

## Chapitre 1 : Principes généraux de la mécanique quantique

La naissance de la physique quantique s'est produite le 14 décembre 1900, lorsque Planck, devant la Société Allemande de Physique, proposa une formule simple en parfait accord avec les expériences sur le spectre du rayonnement du corps noir. Planck avait d'abord obtenu son résultat à partir d'arguments empiriques, mais s'était aperçu qu'on pouvait déduire le point central de son argumentation à partir de la thermodynamique statistique en faisant l'hypothèse curieuse que des oscillateurs mécaniques chargés, de fréquence  $\nu$ , ne pouvaient émettre ou absorber de l'énergie lumineuse que par quantités discrètes (des « quanta » d'énergie  $nh\nu$ ). Planck comprit que le *quantum d'action*  $h$ , est une constante fondamentale :

$$h \simeq 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s} . \quad (1.1)$$

Les quanta de Planck étaient mystérieux, mais son résultat étonnamment efficace. Jusqu'en 1905, pas plus la communauté scientifique que Planck lui-même n'apprécièrent la portée de sa découverte. A cette date, Einstein publie son célèbre mémoire *Sur un point de vue heuristique concernant la production et la transformation de la lumière*,<sup>1</sup> suivi d'une série d'articles fondamentaux où il relève et rectifie certaines incohérences dans les raisonnements de Planck. Si l'on pousse les idées de celui-ci, il faut admettre que la lumière elle-même a des propriétés « quantiques », et Einstein introduit le concept de *quantum de rayonnement*, appelé *photon* par Lewis en 1926, particule qui, pour une lumière de fréquence  $\nu$  ou de pulsation  $\omega$ , a une énergie :

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad \text{avec} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ J s} . \quad (1.2)$$

Au passage, Einstein comprend l'explication et les lois de l'effet photoélectrique, découvert en 1887 par Hertz, et étudié systématiquement par Lenard entre 1899 et 1902, puis par Millikan. Le photon est également pourvu d'une impulsion :

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda , \quad (1.3)$$

Où  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde de l'onde électromagnétique, comme le prouveront en 1923 les expériences de Compton (diffusion des rayons X par les électrons libres d'une mince feuille d'aluminium).

Même si les quanta de Planck étaient mystérieux, ils étaient bien acceptés par la communauté scientifique, étant donné la qualité de son résultat. Au contraire, les quanta d'Einstein soulevèrent de sérieuses controverses qui persistent plusieurs années. Plusieurs physiciens considéraient l'idée comme absurde car en contradiction flagrante avec les équations de Maxwell qui décrivent l'énergie et l'impulsion du rayonnement comme des fonctions continues tant dans l'espace que dans le temps. Einstein en était bien conscient, mais il pensait que les mesures en optique ne concernaient que des moyennes dans le temps, et qu'il était concevable que les équations de Maxwell fussent insuffisantes dès lors que l'on avait affaire à des processus quasi-instantanés. Einstein qualifiait son hypothèse corpusculaire de « pas en avant révolutionnaire ». Il avait compris la « dualité » de la manifestation des propriétés de la lumière qui peuvent être à la fois ondulatoires *et* corpusculaires. C'est la découverte primordiale, le véritable point de départ de la théorie quantique. La seconde étape se situe pendant les années 1912–1914. Niels Bohr, en cherchant un modèle cohérent de la structure des atomes, effectue la synthèse entre le principe de combinaison des raies spectrales de Ritz, le modèle atomique de Rutherford (qui venait, en 1911, de découvrir l'existence du

# Chapitre 1 : Principes généraux de la mécanique quantique

noyau), et les quanta de Planck et Einstein. Bohr postule que les énergies des édifices atomiques et moléculaires n'adoptent que des valeurs discrètes, et que l'émission ou l'absorption de lumière par ces édifices ne se fait que pour certaines fréquences lumineuses bien précises :

$$\nu_{if} = |E_i - E_f|/h \quad , \quad (1.4)$$

Où  $E_i$  et  $E_f$  sont les énergies du système avant et après l'émission (ou l'absorption). Ayant eu fortuitement connaissance de la formule empirique de Balmer, Bohr devine une règle de quantification des énergies et développe en quelques semaines son célèbre modèle de l'atome d'hydrogène. Le mécanisme de l'émission et de l'absorption de la lumière restait obscur dans la théorie de Bohr. Il ne fut expliqué que plus tard, en particulier par Einstein. Cependant, dès 1914, les expériences de Franck et Hertz montraient directement la quantification des énergies dans les atomes. Ainsi, l'histoire avait voulu que la quantification du rayonnement fut découverte avant celle de la matière. Cette dernière, cependant, semblait impliquer un caractère « discontinu » des lois de la nature qui heurtait la sensibilité de certains physiciens, et c'est avec enthousiasme qu'Einstein, entre autres, accueillit la remarquable hypothèse ondulatoire de Louis de Broglie, en 1923. De même que la lumière présente un comportement corpusculaire, de même, suppose Louis de Broglie, les particules, par exemple l'électron, peuvent présenter un comportement ondulatoire. A toute particule de vitesse  $v$  et d'impulsion  $p = mv$ , de Broglie « associe » une onde, de longueur d'onde :

$$\lambda = h/p \quad . \quad (1.5)$$

Cette hypothèse ondulatoire permettait d'entrevoir la quantification de la matière comme un phénomène d'ondes stationnaires, et restaurait la continuité tant désirée par Einstein. Louis de Broglie s'était inspiré d'une série de travaux théoriques, notamment de Marcel Brillouin. Par ailleurs, il fréquentait le laboratoire de son frère Maurice de Broglie, et il s'étonnait d'entendre les physiciens parler du même être physique tantôt en tant qu'« électron », tantôt en tant que « rayon  $\beta$  » dans la radioactivité. La théorie de la mécanique quantique dans son formalisme actuel s'est faite très rapidement entre 1925 et 1927, et apparaît comme le fruit de la conjonction exceptionnelle des talents de physiciens et de mathématiciens comme Schrödinger, Heisenberg, Born, Bohr, Dirac, Pauli, Hilbert, Von Neumann, etc. Cette synthèse remarquable, suivie d'expériences cruciales qui allaient rapidement ancrer la nouvelle mécanique, provenait de tout un travail expérimental et théorique effectué dans le premier quart du XXe siècle, dont nous n'avons relevé ci-dessus que quelques étapes marquantes.

**Monde atomique beaucoup trop petit pour la physique classique de Newton et Maxwell**  $\Rightarrow$  développement d'une nouvelle physique, la physique dite quantique

Le français Louis de Broglie (prix Nobel de physique 1929),  
L'allemand Werner Heisenberg (prix Nobel de physique 1932),  
L'autrichien Erwin Schrödinger (prix Nobel de physique 1933)

## 1. Bases de la mécanique quantique :

### 1.a. Postulat de De Broglie

# Chapitre 1 : Principes généraux de la mécanique quantique

Dualité onde – corpuscule « déjà énoncée » et vérifiée pour les photons.  
Diffraction des électrons en excellent accord avec le postulat de de Broglie  
(1927, Davidson et Germer)  $\Leftrightarrow$  nature ondulatoire des particules.

Conséquence : **LA QUANTIFICATION**

Electron en orbite autour du noyau  $\Leftrightarrow$  onde de longueur d'onde  $\lambda$   
**Mais cette onde doit être stationnaire** sinon l'orbite serait instable.

Ondes sonores et mécaniques  $\Leftrightarrow$  équations de mouvement de la mécanique classique.  
Ondes électromagnétiques  $\Leftrightarrow$  équations de Maxwell.  
Ondes de « matière »  $\Leftrightarrow$  équation de Schrödinger (1926).

## 1 La fonction d'onde

### 1.1 Description de l'état d'une particule

#### Principe I

La description complète de l'état d'une particule de masse  $m$  dans l'espace à l'instant  $t$  se fait au moyen d'une *fonction d'onde* complexe  $\psi(\mathbf{r}, t)$ . La probabilité de trouver la particule à l'instant  $t$  dans un volume  $d^3r$  entourant le point  $\mathbf{r}$  est :

$$d^3P(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r \quad . \quad (2.1)$$

L'ensemble des fonctions d'ondes noté  $\mathcal{H}$  forme un espace vectoriel complexe car si  $\Psi_1; \Psi_2 \in \mathcal{H}$ , alors la somme et le produit par une constante complexe appartiennent aussi à cet ensemble :

si  $\psi_1, \psi_2 \in \mathcal{H}$  et  $\lambda \in \mathbb{C}$  alors :

$$\varphi = (\psi_1 + \psi_2) \in \mathcal{H} \quad (1.1)$$

$$\phi = \lambda\psi_1 \in \mathcal{H} \quad (1.2)$$

Mais il s'agit d'un espace vectoriel de dimension infinie (voir plus loin) ; cela est lié au fait qu'une fonction est déterminée par les valeurs de  $\psi(x)$  prises en une infinité de valeurs de  $x$  différentes.

Dans la notation de Dirac on convient de représenter une fonction d'onde par le symbole  $|\Psi_2\rangle$  et appelé ket. Ainsi on écrira pour

$$|\varphi\rangle = |\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle,$$

$$|\phi\rangle = \lambda|\psi_1\rangle.$$

# Chapitre 1 : Principes généraux de la mécanique quantique

Il n'y a rien de nouveau dans cette notation, sauf peut-être l'image que l'on se fait d'une fonction d'onde. L'image traditionnelle est une fonction  $x \rightarrow \Psi(x)$  représentée par son graphe. Dans la notation de Dirac, on imagine plutôt un point de l'espace vectoriel  $H$ , (qui est l'extrémité d'une flèche). Cette image vectorielle suggérée par Dirac (et les mathématiciens) a des avantages certains, mais notre imagination ne permet pas de dépasser la dimension trois, alors que  $H$  est de dimension infinie.

## Remarques :

1. La fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r}, t)$  est aussi appelée *l'amplitude de probabilité* de trouver la particule au point  $\mathbf{r}$ . Elle est de carré sommable et normalisée à un. En notant  $D$  le domaine de l'espace accessible à la particule, la probabilité totale de trouver la particule en un point quelconque de  $D$  est égale à 1 :

$$\int_D |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = 1 . \quad (2.2)$$

2. Une fonction d'onde donnée constitue une description *complète* de l'état de la particule à l'instant  $t$ . Deux fonctions d'ondes différentes décrivent des états différents de la particule, sauf si elles ne diffèrent que par un facteur de phase constant. Les fonctions d'onde  $\psi_1(\mathbf{r}, t)$  et  $\psi_2(\mathbf{r}, t) = e^{i\alpha}\psi_1(\mathbf{r}, t)$ , où  $\alpha$  est une constante, décrivent le même état. C'est évident pour la probabilité de présence en  $\mathbf{r}$ , le facteur de phase s'éliminant identiquement dans (2.1) ; cela reste vrai de façon générale pour toute grandeur physique comme nous le verrons.

3. Il s'agit d'une description probabiliste non classique. On ne travaille pas directement avec des probabilités, mais avec des amplitudes de probabilité complexes, dont les modules carrés sont des probabilités.

## Le produit scalaire

Afin de pouvoir distinguer de manière quantitative deux fonctions d'ondes différentes, on introduit le produit scalaire.

Le produit scalaire Hermitien de deux fonctions d'ondes  $|\Psi_1\rangle$  et  $|\Psi_2\rangle$  est le nombre complexe noté  $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$  défini par :

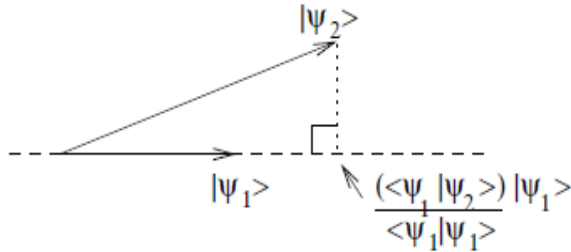
$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int_{\mathbb{R}} \bar{\psi}_1(x) \psi_2(x) dx$$

Où  $\bar{\Psi}_1(x)$  est le nombre complexe conjugué de  $\Psi_1(x)$ . (Une difficulté mathématique apparaît : on doit se restreindre aux fonctions pour lesquelles l'intégrale a un sens. La notation de Dirac  $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$  pour le produit scalaire fait clairement intervenir les deux vecteurs  $|\Psi_1\rangle$  et  $|\Psi_2\rangle$ , mais aussi la notation  $\langle \Psi_1 |$  qui correspond au fait que l'on a pris le conjugué de la fonction  $\Psi_1(x)$ ).

Comme en géométrie Euclidienne, on peut interpréter le produit scalaire  $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$  comme la composante du vecteur  $|\Psi_2\rangle$  projetée orthogonalement sur le vecteur  $|\Psi_1\rangle$

# Chapitre 1 : Principes généraux de la mécanique quantique

.Voir la figure. Intuitivement  $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$  renseigne donc si la fonction  $\Psi_2(x)$  est plus ou moins « composée » de la fonction  $\Psi_1(x)$ .



– Schéma du produit scalaire de deux fonctions d’ondes.

Les deux fonctions sont orthogonales si  $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = 0$ .

Comme en géométrie Euclidienne,  $\|\Psi\|^2 = \langle \Psi | \Psi \rangle$  définit la norme au carré de la fonction. En terme de fonction, cela donne

$$\|\psi\|^2 = \langle \psi | \psi \rangle = \int_{\mathbb{R}} |\psi(x)|^2 dx > 0$$

et donc la norme carré  $\|\Psi\|^2$  est la surface sous la courbe positive  $|\Psi(x)|^2$ .

On dit qu’un vecteur est **normalisé** si  $\|\Psi\| = 1$ , c.à.d.  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ . Cela signifie en terme vectoriel que le vecteur est de longueur 1. En terme de fonction cela signifie que la surface sous la courbe  $|\Psi(x)|^2$  est égale à 1.

Remarques et propriétés utiles :

– On a pour  $\lambda \in \mathbb{C}$ ,

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \overline{\langle \psi_2 | \psi_1 \rangle}$$

$$\langle \lambda \psi_1 | \psi_2 \rangle = \bar{\lambda} \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$$

$$\langle \psi_1 + \psi_2 | \psi_3 \rangle = \langle \psi_1 | \psi_3 \rangle + \langle \psi_2 | \psi_3 \rangle$$

preuve :  $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int \overline{\psi_1(x)} \psi_2(x) dx = \overline{\int \psi_1(x) \overline{\psi_2(x)} dx} = \overline{\langle \psi_2 | \psi_1 \rangle}$ . etc...  $\square$

– D’autres espace de Hilbert que l’on rencontre souvent pour décrire une particule à une dimension sont

## Vecteur dual, espace dual

Mathématiquement, on peut interpréter le produit scalaire autrement : pour  $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$  vecteur fixé, l’opération noté  $\langle \phi |$  (en notation de Dirac) :

# Chapitre 1 : Principes généraux de la mécanique quantique

$$\langle \phi | : \begin{cases} \mathcal{H} & \longrightarrow \mathbb{C} \\ |\psi\rangle & \longrightarrow \langle \phi | \psi \rangle \end{cases}$$

est une application qui à un vecteur quelconque  $|\psi\rangle$  lui associe un nombre complexe (le résultat du produit scalaire avec  $|\phi\rangle$ ). Cette opération est linéaire car

$$\langle \phi | \lambda \psi_1 + \mu \psi_2 \rangle = \lambda \langle \phi | \psi_1 \rangle + \mu \langle \phi | \psi_2 \rangle$$

On dit alors que  $\langle \phi |$  est une forme linéaire sur  $\mathcal{H}$  ou aussi appelé **un vecteur dual**. L'espace des vecteurs duaux (formes linéaires sur  $\mathcal{H}$ ) est noté  $\mathcal{H}^*$ , et appelé espace dual. Le vecteur dual  $\langle \phi |$  est aussi appelé **Bra** (dans la littérature physique)

Il est important de noter que

$$\begin{aligned} \text{si } |\phi\rangle &= \lambda |\psi_1\rangle + \mu |\psi_2\rangle, \\ \text{alors } \langle \phi | &= \bar{\lambda} \langle \psi_1 | + \bar{\mu} \langle \psi_2 | \end{aligned}$$

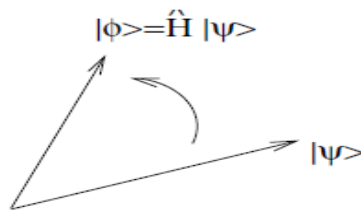
Si la notion de vecteur dual vous paraît trop abstraite, il suffit de retenir qu'un vecteur dual  $\langle \phi |$  sert à effectuer le produit scalaire  $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$  avec un autre vecteur.

## Opérateurs différentiels $\hat{x}$ ; $\hat{p}$ ; $\hat{H}$

### Définitions

Un opérateur transforme une fonction d'onde (un vecteur) en une autre fonction d'onde (autre vecteur). C'est donc une opération dans l'espace des fonctions d'ondes  $\mathcal{H}$ .

Voici la définition des trois opérateurs  $\hat{x}$ ;  $\hat{p}$ ;  $\hat{H}$  d'après leur action sur des fonctions. On donnera plus loin leur interprétation physique et mathématique, ce qui justifiera leur définition.



– Schéma d'un opérateur qui transforme les vecteurs.

### Opérateur de position $\hat{x}$ :

$$|\phi\rangle = \hat{x} |\psi\rangle \text{ défini par } \phi(x) = x\psi(x), \quad \forall x \in \mathbb{R}. \quad (1.8)$$

### Opérateur d'impulsion $\hat{p}$ :

# Chapitre 1 : Principes généraux de la mécanique quantique

$$|\phi\rangle = \hat{p}|\psi\rangle \text{ défini par } \phi(x) = -i\hbar \frac{d\psi}{dx}(x), \quad \forall x \in \mathbb{R}. \quad (1.9)$$

**Opérateur Hamiltonien (ou énergie)  $\hat{H}$  :**

$$\begin{aligned} |\phi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle \text{ défini par } \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \\ \text{donc } \phi(x) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2}(x) + V(x)\psi(x), \quad \forall x \in \mathbb{R}. \end{aligned} \quad (1.10)$$

## Opérateurs linéaires

On dit que  $\hat{x}$ ;  $\hat{p}$ ;  $\hat{H}$  sont des opérateurs linéaires d'après la définition suivante.

### Définition

Un opérateur  $\hat{T}$  est un opérateur linéaire si

$$\begin{aligned} \forall |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \in \mathcal{H}, \quad \forall \lambda \in \mathbb{C}, \\ \text{alors } \hat{T}(\lambda|\psi_1\rangle) &= \lambda(\hat{T}|\psi_1\rangle) \\ \text{et } \hat{T}(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle) &= \hat{T}|\psi_1\rangle + \hat{T}|\psi_2\rangle \end{aligned}$$

## Opérateurs adjoints et autoadjoints

Dans la suite, on utilise la notation :

$$|\hat{T}\psi\rangle = \hat{T}|\psi\rangle \in \mathcal{H}.$$

Définition Si  $\hat{T} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$  est un opérateur linéaire, l'opérateur adjoint de  $\hat{T}$  est l'opérateur linéaire, noté  $\hat{T}^+$ , vérifiant :

$$\langle \phi | \hat{T}^+ \psi \rangle = \langle \hat{T} \phi | \psi \rangle, \quad \forall |\phi\rangle, |\psi\rangle \in \mathcal{H}.$$

**Notation de Dirac** : Pour un opérateur linéaire, on note  $\langle \phi | \hat{T} | \psi \rangle$  pour signifier :

# Chapitre 1 : Principes généraux de la mécanique quantique

$$\langle \phi | \hat{T} | \psi \rangle = \langle \phi | \hat{T} \psi \rangle = \langle \hat{T}^+ \phi | \psi \rangle$$

## Définition

L'opérateur linéaire  $\hat{T}$  est autoadjoint ou hermitique si  $\hat{T} = \hat{T}^+$  c'est à dire si

$$\langle \phi | \hat{T} \psi \rangle = \langle \hat{T} \phi | \psi \rangle, \quad \forall |\phi \rangle, |\psi \rangle .$$

## L'équation de Schrödinger

### 1. Equation du mouvement

#### Principe : l'équation de Schrödinger

Lorsque la particule est placée dans un potentiel  $V(\mathbf{r})$ , l'évolution dans le temps de la fonction d'onde est régie par l'équation de Schrödinger :

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

L'équation de Schrödinger est linéaire, conformément au principe de superposition. Elle se réduit pour une particule libre, pour laquelle le potentiel est nul ou constant (on passe d'un potentiel constant au potentiel nul par un simple changement de phase de la fonction d'onde). C'est une équation aux dérivées partielles du premier ordre dans le temps. Par conséquent, elle détermine complètement la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r}, t)$  à tout instant si l'on connaît celle-ci à un instant initial  $t_0$ . Les problèmes d'évolution dans le temps consistent à résoudre cette équation, en imposant certaines conditions aux limites à la fonction d'onde.

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\mathbf{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial^2 \mathbf{x}}(\mathbf{x}, t) + V(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}, t) \quad : \forall \mathbf{x}, t$$

## Remarques

-Remarquer que l'on utilise la dérivée droite (d/dt) si il y a une seule variable, ici t pour le vecteur  $|\Psi(t)\rangle$ , et que l'on utilise la dérivée partielle  $\partial/\partial t$  si il y a plusieurs variables, ici (x, t) pour la fonction  $\Psi(\mathbf{x}, t)$ .

-L'équation de Schrödinger donne précisément la modification instantanée de l'onde à un instant précis. Cette modification dépend de la masse de la particule et aussi des forces qu'elle subit à travers la fonction potentiel  $V(\mathbf{x})$ . Pour cette raison on dit que l'opérateur Hamiltonien  $\hat{H}$  est **le générateur de l'évolution temporelle**. L'équivalent de cette équation d'évolution en mécanique classique est l'équation de Newton, ou plus précisément les équations de Hamilton du mouvement. **C'est une équation linéaire**,



# Chapitre 1 : Principes généraux de la mécanique quantique

et donc si l'on connaît l'évolution de  $|\Psi_1(t)\rangle$  et  $|\Psi_2(t)\rangle$ , alors la somme  $|\phi(0)\rangle = |\Psi_1(0)\rangle + |\Psi_2(0)\rangle$  évolue comme la somme des évolutions :  $|\phi(t)\rangle = |\Psi_1(t)\rangle + |\Psi_2(t)\rangle$ . C'est une propriété très forte, importante pour la suite qui s'appelle aussi **le principe de superposition**. De même le produit  $|\phi_2(0)\rangle = \lambda|\Psi(0)\rangle$  évolue comme  $|\phi_2(t)\rangle = \lambda|\Psi(t)\rangle$ . Pour cela on peut dire que  $\lambda|\Psi(t)\rangle$  et  $|\Psi(t)\rangle$  ont le même comportement. (En termes mathématiques, l'évolution est définie sur l'espace projectif.

- D'après l'équation de Schrödinger, la **fonction d'onde conserve sa norme au cours du temps** :

$$\|\psi\|^2(t) = \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \text{const}$$

## Bases, et changement de bases

**Définition** Une suite de vecteurs  $|V_i\rangle \in \mathcal{H}$ ,  $i = 1, 2, \dots$  forme une base orthonormée (b.o.n.) de l'espace  $\mathcal{H}$ , si

$$\langle V_i | V_j \rangle = \delta_{i,j} \quad (\delta_{i,j} = 1 \text{ si } i = j, \quad \delta_{i,j} = 0 \text{ sinon})$$

et si tout  $|\phi(t)\rangle \in \mathcal{H}$  se décompose sous la forme :

$$|\phi\rangle = \sum_{i=1,2,\dots} \phi_i |V_i\rangle,$$

avec  $\phi_i \in \mathbb{C}$  : composantes

Si la suite de vecteurs  $|V_i\rangle$ ,  $i = 1, 2, \dots, \infty$  est infinie, on dit que l'espace  $\mathcal{H}$  est de dimension infinie. Sinon, si  $i = 1, 2, \dots, N$ , on dit que  $\mathcal{H}$  est de dimension finie  $N$ .

Par rapport à la base  $|V_i\rangle$  choisie, on représente le vecteur  $|\phi(t)\rangle$  par le tableau de composantes complexes, ou vecteur colonne

$$|\phi\rangle \equiv \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

## Relation de fermeture

On a

$$|\phi\rangle = \sum_i (\langle V_i | \phi \rangle) |V_i\rangle$$

## Chapitre 1 : Principes généraux de la mécanique quantique

que l'on écrit de la façon suivante (en écrivant le nombre complexe  $\langle V_i | \phi \rangle$  à droite du vecteur  $|V_i\rangle$ ) :

$$|\phi\rangle = \sum_i |V_i\rangle \langle V_i | \phi \rangle = \left( \sum_i |V_i\rangle \langle V_i| \right) |\phi\rangle$$

ainsi la somme

$$\sum_i |V_i\rangle \langle V_i| = \hat{I} \quad (1.17)$$

laisse le vecteur  $|\phi\rangle$  inchangé, et peut donc être considérée comme l'opérateur identité. Cette expression donnant l'opérateur identité à partir des vecteurs d'une base o.n. s'appelle **la relation de fermeture** ; elle est extrêmement pratique

### Expression d'un opérateur dans une base

Plus généralement, pour un opérateur  $\hat{O}$ , on lui associe ses éléments de matrice dans une base o.n. ( $|V_i\rangle$ ):

$$O_{i,j} = \langle V_i | \hat{O} | V_j \rangle$$

Les coefficients  $O_{i,j}$  ;  $i, j = 1, 2, \dots$  forment une matrice de taille infinie.

Si  $|\phi\rangle = \hat{O}|\psi\rangle$ , alors les composantes  $\phi_i$  s'obtiennent à partir des composantes  $\psi_j$  par la multiplication du vecteur par la matrice

$$\phi_i = \sum_j O_{i,j} \psi_j$$

En effet, à l'aide de la relation de fermeture, on a :

$$\langle V_i | \phi \rangle = \langle V_i | \hat{O} Id | \psi \rangle = \langle V_i | \hat{O} \sum_j |V_j\rangle \langle V_j | \psi \rangle = \sum_j \langle V_i | \hat{O} | V_j \rangle \langle V_j | \psi \rangle$$

Ainsi, étant donné une base o.n., il y a une correspondance parfaite entre les vecteurs, et les tableaux colonne d'une part, et les opérateurs et les matrices d'autre part.

### Spectre d'opérateurs

#### Définition et propriétés générales

pour un opérateur linéaire  $\hat{T}$  donné, on dit que la fonction  $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$  est un vecteur propre de l'opérateur  $\hat{T}$ , et que  $\lambda \in \mathbb{C}$  est sa valeur propre associée, si :

# Chapitre 1 : Principes généraux de la mécanique quantique

$$\hat{T}|\phi\rangle = \lambda|\phi\rangle$$

L'ensemble des vecteurs propres et valeurs propres de  $\hat{T}$ , forment le spectre de l'opérateur  $\hat{T}$ .

## Les postulats de la mécanique quantique

### Vecteurs d'états, Espace des états

#### Premier postulat :

Postulat 1 À tout système physique correspond un espace de Hilbert, appelé *l'espace des états*.

Par ce postulat nous déclarons que tout système physique est soumis aux lois quantiques. Or nous devons noter que les systèmes physiques envisagés sous l'angle de la mécanique quantique sont presque toujours des systèmes microscopiques. Bien que les lois quantiques s'appliquent a priori aussi aux systèmes macroscopiques, ceux-ci sont généralement constitués de beaucoup trop de parties pour qu'on puisse déterminer quel espace de Hilbert leur est associé. Cependant, on considère que dans la limite où un système devient macroscopique, les lois quantiques se réduisent aux lois de la mécanique classique. Cette croyance est justifiée rigoureusement dans de nombreux cas. Néanmoins, notons qu'il existe deux domaines qui font encore l'objet de recherches : celui de l'interaction entre un système macroscopique (typiquement un appareil de mesure) et un système microscopique, et celui d'un système faisant intervenir la gravitation. En effet, la force de gravitation est décrite par la théorie de la relativité générale qui est en un certain sens incompatible avec la théorie quantique. Cette situation est ennuyeuse dans la mesure où la force de gravitation possède une portée infinie, ce qui fait qu'en principe tout système est soumis à cette force !

Néanmoins, dans les systèmes microscopiques étudiés à ce jour dans le cadre quantique, l'interaction gravitationnelle entre les constituants est si faible qu'elle peut être négligée. Il n'en reste pas moins que l'unification des lois de la physique, ainsi que l'étude de certains systèmes extrêmes, comme les trous noirs ou les premiers instants de l'univers, nécessiteraient une théorie généralisant à la fois la relativité générale et la théorie quantique. Une telle théorie a de bonne chance de mettre à bas certains des postulats quantiques ou relativistes, si bien que, malgré tous les succès de la mécanique quantique, nous devons admettre que les postulats sur lesquels elle est fondée ne sont peut-être que des approximations de principes plus fondamentaux.

Notons également que la correspondance entre système physique et espace de Hilbert n'est pas bijective : il est possible qu'un même espace de Hilbert corresponde à plusieurs systèmes physiques différents.

#### Deuxième postulat :

## Chapitre 1 : Principes généraux de la mécanique quantique

**Postulat 2** À chaque instant  $t$ , l'état d'un système physique est décrit par un vecteur non nul  $|\psi(t)\rangle$  de l'espace des états, appelé *vecteur d'état*. Deux vecteurs non nuls représentent le même état si, et seulement si, ils sont proportionnels.

Ce postulat amène plusieurs remarques. La première est qu'il fait référence au temps comme si ce dernier était un paramètre extérieur à tout système physique et indépendant de l'observateur. Or nous savons qu'il n'en est rien : la théorie de la relativité restreinte, validée par de nombreuses expériences, a démontré que la variable de temps n'a pas de sens physique intrinsèque, et que sa définition dépend du mouvement relatif de l'observateur et du système physique considéré. De plus, la théorie de la relativité générale, également corroborée par l'observation, a établi que le champ gravitationnel influe également sur l'écoulement du temps. D'un point de vue relativiste, le postulat 2 n'est tout simplement pas acceptable. Il faut donc comprendre que la mécanique quantique, fondée sur ce principe, ne peut être valide que dans le domaine non relativiste. Cela signifie que les vitesses (relatives à un observateur galiléen) des particules considérées doivent être très inférieures à celle de la lumière. Dans la plupart des applications de la mécanique quantique (chimie, électronique), cette condition est bien vérifiée. Nous dirons un mot à la fin de ce cours de ce qu'il advient lorsque l'on quitte le domaine de validité de la mécanique quantique.

La deuxième remarque est que l'on peut reformuler le second postulat d'une façon mathématiquement plus élégante en disant que les états d'un système physique correspondent bijectivement aux sous-espaces vectoriels de dimension 1 de l'espace des états<sup>3</sup>. Autrement dit, un état est exactement décrit par une droite (complexe). Cette formulation fait jouer aux droites le rôle fondamental, et il est en effet possible d'édifier toute la mécanique quantique sans parler de vecteur d'état. Néanmoins, cette vision des choses est peu adaptée aux calculs et n'est pas très répandue chez les physiciens. Enfin, il importe de signaler que l'énoncé du postulat 2 utilise ce que l'on appelle le point de vue de Schrödinger. Il existe une formulation équivalente de la mécanique quantique : le point de vue de Heisenberg. Selon ce dernier, les vecteurs d'états sont indépendants du temps, ce sont les observables (que nous définirons plus loin) qui en dépendent. Nous reviendrons plus loin sur l'équivalence entre les deux points de vue. Nous optons pour le point de vue de Schrödinger car il est plus intuitif et plus répandu dans les traités élémentaires.

Les deux premiers postulats introduisent une caractéristique de la mécanique quantique qui n'a pas d'équivalent classique : la C-linéarité, ou principe de superposition quantique. Si  $|\varphi_1(t)\rangle$  et  $|\varphi_2(t)\rangle$  sont deux vecteurs d'états d'un certain système physique, alors pour n'importe quels nombres complexes  $c_1$  et  $c_2$ , la combinaison linéaire  $c_1|\varphi_1(t)\rangle + c_2|\varphi_2(t)\rangle$  représente aussi un état du système physique<sup>4</sup>. Bien entendu, on ne peut comprendre la portée de ce principe de superposition quantique que si l'on sait interpréter les vecteurs d'états. Comment peut-on les utiliser concrètement ? C'est l'objet des deux postulats suivants.

### Observables

### Troisième postulat

## Chapitre 1 : Principes généraux de la mécanique quantique

**Postulat 3** À chaque propriété observable d'un système physique correspond un opérateur hermitien sur l'espace des états. Un tel opérateur s'appelle *une observable*.

L'énergie, la projection sur un axe de la quantité de mouvement ou de la position d'une particule sont des exemples de propriétés observables. Une propriété observable définie sur un système physique est parfois appelée une variable dynamique. Notons qu'il n'existe pas de règle rigoureuse permettant de déterminer pour chaque variable quel est l'opérateur correspondant. Il existe seulement des procédés heuristiques permettant de deviner la définition correcte des observables à partir de la description par la mécanique classique du système considéré. La validité de chacune de ces recettes de quantification doit être vérifiée a posteriori. Le troisième postulat peut sembler assez étrange, et nous ne pourrions le comprendre pleinement qu'avec la pratique. Notons néanmoins qu'il est assez naturel si l'on adopte le point de vue de Dirac, évoqué plus haut. En effet, la physique classique décrit les propriétés des objets à l'aide de c-nombres réels : la position d'une particule le long d'un axe est classiquement un tel nombre. Si l'on admet que la physique quantique s'obtient en passant des c-nombres aux q-nombres, alors une telle propriété doit être décrite par un q-nombre réel, autrement dit un opérateur hermitien.

### Quatrième postulat

**Postulat 4** Les résultats possibles de la mesure d'une variable dynamique sont les valeurs propres de l'observable correspondante.

Notons que ces valeurs propres sont bien des nombres réels. Grâce à ce postulat, nous pouvons enfin commencer à comprendre le lien entre les objets mathématiques que nous avons introduits et leur interprétation concrète. Il nous manque encore un postulat pour compléter ce lien.

### Interprétation probabiliste

#### Cinquième postulat

Etant donné un système physique pouvant être décrit par la mécanique classique, il est possible de calculer exactement la valeur prise par une variable dynamique connaissant l'état du système à l'instant  $t$ . La théorie quantique renonce à ce type de prédiction : elle permet seulement de calculer la loi de probabilité des valeurs que peut prendre une variable dynamique lorsque le système est dans un certain état.

Avant dénoncer précisément cette loi, nous allons commencer par étudier un cas particulier.

Soit à une variable dynamique, et supposons que l'observable  $A$  qui correspond à cette variable ait un spectre sans multiplicité. Pour toute valeur propre  $\alpha$  nous notons  $|\alpha\rangle$  un vecteur propre quelconque associé à cette valeur propre. Remarquons que dans le cas particulier où nous sommes, l'espace propre associé à  $\alpha$  est de dimension 1, ainsi les différents choix possibles pour le vecteur  $|\alpha\rangle$  sont colinéaires entre eux. Le postulat 5 prend alors la forme suivante : la probabilité  $P(\alpha \rightarrow \alpha|\psi)$  qu'une mesure de la variable  $A$  donne la valeur  $\alpha$  sachant que le système est dans l'état  $|\psi\rangle$  est :

## Chapitre 1 : Principes généraux de la mécanique quantique

$$P(a \rightarrow \alpha|\psi) = \frac{|\langle \alpha|\psi \rangle|^2}{\langle \alpha|\alpha \rangle \langle \psi|\psi \rangle}$$

Dans le cas où  $|\alpha\rangle$  et  $|\psi\rangle$  sont tous les deux normalisés, la formule se simplifie en

$$P(a \rightarrow \alpha|\psi) = |\langle \alpha|\psi \rangle|^2$$

Le complexe  $\langle \alpha|\psi \rangle$  est alors appelé une **amplitude de probabilité**. Notons que l'amplitude de probabilité, aussi bien que la probabilité elle-même, dépendent du temps par l'intermédiaire de  $\psi$ .

**Postulat 5** La probabilité qu'une mesure de la variable dynamique  $a$  donne le résultat  $\alpha$  lorsque le système est dans l'état  $|\psi\rangle$  est :

$$P(a \rightarrow \alpha|\psi) = \sum_{j=1}^m \frac{|\langle \alpha^j|\psi \rangle|^2}{\|\psi\|^2} \quad (5.9)$$

### L'équation d'évolution

#### Sixième postulat

Il s'agit maintenant de déterminer la façon dont un vecteur d'état évolue avec le temps

**Postulat 6** Soit  $H$  le hamiltonien d'un système quantique et  $|\psi(t)\rangle$  son vecteur d'état à l'instant  $t$ . Alors, en l'absence de toute opération de mesure,  $|\psi(t)\rangle$  satisfait l'équation d'évolution de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (5.11)$$