  $\beta = 1/(k_B T)$ , ceci est un développement à haute température du point de vue physique. Pour  $n = 2$  on a

$$\hat{A}(\beta) \approx \hat{1} - \int_0^\beta d\beta_1 \hat{\kappa}(\beta_1) + \int_0^\beta \int_0^{\beta_1} d\beta_1 d\beta_2 \hat{\kappa}(\beta_1) \hat{\kappa}(\beta_2), \quad (\text{VII.37})$$

ce qui montre que

$$\begin{aligned} \hat{A}'(\beta) &= -\hat{\kappa}(\beta) + \int_0^\beta d\beta_1 \hat{\kappa}(\beta) \hat{\kappa}(\beta_1), \\ \hat{A}''(\beta) &= -\hat{\kappa}'(\beta) + \int_0^\beta d\beta_1 \hat{\kappa}'(\beta) \hat{\kappa}(\beta_1) + \hat{\kappa}^2(\beta). \end{aligned}$$

Par conséquent

$$\hat{A}(\beta) \approx \hat{A}(0) + \beta \hat{A}'(0) + \frac{\beta^2}{2} \hat{A}''(0) = \hat{1} - \beta \hat{\kappa}(0) + \frac{\beta^2}{2} (\hat{\kappa}^2(0) - \hat{\kappa}'(0)). \quad (\text{VII.38})$$

Avec l'expression (VII.35) pour  $\hat{\kappa}(\beta)$  ceci devient

$$\hat{A}(\beta) \approx \hat{1} - \beta \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{p}{m} \hat{p} \right) + \frac{\beta^2}{2} \left( \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{p}{m} \hat{p} \right)^2 - \left[ \hat{V}, \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{p}{m} \hat{p} \right] \right), \quad (\text{VII.39})$$

On peut donner une interprétation physique à cette expression pour  $\hat{A}$  en utilisant que

$$[f(\hat{x}), \hat{p}] = i\hbar \frac{\partial f(\hat{x})}{\partial \hat{x}}.$$

Avec cette identité on obtient

$$[\hat{p}, V(\hat{x})] = -[V(\hat{x}), \hat{p}] = -i\hbar \frac{\partial V(\hat{x})}{\partial \hat{x}},$$

et en utilisant que  $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] - [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$ , il suit que

$$[\hat{p}^2, \hat{V}] = \hat{p} [\hat{p}, \hat{V}] - [\hat{p}, \hat{V}] \hat{p} = [\hat{p}, [\hat{p}, \hat{V}]] = -\hbar^2 \frac{\partial^2 V(\hat{x})}{\partial \hat{x}^2}.$$

L'approximation de deuxième ordre en  $\beta$  pour  $\hat{A}$  devient donc

$$\hat{A}(\beta) \approx \hat{1} - \beta \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{p}{m} \hat{p} \right) + \frac{\beta^2}{2} \left( \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{p}{m} \hat{p} \right)^2 - i\hbar \frac{p}{m} \frac{\partial V(\hat{x})}{\partial \hat{x}} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 V(\hat{x})}{\partial \hat{x}^2} \right). \quad (\text{VII.40})$$

Il suit maintenant des relations (VII.29) et (VII.30) que

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \langle x - y/2 | e^{-\beta(\hat{H} + \frac{p}{m}\hat{p})} | x + y/2 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dy \langle x - y/2 | e^{-\beta\hat{V}} \hat{A}(\beta) | x + y/2 \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\beta V(x-y/2)} \langle x - y/2 | \hat{A}(\beta) | x + y/2 \rangle, \end{aligned} \quad (\text{VII.41})$$

où l'expression (VII.40) doit être insérée. On utilise maintenant l'identité auxiliaire

$$\langle x - y/2 | f(\hat{p}) | x + y/2 \rangle = f(i\hbar \partial_y) \delta(y), \quad (\text{VII.42})$$

qui est dérivée dans l'annexe 3. On peut maintenant évaluer les différents ordres de l'expression (VII.41) in  $\beta$ . Introduisant

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\beta V(x-y/2)} \langle x - y/2 | \hat{A}(\beta) | x + y/2 \rangle$$

on obtient

— **Ordre**  $\beta^0$

$$I_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\beta V(x-y/2)} \underbrace{\langle x - y/2 | x + y/2 \rangle}_{\delta(y)} = e^{-\beta V(x)}.$$

— **Ordre**  $\beta^1$

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \beta \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\beta V(x-y/2)} \langle x - y/2 | \left\{ \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{p}{m} \hat{p} \right\} | x + y/2 \rangle \\
 &= \beta \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\beta V(x-y/2)} \left\{ \frac{(i\hbar\partial_y)^2}{2m} + \frac{p}{m} (i\hbar\partial_y) \right\} \delta(y) \\
 &= -\frac{\beta^2 \hbar^2 e^{-\beta V(x)} (\beta V'(x)^2 - V''(x))}{8m} + \text{imaginary term} \propto p.
 \end{aligned}$$

— **Ordre**  $\beta^2$

$$\begin{aligned}
 I_2 &= \frac{\beta^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\beta V(x-y/2)} \\
 &\quad \times \langle x - y/2 | \left\{ \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{p}{m} \hat{p} \right)^2 - i\hbar \frac{p}{m} \frac{\partial V(\hat{x})}{\partial \hat{x}} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 V(\hat{x})}{\partial \hat{x}^2} \right\} | x + y/2 \rangle \\
 &= \frac{\beta^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\beta V(x-y/2)} \\
 &\quad \times \left\{ \left( \frac{(i\hbar\partial_x)^2}{2m} + \frac{p}{m} (i\hbar\partial_x) \right)^2 - i\hbar \frac{p}{m} V'(x + y/2) - \frac{\hbar^2}{2m} V''(x + y/2) \right\} \delta(y) \\
 &= \frac{\beta^3 \hbar^4 e^{-\beta V(x)} (\beta (3V''(x)^2 + \beta^2 V'(x)^4 + 4V^{(3)}(x)V'(x) - 6\beta V'(x)^2 V''(x)) - V^{(4)}(x))}{128m^2} \\
 &\quad - \frac{\beta^2 \hbar^2 e^{-\beta V(x)} ((m - 2\beta p^2) V''(x) + 2\beta^2 p^2 V'(x)^2)}{16m^2} + \text{imaginary term} \propto p.
 \end{aligned}$$

The form of the imaginary terms is here

$$\begin{aligned}
 \Im\{I_1\} &= -\frac{\hbar\beta^2 p e^{-\beta V(x)} V'(x)}{2m}, \\
 \Im\{I_2\} &= \frac{\hbar^3 \beta^3 p e^{-\beta V(x)} (V^{(3)}(x) + \beta^2 V'(x)^3 - 3\beta V'(x)V''(x))}{16m^2} - \frac{\hbar\beta^2 p e^{-\beta V(x)} V'(x)}{4m}.
 \end{aligned}$$

On doit respecter que les variables dynamiques dont la valeur moyenne peut être évalué avec la densité de Wigner doivent avoir la forme  $a(p, x) = f(p) + g(x)$ , comme indiqué dans l'éq. (VII.20). Comme le potentiel doit être paire en  $x$  afin de ne pas générer une force nette, qui serait incompatible avec l'état d'équilibre, les termes imaginaires sont impaire en  $p$  et  $x$  et ils ne vont donc pas contribuer à la valeur moyenne de la quantité  $a(p, x)$ . Avec l'expression générale (VII.29) pour  $\rho(p, x)$  on obtient une série de la forme,

$$\boxed{\rho(p, x) \propto e^{-\beta \left( \frac{p^2}{2m} + V(x) \right)} (1 + \hbar^2 \rho_2(p, x) + \hbar^4 \rho_4(p, x) + \dots)} \quad (\text{VII.43})$$

où les facteurs  $(-1)^k$  dans la serie (VII.36) doivent être inclus,

$$\rho_2(p, x) = (-1)^1 \frac{\beta^2 ((m + 2\beta p^2) V''(x) - 2\beta (m + \beta p^2) V'(x)^2)}{16m^2}, \quad (\text{VII.44})$$

$$\rho_4(p, x) = (-1)^2 \frac{\beta^3 (-V^{(4)}(x) + 3\beta V''(x)^2 + \beta^3 V'(x)^4 + 4\beta V^{(3)}(x)V'(x) - 6\beta^2 V'(x)^2 V''(x))}{128m^2} \quad (\text{VII.45})$$

## Eléments de la spectroscopie

### 1. Règle d'or de Fermi

La règle d'or de Fermi est une méthode perturbative pour la résolution de l'équation de Schrödinger qui a été nommée d'après le physicien Enrico Fermi.<sup>1</sup> On part d'une équation de Schrödinger de la forme<sup>2</sup>

$$\boxed{i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle = \{\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)\}|\psi(t)\rangle} \quad (\text{VIII.1})$$

où  $\hat{H}_0$  décrit un système quantique et  $\hat{H}_1(t)$  une perturbation qui agit pendant un certain temps. On suppose que  $\hat{H}_1(t)$  est "allumé" à  $t = 0$ , i.e.

$$\hat{H}_1(t) = \Theta(t)\hat{H}_1(t). \quad (\text{VIII.2})$$

Les états propres de l'hamiltonien "non-perturbé" sont définis par la relation

$$\hat{H}_0|u_n\rangle = E_n|u_n\rangle, \quad \text{où} \quad \langle u_m|u_n\rangle = \delta_{mn}, \quad (\text{VIII.3})$$

et on développe la solution  $|\psi(t)\rangle$  dans cette base (voir aussi section 3.5 du chapitre 4),

$$\boxed{|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}|u_n\rangle} \quad (\text{VIII.4})$$

où les coefficients  $c_n(t)$  sont à déterminer et dépendent du temps. Insertion de l'expression (VIII.4) dans l'équation de Schrödinger (VIII.3) mène à

$$\begin{aligned} \sum_n \{i\hbar\partial_t c_n(t) + E_n c_n(t)\} e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}|u_n\rangle &= \{\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)\} \sum_n c_n(t)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}|u_n\rangle \\ &= \sum_n \{E_n|u_n\rangle c_n(t) + \hat{H}_1(t)|u_n\rangle c_n(t)\} e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}. \end{aligned}$$

Calculant le produit scalaire de cette expression avec  $|u_k\rangle$  mène donc dans un premier pas à

$$\{i\hbar\partial_t c_k(t) + E_k c_k(t)\} e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} = E_k c_k(t)e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} + \sum_n \langle u_k|\hat{H}_1(t)|u_n\rangle c_n(t)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}.$$

1. Enrico Fermi (1901 - 1954) est un physicien italien naturalisé américain.

2. Suivant Course Hero program PHY 362L

Multiplication avec  $e^{\frac{i}{\hbar}E_k t}$  et la définition

$$\omega_{kn} = (E_k - E_n)/\hbar \quad (\text{VIII.5})$$

donne alors

$$i\hbar\partial_t c_k(t) = \sum_n H_{kn}^{(1)}(t)c_n(t)e^{i\omega_{kn}t}, \quad \text{où} \quad H_{kn}^{(1)}(t) \equiv \langle u_k | \hat{H}_1(t) | u_n \rangle \quad (\text{VIII.6})$$

Pour résoudre ce système d'équations différentielles pour les fonctions  $c_k(t)$  on suppose que

$$|\psi(0)\rangle = |u_m\rangle \Rightarrow c_n(0) = \delta_{mn} \quad (\text{VIII.7})$$

et on utilise une approche de perturbation considérant les éléments de matrice  $H_{kn}^{(1)}(t)$  petites devant les valeurs propres  $E_n$ , i.e.

$$|H_{kn}^{(1)}(t)| \ll |E_n|. \quad (\text{VIII.8})$$

Avec ceci on établit une solution itérative de la forme

$$c_k(t) = c_k^{(0)}(t) + c_k^{(1)}(t) + c_k^{(2)}(t) + \dots \quad (\text{VIII.9})$$

où les indices  $(p)$  indiquent l'ordre de l'approximation. Supposant que on écrite

$$i\hbar\partial_t c_k^{(p+1)}(t) = \sum_n H_{kn}^{(1)}(t)c_n^{(p)}(t)e^{i\omega_{kn}t} \quad (\text{VIII.10})$$

où la solution d'ordre 0 est celle qui correspond à  $H_{kn}^{(1)}(t) = 0$ . On a donc

$$c_n^{(0)}(t) = \delta_{mn} \quad (\text{VIII.11})$$

et pour l'ordre 1 on trouve

$$i\hbar\partial_t c_k^{(1)}(t) = \sum_n H_{kn}^{(1)}(t)c_n^{(0)}(t)e^{i\omega_{kn}t} = H_{km}^{(1)}(t)e^{i\omega_{km}t}, \quad (\text{VIII.12})$$

où  $H_{kn}^{(1)}(t) = \Theta(t)H_{kn}^{(1)}(t)$ . De premier ordre on résout donc

$$i\hbar\partial_t c_k^{(1)}(t) = \Theta(t)H_{km}^{(1)}(t)e^{i\omega_{km}t}, \quad \text{où} \quad c_k^{(1)}(0) = 0 \quad (\text{VIII.13})$$

et la solution est

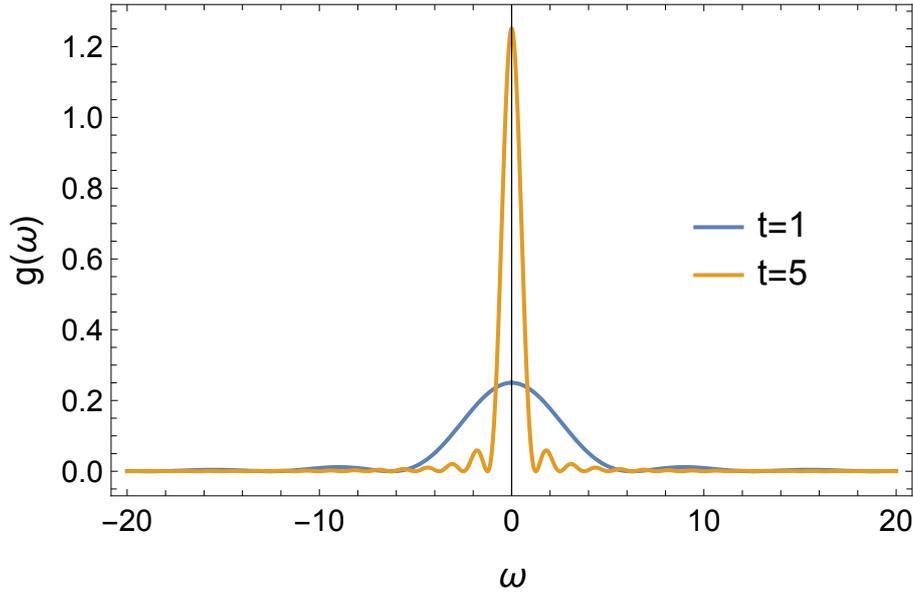
$$c_k^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' H_{km}(t') e^{i\omega_{km}t'} \quad (\text{VIII.14})$$

On suppose maintenant que

$$H_{km}^{(1)}(t) \approx H_{km}^{(1)} = \text{const.}$$

ce qui mène à

$$c_k^{(1)}(t) \approx -2iH_{km}^{(1)} e^{i\omega_{km}t/2} \frac{\sin(\omega_{km}t/2)}{\hbar\omega_{km}} \quad (\text{VIII.15})$$

FIGURE VIII.1. La fonction  $h(t, \omega)$  donnée par l'éq. (VIII.18).

Ici on considère donc une situation où le temps  $\tau$ , pendant lequel  $H_{km}^{(1)}(t) \neq 0$ , ne peut pas être résolu pendant l'observation. La probabilité d'une transition du niveau  $m$  au niveau  $k$  d'énergie qui est provoqué par l'interaction entre le système et la sonde est  $W_{m \rightarrow k}(t) = |c_k^{(1)}(t)|^2$ , i.e.

$$W_{m \rightarrow k}(t) = 4 \left| H_{km}^{(1)} \right|^2 \frac{\sin^2(\omega_{km} t / 2)}{\hbar^2 \omega_{km}^2} \quad (\text{VIII.16})$$

et le taux de transition est donné par  $\Lambda_{m \rightarrow k}(t) = W_{m \rightarrow k}(t)/t$ , i.e. par

$$\Lambda_{m \rightarrow k}(t) = 4 \left| H_{km}^{(1)} \right|^2 \frac{\sin^2(\omega_{km} t / 2)}{\hbar^2 \omega_{km}^2 t} \quad (\text{VIII.17})$$

La fonction

$$h(\omega, t) = \frac{\sin^2(\omega t / 2)}{\omega^2 t} \quad (\text{VIII.18})$$

est montré dans la figure VIII.1. On note que que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} h(\omega, t) = \frac{\pi}{2} \delta(\omega) \quad (\text{VIII.19})$$

ce qu'il montre que seules les transitions

$$m \rightarrow k \quad \text{avec} \quad \omega_{km} \approx 0 \quad (\text{VIII.20})$$

ont des probabilités de transitions non-négligeables et la relation (VIII.20) exprime donc la conservation d'énergie.

Souvent on a plutôt un quasi-continuum de niveaux d'énergie, tel que

$$\Delta k \rightarrow dk = \rho(E_k)dE_k \quad (\text{VIII.21})$$

où  $\rho(E_k)$  est la densité des états finaux, et on peut écrire

$$\begin{aligned} \Lambda_{m \rightarrow k}(t) &\rightarrow 4 \left| H_{km}^{(1)} \right|^2 \frac{\sin^2(\omega_{km}t/2)}{\hbar^2 \omega_{km}^2 t} dE_k \rho(E_k) \\ &\stackrel{E_k = \hbar\omega}{=} \frac{4}{\hbar} \left| H_{km}^{(1)} \right|^2 \rho(E_k) d\omega_{mk} h(t, \omega_{mk}) \stackrel{t \rightarrow \infty}{\approx} \frac{2\pi}{\hbar} \left| H_{km}^{(1)} \right|^2 \rho(E_k) \delta(\omega_{km}) d\omega_{mk} \end{aligned}$$

On obtient donc finalement

$$\Lambda_{m \rightarrow k}(t) \stackrel{t \rightarrow \infty}{\approx} \frac{2\pi}{\hbar} \left| H_{km}^{(1)} \right|^2 \rho(E_k) \delta(E_k - E_m) dE_k \quad (\text{VIII.22})$$

ce qui est la fameuse règle d'or de Fermi. On omet habituellement la limite  $t \rightarrow \infty$ , écrivant

$$\boxed{\Lambda_{m \rightarrow k} \approx \frac{2\pi}{\hbar} \left| H_{km}^{(1)} \right|^2 \rho(E_k) \delta(E_k - E_m) dE_k} \quad (\text{VIII.23})$$

## 2. Principe d'une mesure spectroscopique

**2.1. Section différentielle efficace.** Ici on considère un système composé d'un échantillon (T="target") et une sonde (S) qui est utilisée pour étudier l'échantillon (électron, photon, neutron, etc.). L'hamiltonien a la forme

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) \quad (\text{VIII.24})$$

où  $\hat{H}_1(t)$  décrit une interaction transitoire entre l'échantillon et la sonde. Au début de la mesure l'échantillon et la sonde sont séparés, tel que l'hamiltonien du système composé est donné par

$$\hat{H} \stackrel{t \rightarrow -\infty}{\approx} \hat{H}_0 = \hat{H}_0^{(T)} + \hat{H}_0^{(P)} \quad (\text{VIII.25})$$

On considère ici la transition

$$|i\rangle \rightarrow |f\rangle \quad (\text{VIII.26})$$

où  $|i\rangle$  et  $|f\rangle$  sont, respectivement, l'état initial et final du système composé,

$$|i\rangle = |\varphi(\mathbf{k}_0)\rangle \otimes |m\rangle, \quad (\text{VIII.27})$$

$$|f\rangle = |\varphi(\mathbf{k})\rangle \otimes |n\rangle. \quad (\text{VIII.28})$$

Ici  $|m\rangle$  et  $|n\rangle$  sont des états propres de l'hamiltonien del échantillon et  $|\varphi(\mathbf{k}_0)\rangle$  et  $|\varphi(\mathbf{k})\rangle$  désignent des états d'une sonde libre à  $t \rightarrow -\infty$  et  $t \rightarrow +\infty$ , respectivement. Les quantités  $\hbar\mathbf{k}_0$  et  $\hbar\mathbf{k}$  sont les quantités du mouvement correspondantes. Ici on définit

$$\varphi_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \varphi(\mathbf{k}_0) \rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{V}}, \quad (\text{VIII.29})$$

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \varphi(\mathbf{k}) \rangle = \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{V}}, \quad (\text{VIII.30})$$

où  $V$  est le volume macroscopique de l'appareil dans lequel l'expérience de diffusion est faite. Cette normalisation garantit les normalisations  $\langle \varphi(\mathbf{k}_0) | \varphi(\mathbf{k}_0) \rangle = 1$  et  $\langle \varphi(\mathbf{k}) | \varphi(\mathbf{k}) \rangle = 1$ .

Avec ces définitions, la règle d'or de Fermi s'écrit

$$\Lambda_{i \rightarrow f} \approx \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{H}^{(1)} | i \rangle \right|^2 \rho(E_f) \delta(E_i - E_f) dE_f \quad (\text{VIII.31})$$

où on écrit explicitement

$$\delta(E_i - E_f) = \delta(E_n + E_{\mathbf{k}} - [E_m + E_{\mathbf{k}_0}]) \quad (\text{VIII.32})$$

et la densité d'états finaux est donnée par celle des pour les vecteurs  $\mathbf{k}$ ,

$$\rho(E_f) dE_f = \rho(\mathbf{k}) d^3k \quad (\text{VIII.33})$$

Supposant que  $V$  décrit le volume d'un cube, on a

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (k, l, m)^T, \quad k, l, m \in \mathbb{Z}, \quad (\text{VIII.34})$$

et  $\rho(\mathbf{k})$  est donnée par

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{1}{V_{\mathbf{k}}},$$

où  $V_{\mathbf{k}}$  est la volume de l'espace réciproque

$$V_{\mathbf{k}} = \frac{(2\pi)^3}{L^3} = \frac{(2\pi)^3}{V}.$$

On a donc

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

Afin de préparer la dérivation de l'expression de la section efficace différentielle, il est nécessaire de transformer la densité d'états finaux pour  $\mathbf{k}$  en une densité des énergies finales de la sonde,  $\rho(E_{\mathbf{k}})$ . On écrit

$$\rho(\mathbf{k}) d^3k = \rho(\mathbf{k}) k^2 dk d\Omega, \quad (\text{VIII.35})$$

où  $d\Omega$  est l'angle solide couvert par les directions des vecteurs  $\mathbf{k}$  dans l'élément de volume  $d^3k$ . Partant de

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_S}, \quad (\text{VIII.36})$$

où  $\mu_S$  est la masse de la particule sonde et  $k = |\mathbf{k}|$ , on dérive

$$\frac{dE_{\mathbf{k}}}{dk} = \frac{\mu_S}{\hbar^2 k} dE_{\mathbf{k}} \Rightarrow dk = \frac{\hbar^2 k}{\mu_S} dE_{\mathbf{k}}$$

et par conséquent

$$\rho(\mathbf{k}) k^2 dk d\Omega = \underbrace{\frac{V}{(2\pi)^3} k \frac{\mu_S}{\hbar^2}}_{\rho(E_{\mathbf{k}})} dE_{\mathbf{k}} d\Omega.$$

Ceci mène alors à

$$\rho(E_{\mathbf{k}}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\mu_S k}{\hbar^2}$$

et la densité d'états finaux  $\rho(E_f)$  peut alors être écrite dans la forme alternative

$$\rho(E_f) dE_f = \rho(E_{\mathbf{k}}) dE_{\mathbf{k}} d\Omega \quad (\text{VIII.37})$$

On est maintenant préparé pour écrire une expression de la section différentielle efficace d'une expérience de diffusion qui est donnée par

$$d^2\sigma_{i \rightarrow f} = \frac{\Lambda_{i \rightarrow f}(t)}{j_0} \quad (\text{VIII.38})$$

où  $j_0 \equiv |\mathbf{j}_0|$  est le flux de probabilité quantique incident des particules sondes,

$$\mathbf{j}_0 = \frac{\hbar}{2\mu_S i} (\varphi_{\mathbf{k}_0}^*(\mathbf{r}) \nabla \varphi_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) - \varphi_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) \nabla \varphi_{\mathbf{k}_0}^*(\mathbf{r})) = \frac{1}{V} \frac{\hbar \mathbf{k}_0}{\mu_S}. \quad (\text{VIII.39})$$

Avec les expressions (VIII.32) et (2.1) on obtient

$$d^2\sigma_{i \rightarrow f} = \frac{k}{k_0} \frac{\mu_S^2 V^2}{(2\pi \hbar^2)^2} \left| \langle \varphi(\mathbf{k}_0) | \otimes \langle m | \hat{H}^{(1)} | n \rangle \otimes | \varphi(\mathbf{k}) \rangle \right|^2 \delta(E_n + E_{\mathbf{k}} - [E_m + E_{\mathbf{k}_0}]) dE_{\mathbf{k}} d\Omega.$$

En définissant l'opérateur

$$\hat{V}(\mathbf{k}_0, \mathbf{k}) = \left( \frac{\mu_S^2 V^2}{(2\pi \hbar^2)^2} \right)^{1/2} \langle \varphi(\mathbf{k}_0) | \hat{H}^{(1)} | \varphi(\mathbf{k}) \rangle \quad (\text{VIII.40})$$

qui agit sur les états de l'échantillon uniquement, et la fréquence angulaire

$$\omega = \frac{E_{\mathbf{k}_0} - E_{\mathbf{k}}}{\hbar} \quad (\text{VIII.41})$$

on obtient

$$\boxed{\frac{d^2\sigma_{i\rightarrow f}}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_0} \left| \langle n | \hat{V}(\mathbf{k}_0, \mathbf{k}) | m \rangle \right|^2 \delta \left( \frac{E_n - E_m}{\hbar} - \omega \right)} \quad (\text{VIII.42})$$

Souvent cette expression est appelée section efficace différentielle, bien qu'il s'agisse d'une section efficace différentielle par angle solide et intervalle d'énergie.

### 3. Fonctions de corrélation quantiques

Dans une expérience de spectroscopie typique l'état initial de l'échantillon n'est pas connu, et on mesure une moyenne pondérée avec le facteur de Boltzmann,  $\propto \exp(-\beta E_m)$ . On distingue pas non plus états finaux et mesure une somme non-pondérée, tel que

$$\boxed{\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_0} \sum_{m,n} \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \left| \langle n | \hat{V}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}) | m \rangle \right|^2 \delta \left( \frac{E_n - E_m}{\hbar} - \omega \right)} \quad (\text{VIII.43})$$

Sachant que

$$\left| \langle n | \hat{V}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}) | m \rangle \right|^2 = \langle m | \hat{V}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}) | n \rangle \langle n | \hat{V}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}) | m \rangle$$

et que

$$\delta \left( \frac{E_n - E_m}{\hbar} - \omega \right) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i \left( \frac{E_n - E_m}{\hbar} - \omega \right) t}$$

on peut écrire

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} &= \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{m,n} \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \langle m | \hat{V}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}) | n \rangle \langle n | \hat{V}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}) | m \rangle e^{i \left( \frac{E_n - E_m}{\hbar} \right) t} \\ &= \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{m,n} \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \langle m | \hat{V}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}) | n \rangle \langle n | e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}_0^{(T)}} \hat{V}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}) e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}_0^{(T)}} | m \rangle \\ &= \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_m \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \langle m | \hat{V}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}) \underbrace{e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}_0^{(T)}} \hat{V}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}) e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}_0^{(T)}}}_{V(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}, t)} | m \rangle \end{aligned}$$

Avec la définition (VII.7) de l'opérateur de densité on peut écrire

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \underbrace{\text{tr} \left\{ \rho \hat{V}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}) \hat{V}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}, t) \right\}}_{F_{VV}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}, t)} \quad (\text{VIII.44})$$

ou bien

$$\boxed{\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} F_{VV}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}, t)} \quad (\text{VIII.45})$$

où  $F(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}, t)$  est la fonction de corrélation quantique

$$F_{VV}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}, t) = \text{tr} \left\{ \rho \hat{V}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}) V(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}, t) \right\} \quad (\text{VIII.46})$$

## Annexe A

### Annexe

#### 1. Espace vectoriel euclidien

**1.1. Bases.** Les concepts géométriques de l'espace de Hilbert peuvent être illustrés avec l'espace vectoriel en trois dimensions, qui est utilisé pour la description des phénomènes de la physique classique – l'espace euclidien  $E_3$ . Dans cet espace un vecteur, comme la vitesse d'une particule ou un champ magnétique, est représenté sous la forme

$$\vec{a} = a_1\vec{e}_1 + a_2\vec{e}_2 + a_3\vec{e}_3, \quad (\text{A.1})$$

où  $\vec{e}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) sont les vecteurs de bases qui pointent en direction des axes d'un repère euclidien. Ici  $i = 1, 2, 3$  correspond, respectivement, à l'axe  $x, y, z$ . Les coefficients  $a_i \in \mathbb{R}$  sont les composantes du vecteur  $\vec{a}$  par rapport à ces vecteurs de base et on les groupe en une matrice de colonne,

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.2})$$

Le même vecteur peut être représenté dans une autre base,  $\{\vec{e}'_1, \vec{e}'_2, \vec{e}'_3\}$ ,

$$\vec{a} = a'_1\vec{e}'_1 + a'_2\vec{e}'_2 + a'_3\vec{e}'_3, \quad (\text{A.3})$$

et dans cette base il a les composantes

$$\mathbf{a}' = \begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.4})$$

**1.2. Produit scalaire.** Le produit scalaire entre deux vecteurs associe à deux facteurs vectoriels,  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ , un nombre réel,  $\vec{a} \cdot \vec{b}$ , tel que

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{b} \cdot \vec{a}, \quad (\text{A.5})$$

$$\vec{a} \cdot \{\vec{b}_1 + \vec{b}_2\} = \vec{a} \cdot \vec{b}_1 + \vec{a} \cdot \vec{b}_2, \quad (\text{A.6})$$

$$\vec{a} \cdot \{c\vec{b}\} = \{c\vec{a}\} \cdot \vec{b} = c \{\vec{a} \cdot \vec{b}\}, \quad (\text{A.7})$$

où  $c$  est une constante réelle quelconque. La norme d'un vecteur  $\vec{a}$  est défini par

$$\|\vec{a}\| = \sqrt{\vec{a} \cdot \vec{a}}. \quad (\text{A.8})$$

Pour la base des vecteurs  $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$  on définit

$$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij}. \quad (\text{A.9})$$

Ici  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker qui est défini par  $\delta_{ij} = 1$  si  $i = j$  et  $\delta_{ij} = 0$  si  $i \neq j$ . Avec (A.5) et (A.9) le produit scalaire de deux vecteurs  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  est donné par

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \sum_i a_i b_i. \quad (\text{A.10})$$

Introduisant la transposée de  $\mathbf{a}$ ,

$$\mathbf{a}^T = (a_1, a_2, a_3), \quad (\text{A.11})$$

la relation (A.10) peut être exprimée par une multiplication matricielle,

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \mathbf{a}^T \mathbf{b}. \quad (\text{A.12})$$

La norme de  $\vec{a}$  est calculée par

$$\|\vec{a}\| = \sqrt{\sum_i a_i^2} = \sqrt{\mathbf{a}^T \mathbf{a}}. \quad (\text{A.13})$$

Utilisant la propriété (A.9) on voit que

$$\vec{e}_i \cdot \vec{a} = \vec{e}_i \cdot \left\{ \sum_k a_k \vec{e}_k \right\} = \sum_k a_k \vec{e}_i \cdot \vec{e}_k = \sum_k a_k \delta_{ik} = a_i.$$

Les composantes de  $\vec{a}$  sont alors obtenues par projection sur les vecteurs de bases correspondants,

$$a_i = \vec{e}_i \cdot \vec{a}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (\text{A.14})$$

**1.3. Transformations de vecteurs.** On considère maintenant des transformations de vecteurs par un *opérateur linéaire*,  $\hat{O}$ , qui vérifie

$$\hat{O}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) = \hat{O}\vec{a}_1 + \hat{O}\vec{a}_2 \quad (\text{A.15})$$

$$\hat{O}(c\vec{a}) = c\hat{O}\vec{a}, \quad c \in \mathbb{R} \quad (\text{A.16})$$

pour des vecteurs  $\vec{a}, \vec{a}_1, \vec{a}_2$  quelconques. L'action d'un tel opérateur est déterminée par son action sur les vecteurs de base,

$$\hat{O}\vec{e}_j = \sum_k O_{kj} \vec{e}_k. \quad (\text{A.17})$$

On voit d'abord que

$$O_{ij} = \vec{e}_i \cdot (\hat{O}\vec{e}_j). \quad (\text{A.18})$$

Si  $\hat{O}$  agit sur un vecteur  $\vec{a}$  quelconque, le résultat est

$$\hat{O}\vec{a} = \hat{O} \left\{ \sum_j a_j \vec{e}_j \right\} = \sum_j a_j \{\hat{O}\vec{e}_j\} = \sum_j a_j \left\{ \sum_k O_{kj} \vec{e}_k \right\}$$

et les composantes du vecteur

$$\vec{b} = \hat{O}\vec{a} \quad (\text{A.19})$$

sont alors données par

$$\begin{aligned} b_i &= \vec{e}_i \cdot \vec{b} = \vec{e}_i \cdot \{\hat{O}\vec{a}\} = \vec{e}_i \cdot \left\{ \sum_j a_j \left\{ \sum_k O_{kj} \vec{e}_k \right\} \right\} \\ &= \sum_j a_j \left\{ \sum_k O_{kj} \vec{e}_i \cdot \vec{e}_k \right\} = \sum_j a_j \left\{ \sum_k O_{kj} \delta_{ik} \right\} = \sum_j O_{ij} a_j. \end{aligned}$$

La forme matricielle correspondante est

$$\mathbf{b} = \mathbf{O}\mathbf{a}, \quad (\text{A.20})$$

où  $\mathbf{O}$  est la matrice

$$\mathbf{O} = \begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} & O_{13} \\ O_{21} & O_{22} & O_{23} \\ O_{31} & O_{32} & O_{33} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.21})$$

**1.4. Projecteurs.** Soit  $\vec{n} = \sum_i n_i \vec{e}_i$  un vecteur d'unité, tel que  $\|\vec{n}\| = 1$ . Le projecteur sur  $\vec{n}$  est défini par la relation

$$\hat{P}_{\vec{n}}\vec{a} = (\vec{n} \cdot \vec{a})\vec{n}, \quad (\text{A.22})$$

où  $\vec{a}$  est un vecteur quelconque. Comme

$$\begin{aligned} \hat{P}_{\vec{n}} \left\{ \hat{P}_{\vec{n}}\vec{a} \right\} &= \hat{P}_{\vec{n}} \{ (\vec{n} \cdot \vec{a})\vec{n} \} \\ &= (\vec{n} \cdot \{ (\vec{n} \cdot \vec{a})\vec{n} \}) \vec{n} = (\vec{n} \cdot \vec{a}) \underbrace{(\vec{n} \cdot \vec{n})}_{=1} \vec{n} = (\vec{n} \cdot \vec{a})\vec{n} = \hat{P}_{\vec{n}}\vec{a}, \end{aligned}$$

il suit que

$$\hat{P}_{\vec{n}}^2 = \hat{P}_{\vec{n}}. \quad (\text{A.23})$$

Avec (A.22), l'action de  $\hat{P}_{\vec{n}}$  sur les vecteurs de base  $\vec{e}_j$  est donnée par

$$\hat{P}_{\vec{n}}\vec{e}_j = (\vec{n} \cdot \vec{e}_j)\vec{n} = n_j\vec{n},$$

et suivant (A.18) on obtient la représentation de  $\hat{P}$  dans la base  $\vec{e}_j$  par

$$P_{\vec{n},ij} = \vec{e}_i \cdot (\hat{P}_{\vec{n}}\vec{e}_j) = (\vec{e}_i \cdot \vec{n})n_j = n_i n_j.$$

Dans la base  $\{\vec{e}_i\}$  l'opérateur  $\hat{P}_{\vec{n}}$  est donc représenté par la matrice

$$\mathbf{P}_{\mathbf{n}} = \begin{pmatrix} n_1 n_1 & n_1 n_2 & n_1 n_3 \\ n_2 n_1 & n_2 n_2 & n_2 n_3 \\ n_3 n_1 & n_3 n_2 & n_3 n_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.24})$$

Utilisant la définition du produit matriciel,  $\mathbf{P}_{\vec{n}}$  est donné par la dyade

$$\mathbf{P}_{\mathbf{n}} = \mathbf{nn}^T. \quad (\text{A.25})$$

Avec le choix spécial  $\vec{n} = \vec{e}_j$  on trouve avec (A.14) et (A.22) que

$$\hat{P}_{\vec{e}_j} \vec{a} = a_j \vec{e}_j, \quad (\text{A.26})$$

car  $\vec{e}_j \cdot \vec{a} = a_j$ . Par conséquent

$$\sum_j \hat{P}_{\vec{e}_j} \vec{a} = \sum_j a_j \vec{e}_j = \vec{a},$$

d'où on déduit la *relation de fermeture*

$$\sum_j \hat{P}_{\vec{e}_j} = \hat{1}. \quad (\text{A.27})$$

Cette relation décrit le fait que les vecteurs  $\{\vec{e}_i\}$  forment une base pour la représentation des vecteurs dans l'espace euclidien. Avec les représentations matricielles

$$\mathbf{P}_{\mathbf{e}_1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{P}_{\mathbf{e}_2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{P}_{\mathbf{e}_3} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.28})$$

on voit facilement que

$$\sum_k \mathbf{P}_{\mathbf{e}_k} = \mathbf{1}, \quad (\text{A.29})$$

ce qui exprime la relation de fermeture (A.27).

**1.5. Rotations actives.** Les opérateurs  $\hat{D}$  qui laissent invariant la longueur du vecteur sur lequel ils agissent,

$$\|\hat{D}\vec{a}\| = \|\vec{a}\|, \quad (\text{A.30})$$

forment un groupe important des opérateurs linéaires dans l'espace euclidien. Du point de vue géométrique ils décrivent des *rotations*. Si  $\vec{a}' = \hat{D}\vec{a}$ , la relation entre les composantes de  $\vec{a}$  et  $\vec{a}'$  s'écrit

$$\mathbf{a}' = \mathbf{D}\mathbf{a}. \quad (\text{A.31})$$

Il suit de (A.30) que

$$\|\vec{a}'\|^2 = (\mathbf{a}')^T \mathbf{a}' = (\mathbf{D}\mathbf{a})^T (\mathbf{D}\mathbf{a}) = \mathbf{a}^T \mathbf{D}^T \mathbf{D} \mathbf{a} = \mathbf{a}^T \mathbf{a} = \|\vec{a}\|^2,$$

et on en déduit la condition

$$\mathbf{D}^T \mathbf{D} = \mathbf{1}, \quad (\text{A.32})$$

pour une matrice de rotation (matrice orthogonale). Ici  $\mathbf{1}$  est la matrice d'identité,

$$\mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.33})$$

La relation (A.32) implique que  $\det(\mathbf{D}\mathbf{D}^T) = \det(\mathbf{D})\det(\mathbf{D}^T) = \det(\mathbf{D})^2 = 1$ . Par conséquent

$$\det(\mathbf{D}) = \pm 1. \quad (\text{A.34})$$

Si  $\det(\mathbf{D}) = +1$  on parle d'une rotation propre. Comme  $\det(\mathbf{D}) \neq 0$ , l'inverse de  $\mathbf{D}$  existe et il suit de la relation (A.32) que

$$\mathbf{D}^T = \mathbf{D}^{-1}. \quad (\text{A.35})$$

Avec cette identité il suit de la relation (A.31)

$$\mathbf{a} = \mathbf{D}^T \mathbf{a}'. \quad (\text{A.36})$$

**1.6. Rotations passives.** Considérons maintenant un opérateur linéaire  $\hat{D}$  qui crée une nouvelle base  $\{\vec{e}'_1, \vec{e}'_2, \vec{e}'_3\}$  par une rotation,

$$\vec{e}'_j = \sum_i \vec{e}_i D_{ij}. \quad (\text{A.37})$$

Un vecteur  $\vec{a}$  quelconque peut être relié ou à la base euclidienne de départ ou à la base obtenue par l'opération (A.37). Par conséquent

$$\vec{a} = \sum_j a'_j \vec{e}'_j = \sum_j a'_j \left\{ \sum_i \vec{e}_i D_{ij} \right\} = \sum_i \left\{ \sum_j D_{ij} a'_j \right\} \vec{e}_i = \sum_i a_i \vec{e}_i.$$

La relation entre les coordonnées  $a'_j$  et  $a_i$  est alors donnée par

$$a_i = \sum_j D_{ij} a'_j, \quad (\text{A.38})$$

ou bien par

$$\mathbf{a} = \mathbf{D} \mathbf{a}'. \quad (\text{A.39})$$

Avec (A.32) la relation (A.39) peut être inversée,

$$\mathbf{a}' = \mathbf{D}^T \mathbf{a}. \quad (\text{A.40})$$

On note que les transformations (A.39) et (A.39) sont, respectivement, *inverses* aux transformations (A.36) et (A.36) si  $\mathbf{D}$  est la même matrice de rotation dans les deux cas.

## 2. Rotations

**2.1. Preuve de la relation (II.24).** On définit d'abord  $\mathbf{N} = \sum_{k=1}^3 n_k \boldsymbol{\sigma}_k$ , tel que

$$\mathbf{U}(\mathbf{n}, \phi) = \cos(\phi/2) \mathbf{1} + i \sin(\phi/2) \mathbf{N}. \quad (\text{A.41})$$

Afin de montrer que

$$\mathbf{U}(\mathbf{n}, \phi) = \exp\left(i(\phi/2)\mathbf{N}\right) \quad (\text{A.42})$$

on utilise que

$$\mathbf{N}^2 = \mathbf{1}. \quad (\text{A.43})$$

Avec ceci

$$\begin{aligned}
\exp(i(\phi/2)\mathbf{N}) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\phi/2)^n}{n!} \mathbf{N}^n \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i\phi/2)^{2k}}{(2k)!} \mathbf{N}^{2k} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i\phi/2)^{2k+1}}{(2k+1)!} \mathbf{N}^{2k+1} \\
&= \mathbf{1} \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i\phi/2)^{2k}}{(2k)!} \right\} + \mathbf{N} \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i\phi/2)^{2k+1}}{(2k+1)!} \right\} \\
&= \mathbf{1} \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k)!} \left(\frac{\phi}{2}\right)^{2k} \right\} + i\mathbf{N} \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k+1)!} \left(\frac{\phi}{2}\right)^{2k+1} \right\} \\
&= \cos(\phi/2) \mathbf{1} + i \sin(\phi/2) \mathbf{N}. \quad (\text{A.44})
\end{aligned}$$

**2.2. Rotations dans un plan.** Soit  $\vec{r} = x\vec{e}_x + y\vec{e}_y$  un vecteur dans un plan qui est engendré par les vecteurs orthogonaux  $\vec{e}_x$  et  $\vec{e}_y$ . Si ce vecteur subit une rotation par un angle  $\phi$  autour d'un axe perpendiculaire au plan, les nouvelles coordonnées  $x', y'$  sont données par

$$x' = x \cos \phi - y \sin \phi, \quad (\text{A.45})$$

$$y' = x \sin \phi + y \cos \phi. \quad (\text{A.46})$$

Avec les vecteurs de colonne  $\mathbf{r} = (x, y)^T$  et  $\mathbf{r}' = (x', y')^T$  on écrit  $\mathbf{r}' = \mathbf{D}(\phi)\mathbf{r}$ , où  $\mathbf{D}(\phi)$  est la matrice orthogonale

$$\mathbf{D}(\phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \quad (\text{A.47})$$

qui vérifie  $\mathbf{D}^T \mathbf{D} = \mathbf{D} \mathbf{D}^T = \mathbf{1}$ , préservant la longueur de  $\vec{r}$  qui est donnée par  $\|\vec{r}\| = \sqrt{\mathbf{r}^T \mathbf{r}}$ . On vérifie facilement que  $\|\vec{r}'\| = \sqrt{\mathbf{r}'^T \mathbf{r}'} = \sqrt{(\mathbf{D}\mathbf{r})^T \mathbf{D}\mathbf{r}} = \sqrt{\mathbf{r}^T \mathbf{D}^T \mathbf{D} \mathbf{r}} = \sqrt{\mathbf{r}^T \mathbf{r}} = \|\vec{r}\|$ .

Pour une rotation infinitésimale on peut approcher

$$\mathbf{D}(\phi) \approx \mathbf{D}(0) + \phi \left. \frac{d\mathbf{D}(\phi)}{d\phi} \right|_{\phi=0},$$

où  $\mathbf{D}(0) = \mathbf{1}$ . On définit le *générateur* d'une rotation infinitésimale par

$$\boldsymbol{\rho} = \left. \frac{d\mathbf{D}(\phi)}{d\phi} \right|_{\phi=0} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.48})$$

Avec cette définition

$$\frac{d\mathbf{D}(\phi)}{d\phi} = \boldsymbol{\rho} \mathbf{D}(\phi). \quad (\text{A.49})$$

Comme  $\mathbf{D}(0) = \mathbf{1}$ , cette équation différentielle a la solution

$$\mathbf{D}(\phi) = \exp(\phi \boldsymbol{\rho}). \quad (\text{A.50})$$

La forme de ma série pour l'exponentielle montre que les formes (A.50) et (A.47) sont équivalentes. En utilisant l'identité

$$\boldsymbol{\rho}^2 = -\mathbf{1} \quad (\text{A.51})$$

on obtient

$$\begin{aligned} \exp(\phi \boldsymbol{\rho}) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\phi^n}{n!} \boldsymbol{\rho}^n = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\phi^{2k}}{(2k)!} \boldsymbol{\rho}^{2k} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\phi^{2k+1}}{(2k+1)!} \boldsymbol{\rho}^{2k+1} \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\phi^{2k}}{(2k)!} (-1)^k + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\phi^{2k+1}}{(2k+1)!} (-1)^k \boldsymbol{\rho} \\ &= \mathbf{1} \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k)!} \phi^{2k} \right\} + \boldsymbol{\rho} \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k+1)!} \phi^{2k+1} \right\} \\ &= \cos \phi \mathbf{1} + \sin \phi \boldsymbol{\rho} = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

**2.3. Rotations dans l'espace.** Considérons d'abord les rotations d'un vecteur  $\vec{r} = x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z \rightarrow x'\vec{e}_x + y'\vec{e}_y + z'\vec{e}_z$  autour des axes en direction de  $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ , respectivement. Avec  $\mathbf{r} = (x, y, z)^T$  et  $\mathbf{r}' = (x', y', z')^T$  on aura donc  $\mathbf{r}' = \mathbf{D}(\mathbf{e}_k, \phi)\mathbf{r}$ , où  $k = x, y, z$  et

$$\mathbf{D}(\mathbf{e}_x, \phi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi & -\sin \phi \\ 0 & \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}, \quad (\text{A.52})$$

$$\mathbf{D}(\mathbf{e}_y, \phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & 0 & \sin \phi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \phi & 0 & \cos \phi \end{pmatrix}, \quad (\text{A.53})$$

$$\mathbf{D}(\mathbf{e}_z, \phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.54})$$

Les trois *générateurs d'une rotation infinitésimale* qui sont associés aux matrices de rotation ci-dessus sont

$$\boldsymbol{\rho}_x = \left. \frac{d\mathbf{D}(\mathbf{e}_x, \phi)}{d\phi} \right|_{\phi=0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.55})$$

$$\boldsymbol{\rho}_y = \left. \frac{d\mathbf{D}(\mathbf{e}_y, \phi)}{d\phi} \right|_{\phi=0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.56})$$

$$\boldsymbol{\rho}_z = \left. \frac{d\mathbf{D}(\mathbf{e}_z, \phi)}{d\phi} \right|_{\phi=0} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.57})$$

Les trois générateurs ne commutent pas et vérifient la relation

$$[\boldsymbol{\rho}_x, \boldsymbol{\rho}_y] = \boldsymbol{\rho}_z, \quad (\text{cycl.}) \quad (\text{A.58})$$

et on note que les matrices

$$\mathbf{s}_k = i\hbar\boldsymbol{\rho}_k, \quad (k = x, y, z) \quad (\text{A.59})$$

vérifient la même algèbre que les trois composantes du spin données en eq. (II.5),

$$[\mathbf{s}_x, \mathbf{s}_y] = i\hbar\mathbf{s}_z, \quad (\text{cycl.}) \quad (\text{A.60})$$

Au contraire au cas du spin 1/2 discuté au chapitre 2, en unités de  $\hbar$  on considère ici un spin de  $\hbar$ , où  $\mathbf{s}_z$  (comme  $\mathbf{s}_x$  et  $\mathbf{s}_y$ ) ont trois valeurs propres,  $\hbar, 0, -\hbar$ , et trois vecteurs propres associés. En plus aux orientations "parallèle" et "antiparallèle" il y a l'orientation "orthogonale", correspondant à la valeur propre 0. Pour le carré de ce spin on trouve en analogie avec (II.6)

$$\mathbf{s}_x^2 + \mathbf{s}_y^2 + \mathbf{s}_z^2 = 2\hbar^2\mathbf{1}. \quad (\text{A.61})$$

Regardons maintenant la construction d'une matrice de rotation dans l'espace pour un axe e rotation quelconque. Pour une rotation infinitésimale autour de vecteur  $\vec{n}$  on a d'abord

$$\mathbf{D}(\mathbf{n}, \phi) \approx \mathbf{1} + \phi\mathbf{N}, \quad (\text{A.62})$$

où  $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)^T$  contient les composantes de  $\vec{n}$  et

$$\mathbf{N} = \sum_{k=1}^3 n_k \boldsymbol{\rho}_k = \begin{pmatrix} 0 & -n_z & n_y \\ n_z & 0 & -n_x \\ -n_y & n_x & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.63})$$

Ceci montre que les composantes a d'un vecteur  $\vec{a}$  quelconque sont données par

$$\mathbf{D}(\mathbf{n}, \phi)\mathbf{a} \approx \mathbf{a} + \phi\mathbf{n} \wedge \mathbf{a}. \quad (\text{A.64})$$

Formellement, la matrice de rotation pour une rotation finie autour d'un axe  $\vec{n}$  est donnée par

$$\mathbf{D}(\mathbf{n}, \phi) = \exp(\phi \mathbf{N}). \quad (\text{A.65})$$

L'évaluation de cette série est un peu plus compliquée que pour les rotations dans un plan. On vérifie d'abord que

$$\mathbf{N}^2 = \mathbf{nn}^T - \mathbf{1}. \quad (\text{A.66})$$

Avec ceci, on développe

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\mathbf{n}, \phi) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\phi^n}{n!} \mathbf{N}^n = \mathbf{1} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\phi^{2k}}{(2k)!} \mathbf{N}^{2k} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\phi^{2k+1}}{(2k+1)!} \mathbf{N}^{2k+1} \\ &\quad \mathbf{1} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\phi^{2k}}{(2k)!} (\mathbf{nn}^T - \mathbf{1})^k + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\phi^{2k+1}}{(2k+1)!} (\mathbf{nn}^T - \mathbf{1})^k \mathbf{N}. \end{aligned}$$

Ici on peut utiliser que  $\mathbf{P}_{\parallel} = \mathbf{nn}^T$  est le projecteur sur l'axe  $\vec{n}$  et  $\mathbf{P}_{\perp} = \mathbf{1} - \mathbf{nn}^T$  le projecteur sur le plan orthogonal à  $\vec{n}$ . Ceci donne

$$\mathbf{D}(\mathbf{n}, \phi) = \mathbf{1} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k \phi^{2k}}{(2k)!} \mathbf{P}_{\perp}^k + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \phi^{2k+1}}{(2k+1)!} \mathbf{P}_{\perp}^k \mathbf{N}.$$

Comme  $\mathbf{P}_{\perp}$  est un projecteur, il suit que  $\mathbf{P}_{\perp}^k = \mathbf{P}_{\perp}$  pour  $k \in \mathbb{N}$ . Une autre relation très utile est  $\mathbf{P}_{\parallel} \mathbf{N} = \mathbf{0}$ , et par conséquent  $\mathbf{P}_{\perp} \mathbf{N} = \mathbf{N}$ . Avec ceci

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\mathbf{n}, \phi) &= \mathbf{1} + \mathbf{P}_{\perp} \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k \phi^{2k}}{(2k)!} \right\} + \mathbf{N} \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \phi^{2k+1}}{(2k+1)!} \right\} \\ &= \mathbf{1} + (\cos \phi - 1) \mathbf{P}_{\perp} + \sin \phi \mathbf{N}. \end{aligned}$$

Avec  $\mathbf{1} - \mathbf{P}_{\perp} = \mathbf{P}_{\parallel}$ , on trouve la forme finale pour une matrice de rotation d'un vecteur autour d'un axe  $\vec{n}$  [10]

$$\mathbf{D}(\mathbf{n}, \phi) = \mathbf{P}_{\parallel} + \cos \phi \mathbf{P}_{\perp} + \sin \phi \mathbf{N}. \quad (\text{A.67})$$

### 3. Preuve de l'identité (VII.42)

On écrit

$$\begin{aligned}
 \langle x - y/2 | f(\hat{p}) | x + y/2 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp dp' \langle x - y/2 | p \rangle \langle p | f(\hat{p}) | p' \rangle \langle p' | x + y/2 \rangle \\
 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp dp' f(p') \langle x - y/2 | p \rangle \underbrace{\langle p | p' \rangle}_{\delta(p-p')} \langle p' | x + y/2 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp f(p) \langle x - y/2 | p \rangle \langle p | x + y/2 \rangle \\
 = \int_{-\infty}^{+\infty} dp f(p) \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(x-y/2)p}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}(x+y/2)p}}{\sqrt{2\pi\hbar}} &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp f(p) e^{-\frac{i}{\hbar}yp} \\
 = f(i\hbar\partial_y) \left\{ \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-\frac{i}{\hbar}yp} \right\} &= f(i\hbar\partial_y) \delta(y) \quad \square
 \end{aligned}$$

## Bibliographie

- [1] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. *Mécanique Quantique*, volume I, II. Hermann, Paris, 1997.
- [2] Stephen Gasiorowicz. *Quantum Physics*. John Wiley, 3rd edition edition, 2003.
- [3] W. Blum, H.-P. Dürr, and H. Rechenberg, editors. *Werner Heisenberg – Gesammelte Werke/Collected Works*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1984.
- [4] John von Neumann. *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik* (reprint of the first ed. 1932). Springer, 1996.
- [5] P.A.M. Dirac. *The Principles of Quantum Mechanics*. Clarendon Press, Oxford, 4th edition, 1958.
- [6] P.A.M. Dirac. *Lectures on Quantum Mechanics*. Belfer Graduate School of Science, Yeshiva University, New York, 1964.
- [7] M. Abramowitz and I.A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications, New York, 1972.
- [8] H. Goldstein. *Classical Mechanics*. Addison-Weley, 1971.
- [9] E. Wigner. On the Quantum Correction For Thermodynamic Equilibrium. *Physical Review*, 40(5) :749–759, June 1932.
- [10] S.L. Altmann. *Rotations, Quaternions, and Double Groups*. Clarendon Press, Oxford, 1986.