

# Introduction à la Mécanique quantique-2

Les quatre cours qui constituent cette introduction à la mécanique quantique, font de larges emprunts au cours donné par Mr le Professeur F. Davoine à l'INSA de Lyon en 1966. Qu'il soit remercié pour le caractère pédagogique exceptionnel de son cours que je me suis efforcé de préserver dans l'exposé des extraits que j'en ai donné.

# Les opérateurs fonctionnels

- ▶ **Notion d'opérateur fonctionnel**
- ▶ De façon formelle, la notion d'opérateur sur une fonction  $f(x, y, z)$ , par exemple, est une application  $A$  qui appliquée à  $f(x, y, z)$  génère une autre fonction  $g(x, y, z)$  des mêmes variables, ce qui s'écrit :
  - ▶  $g = A.f$
- ▶ Nous en verrons ultérieurement la signification physique.

# Les opérateurs fonctionnels

## ▶ Notion d'opérateur fonctionnel

▶ Ainsi la dérivée partielle  $\partial_x f$  de cette fonction peut être considérée comme le résultat de l'application à la fonction  $f$  de l'opérateur différentiel  $\partial_x$ .

▶ Une variable, ( $x$  par exemple) peut être regardée comme un opérateur qui appliqué à la fonction  $f$  donne lieu à la multiplication de  $f$  par  $x$  :

$$\text{▶ } g = x.f$$

▶ L'opérateur neutre est noté  $1$ .

# Les opérateurs fonctionnels

## ► Produit de deux opérateurs

- Le produit de deux opérateurs est un opérateur qui résulte de l'application successive des deux dans un ordre déterminé, d'abord celui de droite qui donne un résultat puis celui de gauche sur ce résultat.
- Exemple : l'opérateur  $(\partial_x).(x)$  consiste à multiplier d'abord par  $x$  puis à prendre la dérivée partielle de ce résultat.

# Les opérateurs fonctionnels

- ▶ *La multiplication des opérateurs n'est en général pas commutative : Elle dépend de l'ordre des facteurs.*
- ▶ Ainsi,
  - ▶  $[(\partial_x).(x)]f \neq [(x).(\partial_x)]f$
- ▶ Car :
  - ▶  $[(\partial_x).(x)]f = [(\partial_x).(x.f)] = f + x.\partial_x f$
- ▶ Alors que :
  - ▶  $[x.(\partial_x)]f = x.\partial_x f$
- ▶ Si on appelle  $A$  et  $B$  deux opérateurs, l'expression  $A.B - B.A$  notée  $[A,B]$  est appelé le **commutateur** de  $A$  et  $B$ .

# Les opérateurs fonctionnels

- ▶ Sur l'exemple ci-dessus on voit que :
  - ▶  $[A,B] = 1$ , car  $[A,B]f = f$
- ▶ Si  $[A,B] = 0$ , on dit que les opérateurs  $A$  et  $B$  commutent.

# Les opérateurs fonctionnels

## ▶ Opérateurs linéaires

▶ Si pour une constante  $a$  et deux fonctions  $f$  et  $g$ ,



$$\text{▶ } A.af = a.A.f \text{ et } A(f+g) = A.f + A.g ,$$

▶ l'opérateur  $A$  est linéaire.

▶ Exemple : l'opérateur  $A = \partial_x$  est linéaire.



# Les opérateurs fonctionnels

## ▶ Opérateur complexe conjugué

▶ Soit  $A$  un opérateur. Si nous avons

$$\text{▶ } A.f = g$$

▶ On appelle  $A^*$  l'opérateur complexe conjugué qui est tel que :

$$\text{▶ } A^*f^* = g^*$$

▶ Exemple :

$$\text{▶ } A = i.\partial_x \rightarrow A.f = i\partial_x f = g \rightarrow g^* = -i\partial_x f^*$$

▶ donc:  $A^* = -i.\partial_x$



# Les opérateurs fonctionnels

## ► Opérateur inverse

► L'opérateur inverse de  $A$  noté  $A^{-1}$  est tel que si  $g = A.f$ , alors  $f = A^{-1} g$ .

## Opérateur transposé

Si  $f$  et  $g$  sont deux fonctions régulières satisfaisant aux conditions des fonctions d'onde précédemment exposées, l'opérateur transposé de  $A$  noté  $\tilde{A}$ , où l'intégrale étant étendue à tout l'espace, est défini par :

$$\text{► } \int f \tilde{A} g d\tau = \int g A f d\tau$$

## ► Opérateur Adjoint

L'opérateur adjoint de  $A$  noté  $A^+$  est défini par :

$$\text{► } \int f A^+ g d\tau = \int g A^* f d\tau$$

► Si  $A$  est réel, l'opérateur adjoint et l'opérateur transposé sont égaux.

# Les opérateurs fonctionnels

- ▶ **Opérateur hermitien (auto-dual)**
- ▶ Si un opérateur  $A$  est tel que:  $A^+ = A$ ,
- ▶ on dit qu'il est hermitien (ou auto-dual).
- ▶ Cette classe d'opérateur est très importante, elle entraîne par ailleurs les propriétés suivantes :  $\tilde{A} = A^*$
- ▶ Les opérateurs transposés et conjugués sont identiques et :
  - ▶  $\int f^*(Af) d\tau = \left[ \int f^* (A f) d\tau \right]^*$
- ▶ Ce qui montre que l'intégrale est réelle.

# Les opérateurs fonctionnels :

- ▶ **Exemples** : les opérateurs  $A = i.\partial_x$  ,  $B = (\partial_x)^2$  sont hermitiens, mais  $C = \partial_x$  ne l'est pas. *Cela se démontre par une intégration par partie de la relation d'hermiticité,*
- ▶ Deux propriétés importantes des opérateurs hermitiens.
- ▶ Si  $A$  est un opérateur hermitien, une puissance quelconque  $A^n$  de cet opérateur est également hermitien.
- ▶ Si  $A$  et  $B$  sont des opérateurs hermitiens, les produits  $AB$  et  $BA$  ne sont pas, en général, hermitiens, mais l'opérateur  $(AB+BA)/2$  est hermitien.

# Valeurs propres et fonctions propres d'un opérateur

▶ Définitions:

▶ Soit  $A$  un opérateur. Les solutions, satisfaisant aux conditions de régularité et aux conditions aux limites imposées aux fonctions d'ondes, de l'équation,

▶  $A.f = \lambda.f$

    dans laquelle  $\lambda$  est un nombre complexe, possède en général des solutions que pour certaines valeurs de  $\lambda$  appelées valeurs propres de l'opérateur. Les  $n$  valeurs sont les solutions d'une équation de degré  $n$ .

L'ensemble des valeurs propres d'un opérateur est appelé le spectre de cet opérateur. Ce spectre peut être discret si les valeurs propres sont isolées ; ou continu si elles forment un ensemble continu.

A chaque valeur propre de l'opérateur correspond au moins une fonction propre, solution de l'équation aux valeurs propres.

# Valeurs propres et fonctions propres d'un opérateur

▶ **Exemple :**

▶ Considérons le plan en coordonnées polaires et l'opérateur hermitien

$$\text{▶ } A = i.\partial_\theta$$

▶ L'équation aux valeurs propres est :

$$\text{▶ } i.\partial_\theta f = \lambda f$$

▶ Dont la solution est :

$$\text{▶ } f = C.e^{-i\lambda\theta}$$

▶ Pour que la solution soit uniforme il faut que  $f$  reprenne la même valeur lorsque  $\theta$  varie de  $2k\pi$ , c.a.d que  $e^{-i\lambda 2k\pi} = 1$ . Donc  $\lambda$  doit être un nombre entier :  $\lambda = \dots -2, -1, 0, 1, \dots$

# Valeurs propres et fonctions propres d'un opérateur

▶ La condition de normalisation :

$$\int f f^* d\tau = 1$$

▶ va donner la valeur  $C = (2\pi)^{-1/2}$ . Les solutions vont donc être :

$$\dots\dots \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{i2\theta}, \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{i\theta}, \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-i\theta} \dots\dots$$



# Valeurs propres et fonctions propres d'un opérateur

- ▶ **Propriétés des valeurs propres et des fonctions propres**
- ▶ Les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont réelles.
- ▶ Les fonctions propres d'un opérateur hermitien sont orthogonales.



# Valeurs propres et fonctions propres d'un opérateur

- ▶ Développement d'une fonction en série de fonctions orthogonales
- ▶ Pour des fonctions normées, satisfaisant aux conditions d'uniformité et de continuité et conformes aux conditions aux limites imposées aux fonctions d'ondes:
- ▶ a) Les fonctions propres, satisfaisant aux conditions que nous avons imposées aux fonctions d'onde, d'un opérateur hermitien forment une suite complète (ou fermée) de fonctions orthogonales.

# Valeurs propres et fonctions propres d'un opérateur

- ▶ b) Si on considère une suite complète de fonctions orthogonales  $f_i$ , on peut développer une fonction quelconque  $f$ , satisfaisant aux mêmes conditions de régularité et de limite, en une série de fonctions  $f_i$ .
- ▶ c) En conséquence, si on considère une fonction d'onde quelconque  $\psi$ , on peut la développer en une série de valeurs propres d'un opérateur hermitien quelconque et les coefficients  $c_i$  du développement satisfont à la relation  $\sum |c_i|^2 = 1$ .

# Valeurs propres et fonctions propres d'un opérateur

- ▶ **Deux propriétés des fonctions de carré sommable**
- ▶ Soit une fonction  $f$  de carré sommable, possédant toutes les propriétés imposées aux fonctions d'onde, la fonction  $g = A.f$ , où  $A$  est un opérateur linéaire et hermitien, est également de carré sommable.
- ▶ Soient deux fonctions  $f$  et  $g$  de carré sommable, possédant toutes les propriétés imposées aux fonctions d'onde, toute combinaison linéaire  $\lambda f + \mu g$  ( $\lambda$  et  $\mu$  étant deux nombres quelconques réels ou complexes) est également de carré sommable.

# Association d'une grandeur physique a un opérateur agissant sur la fonction d'onde

▶ Retour sur l'équation de Schrödinger

▶ Commençons par celle des états stationnaires:

$$\text{▶ } \Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U)\psi = 0$$

▶ Qu'on peut écrire:

$$\text{▶ } \left( U - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \psi = E \cdot \psi$$

▶ En utilisant la notation avec les opérateurs:

# Association d'une grandeur physique a un opérateur agissant sur la fonction d'onde

► Si on appelle  $H$  l'opérateur  $\left( U - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right)$  cette équation prend la forme :

$$\text{► } H.\psi = E.\psi$$

- C'est l'équation aux valeurs propres de l'opérateur  $H$ , appelé opérateur hamiltonien. Nous retrouvons ici ce que nous avons annoncé au début sur la justification de cette équation.
- Cet opérateur est hermitien puisque comme nous l'avons indiqué, l'opérateur dérivée seconde est hermitien (donc le laplacien  $\Delta$ ), ainsi que la multiplication par  $U$ .

# Association d'une grandeur physique a un opérateur agissant sur la fonction d'onde

► Pour les états non stationnaires, le même formalisme donne:

$$\text{► } H.\psi = \varepsilon.\psi$$

► L'opérateur  $\varepsilon$  introduit ici qui est égal à  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  est également hermitien comme nous l'avons vu.

► Nous avons procédé à des transformations mathématiques, nous allons nous intéresser à leur sens physique.



# Rappel de la mécanique analytique du point matériel

- ▶ Une expression comme  $\mathbf{F} = \mathbf{grad} U$  montre que la force est donnée en chaque point par un opérateur (le gradient) appliqué sur une fonction scalaire (le potentiel) qui dépend des coordonnées spatiales mais peut aussi être fonction du temps.
- ▶ Un mouvement d'un point  $A$  à l'instant  $t_0$  jusqu'à un point  $B$  à un instant  $t_1$  est totalement défini à chaque instant si on connaît les coordonnées  $x, y, z$  du point et les trois composantes :
  - ▶  $dx/dt = x', dy/dt = y', dz/dt = z'$



# Rappel de la mécanique analytique du point matériel

- ▶ On appelle fonction de Lagrange (lagrangien) du mouvement, la fonction:
  - ▶  $L(x, y, z, x', y', z', t) = \frac{1}{2} m(x'^2 + y'^2 + z'^2) - U(x, y, z)$
- ▶ Cette expression est non relativiste (elle peut être généralisée), mais on voit que le premier terme de droite est l'énergie cinétique  $W$  du point à l'instant donné.
- ▶ On peut donc écrire  $L = W - U$

# Rappel de la mécanique analytique du point matériel

- ▶ La dynamique de ce point peut alors se déduire du principe de Hamilton :
- ▶ Les lois du mouvement s'obtiennent en exprimant que l'intégrale  $\int_{t_0}^{t_1} L dt$  (intégrale d'action hamiltonienne) est plus petite lorsqu'on l'évalue le long du mouvement que lorsqu'on l'évalue le long d'un mouvement infiniment voisin du premier qui amènerait également le point matériel de A à l'instant  $t_0$  à B à l'instant  $t_1$ .

# Rappel de la mécanique analytique du point matériel

- ▶ Les équations associées à cette condition de « moindre action » s'appellent les équations de Lagrange.
- ▶ De manière générique elles s'écrivent :

$$\text{▶ } \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial x_i} = 0$$

- ▶ Où  $x_i$  représente les coordonnées spatiales ( $x_1 = x$ ,  $x_2 = y$ ,  $x_3 = z$ ), en coordonnées généralisées on notera ces coordonnées non pas  $x_i$  mais  $q_i$ .

# Rappel de la mécanique analytique du point matériel

- ▶ Posons :  $p_i = \frac{\partial L}{\left(\frac{\partial x_i}{\partial t}\right)}$ .
- ▶ On appelle  $p_i$  les moments de Lagrange conjugués des coordonnées  $x_i$ . Remarquons que ce sont les coordonnées du vecteur quantité de mouvement  $m \cdot x'_i$ .
- ▶ Ces équations deviennent :

$$\text{▶ } \frac{dp_i}{dt} - \frac{\partial L}{\partial x_i} = 0$$

# Rappel de la mécanique analytique du point matériel

▶ Introduisons alors la fonction  $H(q_i, p_i)$  telle que :

$$\text{▶ } H = W + U = -L + 2W$$

▶ Ceci permet d'exprimer les équations de Lagrange avec l'opérateur  $H$  avec  $x_i \rightarrow q_i$  et  $p_i$  où  $q_i$  et  $p_i$  sont les coordonnées généralisées.

▶

$$\text{▶ } \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{dp_i}{dt} \quad \text{et} \quad \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{dq_i}{dt}$$

▶ Ces six équations du premier ordre, à six inconnues, constituent les équations canoniques de Hamilton.

# Rappel de la mécanique analytique du point matériel: Crochet de Poisson

- ▶ Pour 2 fonctions  $f$  et  $g$ ,  $\forall f(q_i, p_i)$  et  $g(q_i, p_i)$ ,  $q_i, p_i$  sont les coordonnées généralisées, le crochet de Poisson est:

$$\{f, g\} = \sum_i \partial_{q_i} f \cdot \partial_{p_i} g - \partial_{p_i} f \cdot \partial_{q_i} g$$

- ▶ De l'indépendance des coordonnées généralisées, on déduit:

- ▶  $\{p_i, p_j\} = \{q_i, q_j\} = 0$  et  $\{q_i, p_j\} = \delta_{ij}$



# Rappel de la mécanique analytique du point matériel: Crochet de Poisson

► Les équations de Hamilton s'écrivent alors:

$$\text{► } \frac{dq_i}{dt} = \{q_i, H\}, \quad \frac{dp_i}{dt} = \{p_i, H\}$$

Pour toute fonction  $A(t, q_i, p_i)$ :

$$\frac{dA}{dt} = \{A, H\} + \frac{\partial A}{\partial t}, \quad \text{pour } A = H, \quad \frac{dH}{dt} = \{H, H\} + \frac{\partial H}{\partial t}$$

Comme  $\{H, H\} = 0$ , on voit que  $H$  (l'énergie totale) garde une valeur constante s'il ne dépend pas explicitement de  $t$ .

Ceci est aussi vrai pour toute fonction  $A(q_i, p_i)$  des coordonnées généralisées qui commute avec le hamiltonien,  $\{A, H\} = 0$ .

$A(q_i, p_i)$  est alors une constante du mouvement.



# Rappel de la mécanique analytique du point matériel

- ▶ Si la fonction  $H$  (donc la fonction  $U$ ) ne contient pas explicitement le temps, alors on a  $H = \text{constante}$  : La fonction de Hamilton reste constante au cours du mouvement.
- ▶ En mécanique non relativiste la fonction de Hamilton décrit la conservation de l'énergie totale (somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle).
- ▶ Ces formalismes très généraux s'étendent bien au-delà des espaces à trois dimensions et de la mécanique classique.

# Association d'un opérateur à une grandeur physique

- ▶ Si on considère l'équation de Hamilton d'une part, et celle de Schrödinger d'autre part:
- ▶ On constate qu'on passe de l'une à l'autre en substituant :
- ▶ - à  $E$ , l'opérateur  $\varepsilon = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$
- ▶ - à  $p_i$ , les opérateurs  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i}$
- ▶ (rigoureusement c'est  $\pm \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i}$  mais compte tenu des conventions habituelles on prend le signe +).
- ▶ - à  $U$ , l'opérateur  $U$ .

# Rappel de la mécanique analytique du point matériel

- ▶ et en faisant agir ces opérateurs sur la fonction d'onde. Ceci montre qu'on peut établir un lien étroit entre l'équation fondamentale de la mécanique analytique classique et l'équation fondamentale de la mécanique quantique.
- ▶ Ceci nous conduit à considérer comme une propriété fondamentale cette association entre un opérateur agissant sur la fonction d'onde et une grandeur physique.

# Association d'un opérateur à une grandeur physique

- ▶ Remarque: De façon générale, la fonction d'onde associée à une particule en mouvement sur l'axe des  $x$  est :

$$\psi = e^{-2\pi i[\nu t - \frac{x}{\lambda}]}$$

- ▶ Par convention l'exposant est affecté du signe « moins ».
- ▶ Avec  $E = h\nu$  et  $p_x = h/\lambda$ , cela devient :

$$\psi = e^{-\frac{i}{\hbar}[Et - x.p_x]}$$

# Association d'un opérateur à une grandeur physique

- ▶ En dérivant  $\psi$  par rapport à  $t$ , on obtient l'opérateur  $\varepsilon$  associé à l'énergie:

$$\text{▶ } \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \psi \rightarrow i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E \psi \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = \varepsilon$$

- ▶ et en dérivant par rapport à  $x$  on obtient l'opérateur  $\mathbf{p}_x$  associé à la quantité de mouvement  $p_x$ :

$$\text{▶ } \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} p_x \psi \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = \mathbf{p}_x$$



# Association d'un opérateur à une grandeur physique

- ▶ De façon générale on dira que les grandeurs  $p_x$  et  $x$ , sont les grandeurs conjuguées de  $E$  et  $t$ .
- ▶ Les deux résultats fondamentaux pour le point matériel en mouvement sont :
- ▶ *On passe de l'équation d'Hamilton à celle de Schrödinger par substitution aux grandeurs physiques elles-mêmes d'opérateurs agissant sur la fonction d'onde.*
- ▶ *L'équation de Schrödinger indépendante du temps est l'équation aux valeurs propres de l'opérateur hamiltonien.*



# Association d'un opérateur à une grandeur physique: Conséquence épistémologique fondamentale

- ▶ L'association des opérateurs aux grandeurs physiques peut paraître conventionnelle. En fait elle traduit une implication profonde sur la relation entre la nature de l'énergie avec le temps et de la quantité de mouvement avec l'espace.
- ▶ L'énergie, associée à la variation d'une grandeur par rapport au temps, donnée par la relation  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = \varepsilon$ , éclaire (de manière relationnelle) la nature de l'énergie et du temps.
- ▶ On peut dire que l'énergie est la matérialisation de l'évolution temporelle (pas d'écoulement du temps sans « transfert » d'énergie et, réciproquement, c'est le temps qui permet et « comptabilise » ce transfert).



# Association d'un opérateur à une grandeur physique: Conséquence épistémologique fondamentale

- ▶ Temps et énergie apparaissent comme deux aspects d'une même entité (temps-énergie).
- ▶ De même la quantité de mouvement associée à la variation d'une grandeur par rapport à l'espace, donnée par la relation  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = p_x$  éclaire de manière relationnelle la relation entre la quantité de mouvement et l'espace. La quantité de mouvement apparaît comme la matérialisation de l'espace (ce point est moins évident).

# Association d'un opérateur à une grandeur physique: Conséquence épistémologique fondamentale

- ▶ A noter la différence de nature structurelle (pour l'énergie l'opérateur contient un terme  $i$ , pour la quantité de mouvement un terme  $1/i$ , on trouve ici ce que la relativité formalisera dans la signature de la métrique de l'espace-temps, où le signe associé au temps et celui à l'espace sont opposés).
- ▶ La relativité confortera de manière plus épistémologique ces relations et les synthétisera dans la structure spatio-temporelle.

# Principes fondamentaux de la mécanique quantique

- ▶ Dans les chapitres précédents, l'étude de l'équation de Schrödinger nous a conduit à un certain nombre de résultats dont un des principaux est la quantification de l'énergie.
- ▶ Mais il nous faut maintenant remarquer que l'énergie est une grandeur physique mesurable attachée au système, au même titre que beaucoup d'autres.
- ▶ Il est donc logique de penser que ce qui est vrai pour cette grandeur, le sera pour les autres.

# Principes fondamentaux de la mécanique quantique

- ▶ Par simple extrapolation, nous allons donc maintenant généraliser les propriétés que nous avons mises en évidence pour la grandeur énergie et ceci constituera les principes fondamentaux de la mécanique quantique, principes que l'expérience vérifiera pleinement.
- ▶ Enfin, ceci va nous amener à envisager la mesure de différentes grandeurs attachées à un système et nous montrerons qu'une conséquence immédiate de ces principes est l'impossibilité de mesurer simultanément certaines d'entre elles : c'est la signification des relations d'indétermination.

# Enoncé des principes de la mécanique quantique

- ▶ a) Soit un système physique quelconque dépendant de  $n$  variables indépendantes. Nous avons écrit son équation d'évolution :

$$\text{▶ } i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \mathcal{H}(q_j, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_j}) \psi$$

- ▶ La fonction d'onde  $\psi(q_j, t)$ , solution de cette équation, représente à chaque instant l'équation du système, c'est-à-dire qu'elle permet d'en déterminer toutes les propriétés.

# Énoncé des principes de la mécanique quantique

- ▶ Notons, en effet, que si on connaît la fonction d'onde à l'instant  $t$ , l'équation de Schrödinger permet de déterminer la fonction d'onde à un instant ultérieur  $t$  quelconque. Par ailleurs, la fonction d'onde  $\psi(q, t)$  caractérise l'état du système en ce sens que  $|\psi(q_j, t)|^2$  est la probabilité pour que le système se trouve dans l'état caractérisé par les valeurs  $q_j$ , des paramètres à l'instant  $t$ .
- ▶ Nous savons que la signification de probabilité de  $|\psi|^2$  entraîne que les fonctions  $\psi$  doivent être de carré sommable. Ceci amène à poser le principe suivant :



# Enoncé des principes de la mécanique quantique

- ▶ Principe I : Un système physique quelconque dépendant de  $n$  variables indépendantes  $q_j$ , est complètement décrit par sa fonction d'onde  $\psi(q_j, t)$  fonction de carré sommable dans l'espace de configuration.

# Enoncé des principes de la mécanique quantique

- ▶ b) Ensuite, il résulte de la manière même dont nous avons obtenu l'équation de Schrödinger qu'à la grandeur physique  $p_j$ , il y a lieu de faire correspondre l'opérateur  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_j}$  agissant sur  $\psi(q_j, t)$  et, à la grandeur physique  $q_j$ , l'opérateur multiplication par  $q_j$ . D'une manière plus générale, à la grandeur physique  $H(q_j, p_j)$  nous avons fait correspondre l'opérateur  $\mathcal{H}(q_j, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_j})$ .  $\mathcal{H}$  est l'opérateur correspondant à la grandeur physique qu'est l'énergie du système. Nous avons vu qu'il devait être hermitien.
- ▶ Nous allons postuler, par le principe II, que cette propriété n'est pas propre à la grandeur physique énergie mais est tout à fait générale.

# Énoncé des principes de la mécanique quantique

Principe II: A toute grandeur physique  $A$  du système correspond un opérateur hermitien  $A$ .

► Cet opérateur est souvent appelé une "**observable**" du système.

# Énoncé des principes de la mécanique quantique

- ▶ c) Il s'agit maintenant de rattacher ce formalisme purement mathématique à ce par quoi nous communiquons avec les systèmes physiques, à ce par quoi nous cherchons à les connaître, c'est-à-dire aux mesures des diverses grandeurs que nous effectuons sur eux.
- ▶ Autrement dit, il faut préciser comment l'on passe des résultats des mesures des grandeurs  $A$  à la connaissance de l'état du système, c'est-à-dire de sa fonction d'onde  $\psi$  et, réciproquement, comment, connaissant  $\psi$  on peut prédire les résultats des mesures de  $A$ .

# Enoncé des principes de la mécanique quantique

- ▶ Prenons pour exemple le cas de l'onde plane, monochromatique se propageant le long de  $Ox$  :

$$\text{▶ } \psi(x, t) = e^{-i\left[\frac{E}{\hbar}t - \frac{1}{\hbar}p_x x\right]}$$

- ▶ L'effet, sur cette fonction, de l'application de l'opérateur  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$  que nous avons associé à la grandeur physique impulsion  $p_x$  est de multiplier cette fonction par  $p_x$ .
- ▶ Cette relation exprime que  $\psi$  est la fonction propre de l'opérateur  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ , correspondant à la valeur propre  $p_x$ .

# Énoncé des principes de la mécanique quantique

- ▶ Nous constatons donc que le système étant représenté par une fonction propre de l'opérateur correspondant à une certaine grandeur, le résultat de la mesure de cette grandeur est la valeur propre correspondante. On dit, dans ce cas, que le système est dans un « **état propre** » de l'observable.
- ▶ Nous postulons que cette propriété est tout à fait générale:



# Enoncé des principes de la mécanique quantique

- ▶ Principe III : Si l'état  $\psi$  d'un système est un état propre  $\psi_j$  de l'observable  $A$ , le résultat de la mesure de  $A$  est la valeur propre  $a_j$  correspondante.
- ▶ L'équation aux valeurs propres  $A\psi = a\psi$  prend ainsi une signification physique fondamentale.

# Enoncé des principes de la mécanique quantique

- ▶ Notons que l'équation de Schrödinger indépendante du temps  $\mathcal{H}\psi = E\psi$  est un cas particulier de l'équation ci-dessus.
- ▶ Rechercher les fonctions propres de l'équation de Schrödinger c'est trouver les états du système qui sont les états propres de l'observable énergie (états stationnaires).
- ▶ Enfin, l'hermiticité de  $A$  est nécessaire pour que le résultat  $a_i$  de la mesure soit réel.

# Énoncé des principes de la mécanique quantique

- ▶ d) Mais dans le cas où le système n'est pas dans un état propre de l'observable donné, le principe III ne nous donne aucun renseignement sur le résultat d'une mesure et il résulte de tout ce que nous avons dit précédemment, et en particulier de l'étude de la particule unique et du principe de décomposition spectrale qu'en général, la mesure d'une grandeur, effectuée sur un système, ne donne pas un résultat unique bien déterminé : nous entendons par là que les résultats des mesures effectuées, avec le même appareil sur un grand nombre de systèmes identiques sont, en général, différents.

# Enoncé des principes de la mécanique quantique

- ▶ Nous avons vu que le principe de décomposition spectrale nous amenait à prévoir qu'une mesure d'énergie effectuée sur un système caractérisé par la fonction  $\psi = \sum c_j \psi_j$  ne pouvait mettre en évidence qu'un seul état  $\psi_j$  à la fois avec la probabilité  $|c_j|^2$ .
- ▶ Nous généraliserons ceci à une grandeur et un système quelconque sous la forme du :

# Énoncé des principes de la mécanique quantique

- ▶ Principe IV : Lorsqu'on effectue une mesure d'une grandeur  $A$  sur un système dont l'état n'est pas un état propre de l'observable  $\mathcal{A}$ , le résultat de la mesure ne peut pas être prévu exactement. Les seuls résultats possibles sont les valeurs propres  $a_j$  de  $\mathcal{A}$ . La probabilité de trouver la valeur  $a_j$  est  $|c_j|^2$ ,  $c_j$  étant le coefficient de  $\psi_j$  dans le développement de la fonction  $\psi$  en série des fonctions propres  $\psi_j$ .

$$\psi = \sum_0^{\infty} c_j \psi_j$$

# Enoncé des principes de la mécanique quantique

- ▶ Bien entendu, ceci suppose que  $\sum |c_j|^2 = 1$ , ce qui est vrai si les  $\psi$  et  $\psi_j$  sont normés.
- ▶ Notons enfin que l'hermiticité de  $A$  assure l'orthogonalité de ses fonctions propres  $\psi_j$  et permet le développement en série.



# Enoncé des principes de la mécanique quantique

- ▶ Remarques : Ce dernier principe extrêmement important, fait ressortir le sens que prend l'expression "mesure d'une grandeur  $A$ " en mécanique quantique et l'influence qu'a toujours cette mesure sur le système étudié.
- ▶ Pour faire une expérience dans des conditions bien déterminées l'observateur doit, tout d'abord, par son montage, fixer l'état du système qu'il étudie.
- ▶ A l'instant initial, cet état est donc représenté par une fonction d'onde  $\psi(q_j, 0)$  qui évolue selon la loi  $\mathcal{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$  et devient, à l'époque  $t$  de la mesure  $\psi(q_j, t)$  que nous ne supposons pas fonction propre de l'observable  $\mathcal{A}$  liée à  $A$ .

# Enoncé des principes de la mécanique quantique

- ▶ A ce moment, l'expérimentateur agit brusquement sur le système et, par-là, modifie son état  $\psi(q_j, t)$ , le transforme par l'acte lui-même de la mesure en fonction propre de l'opérateur  $A$ . La valeur observée est  $a_j$ , valeur propre correspondante. L'observateur recommence alors l'expérience, partant toujours du même état initial  $\psi(q_j, 0)$  et intervenant toujours au même instant  $t$ . Cette intervention, malgré son invariabilité, comporte, d'après la théorie quantique, une part inévitable et incontrôlable de hasard : la mesure fixe l'état du système à une autre valeur propre de  $A$  d'où une autre valeur observée  $a_k$ .
- ▶ Les probabilités d'obtention des diverses valeurs propres  $a_i \dots a_j, a_k \dots$  sont données par le principe IV ci-dessus.

# La relation d'indétermination

- ▶ La mesure simultanée de deux grandeurs fait intervenir deux opérateurs  $A$  et  $B$  chacun associé à une observable.
- ▶ Compte tenu de ce que nous avons dit au sujet des opérateurs et du résultat d'une mesure cette mesure simultanée ne peut donner un résultat que si les deux opérateurs possèdent les mêmes fonctions propres (puisque le résultat ne peut être qu'un état propre).
- ▶ Pour cela il faut que les opérateurs commutent :  $[A, B] = 0$

# La relation d'indétermination

- ▶ Considérons le cas de deux grandeurs conjuguées  $x$  et  $p_x$  par exemple, les opérateurs associés sont :

- ▶  $x \rightarrow x$

- ▶  $p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$

- ▶ Il est facile de vérifier que leur commutateur  $[p_x, x] = \frac{\hbar}{i}$ .
- ▶ Les opérateurs ne commutent pas, les deux grandeurs associées ne sont pas simultanément mesurables.
- ▶ Cette propriété peut être démontrée en utilisant l'inégalité de Schwarz sur des fonctions régulières de carré sommable.

# La relation d'indétermination

- ▶ De manière plus formelle, si on a deux opérateurs  $A$  et  $B$  correspondant aux grandeurs  $A$  et  $B$  et si on a :

- ▶  $[A, B] = \frac{\hbar}{i}$

- ▶ Les écarts standards  $\Delta a$  et  $\Delta b$  des distributions des résultats des mesures  $a$  et  $b$  de  $A$  et  $B$  vérifient (sur une série de mesures) la relation.

- ▶  $\Delta a \cdot \Delta b \geq \frac{\hbar}{2}$



# L'interprétation vectorielle de la fonction d'onde

## ▶ Bref rappel sur la structure d'espace vectoriel

- ▶ En mathématiques, plus précisément en algèbre linéaire et en algèbre générale un **espace vectoriel** est un ensemble muni d'une structure permettant d'effectuer des combinaisons linéaires.
- ▶ Étant donné un corps  $\mathbf{K}$  (les ensembles des nombres réels, des nombres complexes, par exemple, munis des opérations **addition** et **multiplication** avec leurs inverses **soustraction** et **divisions** satisfont aux axiomes de corps).



# L'interprétation vectorielle de la fonction d'onde

- ▶ Un espace vectoriel  $E$  sur  $K$  est un groupe commutatif (dont la loi est notée  $+$ , on sait additionner et soustraire des vecteurs, il y a un élément neutre et un inverse) muni d'une action « compatible » de  $K$  (par exemple, on peut multiplier, diviser des vecteurs par des scalaires du corps, cela donne d'autres vecteurs).
- ▶ Les éléments de  $E$  sont appelés des vecteurs, et les éléments de  $K$  des scalaires. L'exemple le plus typique est l'espace des vecteurs dans un espace euclidien à trois dimensions. Mais il existe d'autres exemples.

# L'interprétation vectorielle de la fonction d'onde

## ▶ La notation vectorielle « braket »

### ▶ L'équation:

$$\psi = \sum_0^{\infty} c_j \psi_j$$

▶ montre que la fonction d'onde  $\psi$  peut être considérée comme un vecteur, d'un espace vectoriel de dimension  $N$  où  $N =$  l'infini (dénombrable) qu'on appelle espace de Hilbert, , dont une base de  $N$  vecteurs indépendants est constitué par les  $\psi_j$ , les fonctions propres.

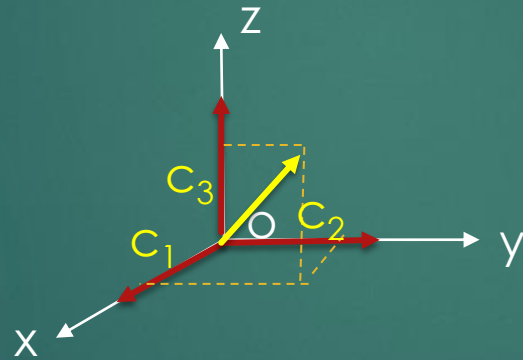
▶ Ce formalisme, très pratique, est celui utilisé aujourd'hui.

# L'interprétation vectorielle de la fonction d'onde

Prenons l'exemple de 3 états propres  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$  seulement.

L'équation s'écrit:  $\psi = \sum_1^3 c_j \psi_j = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3$ .

Considérons un trièdre spatial orthonormé Oxyz, dans l'espace.



Associons à  $\psi_1$  un vecteur sur l'axe Ox, de longueur 1, à  $\psi_2$  un vecteur sur l'axe Oy de longueur 1 et à  $\psi_3$  un vecteur sur l'axe Oz de longueur 1 (vecteurs dessinés en rouge). Le vecteur  $\psi$ , en jaune, de longueur 1 (car  $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$ ) a les composantes  $x = c_1, y = c_2, z = c_3$ .

# L'interprétation vectorielle de la fonction d'onde

- ▶ Le vecteur d'onde  $\psi$  s'écrit  $|\psi\rangle$ , ce symbole est appelé « ket »
- ▶ On peut montrer que si on considère la fonction d'onde conjuguée  $\psi^*$  elle peut aussi être considérée comme un vecteur, de même dimension  $N$  infinie, similaire à  $\psi$ , avec une base conjuguée  $\psi_j^*$ .
- ▶ Elle est notée  $\langle\psi|$  et appelé « bra »
- ▶ L'assemblage du « bra » et du « ket » va donner le « bracket » (crochet en anglais :  $\langle \rangle$ )

# L'interprétation vectorielle de la fonction d'onde

- ▶ Ainsi la norme de la fonction  $\psi$  donnée dans le formalisme précédent par :

$$\text{▶} \int \psi \psi^* d\tau = 1$$

- ▶ va se traduire par le fait que le produit scalaire donné par le « braket »

$$\text{▶} \langle \psi | \psi \rangle = 1$$

- ▶ Le vecteur  $|\psi\rangle$  est de norme 1.

# L'interprétation vectorielle de la fonction d'onde

- ▶ Le résultat de la mesure  $\alpha$  d'une grandeur physique  $A$ , (d'un état d'une particule représentée par la fonction d'onde  $\psi$ ), par l'observable associée à l'opérateur hermitien  $A$ , qui s'exprimait par :

- ▶ 
$$\alpha = \int f^* (A f) d\tau = \left[ \int f^* (A f) d\tau \right]^*$$

- ▶ va s'écrire sous forme vectorielle :

- ▶ 
$$a = \langle \psi | A | \psi \rangle$$

- ▶ On voit que cette notation est beaucoup plus simple, ce qui justifie son emploi.



# L'équation de Schrödinger dans le formalisme braket

- ▶ L'équation de Schrödinger s'écrit sous cette forme de la façon suivante :

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

- ▶ On rappelle que  $H$  est le hamiltonien, qui en tant qu'observable correspond à l'énergie totale du système.
- ▶ Dans cette représentation la dynamique du système est donnée par une fonction différentiable par les nombres réels qui représentent l'évolution du temps. Les états évoluent mais les observables sont fixes.

# Autre représentation de l'équation d'évolution dans le formalisme braket

- ▶ Dans la représentation d'Heisenberg, c'est l'inverse: Ce sont les opérateurs qui dépendent du temps, les états étant fixes.

$$\frac{d}{dt}A(t) = \frac{i}{\hbar}[H, A(t)] + \frac{\partial A(t)}{\partial t}$$

- ▶ Il existe aussi une représentation de Dirac où les états et les observables dépendent du temps mais chacun étant associé à un hamiltonien différent.

# Les systèmes de particules

- ▶ Nous ne traitons pas cette partie qui formellement reprend les mêmes concepts mais avec un nombre de coordonnées généralisées  $(q_i, p_i)$  pour le lagrangien et le hamiltonien multipliées par le nombre  $N$  de particules du système.

# Théorie des perturbations indépendantes du temps : applications

- ▶ Le calcul rigoureux (non relativiste) ne s'applique qu'à l'atome d'hydrogène.
- ▶ Pour l'atome d'Hélium, par exemple, on va considérer que c'est un atome hydrogénoïde (un atome d'hydrogène « perturbé »).
- ▶ Les calculs que nous ne ferons pas vont considérer l'état comme celui de l'atome d'hydrogène auquel on ajoute une petite perturbation qu'on va traiter « linéairement ».
- ▶ Le résultat sera un résultat approché.