

Introduction à la mécanique quantique-1/4

Les quatre cours qui constituent cette introduction à la mécanique quantique, font de très larges emprunts au cours donné par Mr le Professeur F. Davoine à l'INSA de Lyon en 1965-1966. 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.

COURS SAF 2019, PAR JACQUES FRIC - APRÈS LA MATIÈRE VOIR AUSSI LES CHAMPS ASSOCIÉS

COURS SAF 2020 PAR JACQUES FRIC « [INTRODUCTION À LA THÉORIE QUANTIQUE DES CHAMPS](#) »

INSTITUT NATIONAL
des
SCIENCES APPLIQUEES

TECHNOLOGIE GENERALE.

6^eme ANNEE PHYSICIENS

NOTIONS DE MECANIQUE QUANTIQUE.

- 1) Introduction
- 2) Chapitre I : L'equation de Schrödinger d'une particule
- 3) " II : Les opérations Fonctionnelles : Association Opérateur - grandeur physique
- 4) " III : Les systèmes de particules
- 5) " IV : Application de premiers résultats : barrière de potentiel, oscillateur-Harmon
- 6) " V : Principes fondamentaux de la MQ
- 7) " VI : La Particule dans un potentiel central : l'atome d'Hydrogene
- 8) " VII : Interpretation Vectorielle de la fonction d'onde [exemple de Helium]
- 9) " VIII : Théorie de perturbation stationnaires : l'atome d'Helium
- 10) " IX : Les bases de la MQ Relativiste - Equations de Dirac - spin - Antimatière

F. DAVOINE
Professeur

Tout a commencé là !



Sur cette image de lave en fusion on voit différentes couleurs. On sait qu'elles dépendent de sa température.

L'analyse fréquentielle du profil de rayonnement pour une couleur donnée se révèle incompatible avec les lois de la thermodynamique classique.

Il est intéressant de souligner que la nécessité d'une autre mécanique de type microscopique ait été motivée par un phénomène naturel totalement macroscopique

Nécessité d'une autre mécanique au niveau de l'atome: Le corps noir, M. Planck

La mécanique statistique (thermodynamique) proposait deux lois pour le rayonnement du corps noir.

La loi de Rayleigh-Jeans qui donnait des résultats convaincants pour le rayonnement des grandes longueurs d'ondes (infrarouge) mais qui divergeait pour les courtes longueurs d'ondes (catastrophe ultraviolette).

A l'inverse la loi de Wien donnait un résultat convaincant dans les courtes longueurs d'ondes mais incorrecte dans les grandes longueurs d'ondes .

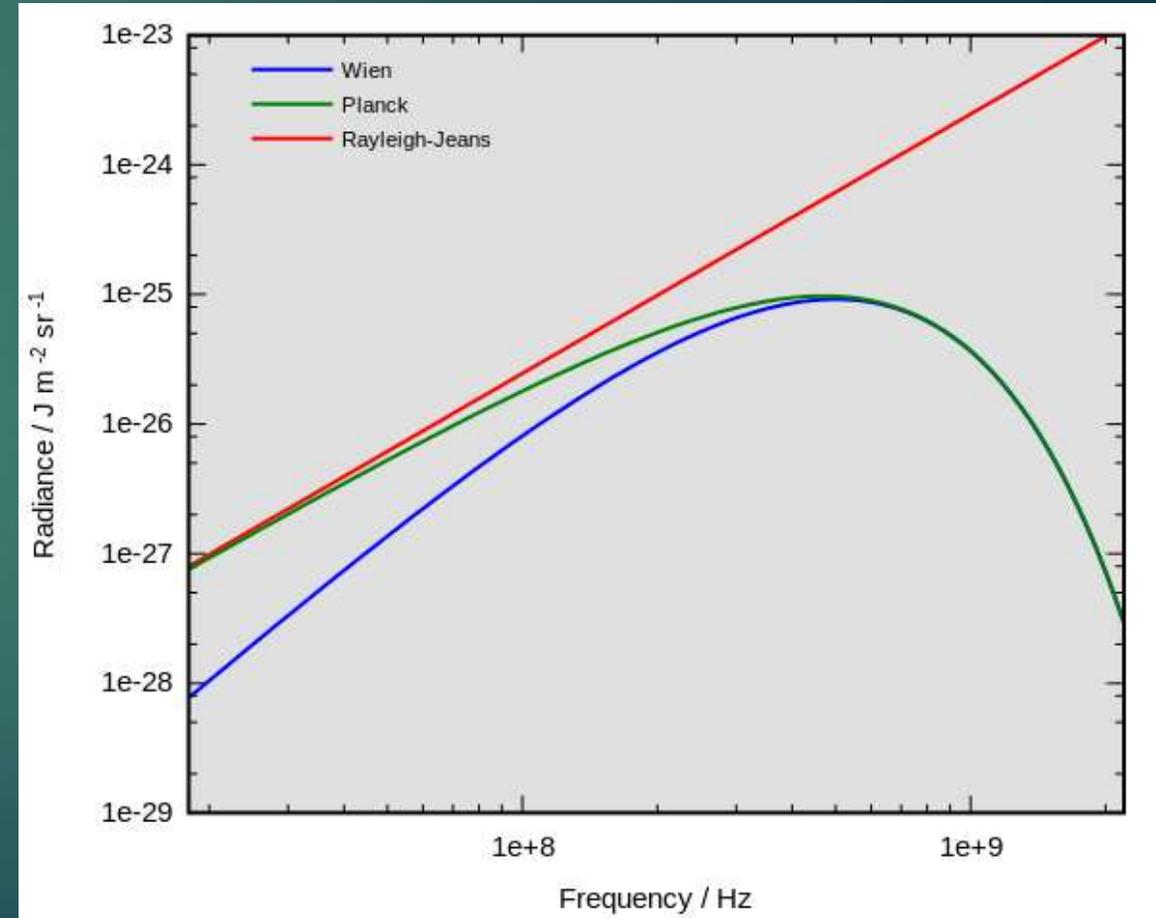
La bonne loi devait se trouver entre les deux et devait avoir comme approximation ces deux lois pour les grandes longueurs d'onde d'une part et les courtes longueurs d'autres part.

Planck construisit sa loi de manière empirique d'abord sur ces considérations.

Nécessité d'une autre mécanique au niveau de l'atome: Le corps noir, M. Planck

Le diagramme ci-contre synthétise l'effet des 3 lois.

Pour la loi de Planck, il faut considérer le rayonnement, non pas continu, mais comme un ensemble d'oscillateurs, harmoniques discrets, d'énergie $E = n.h.f$, égale à un multiple d'un quantum d'énergie où n est un nombre entier, h la constante de Planck et f la fréquence du rayonnement. C'est ainsi que M. Planck (en 1900) a pu obtenir un diagramme conforme à l'expérience.



La loi de Maxwell-Boltzmann.



Il existe plusieurs manières d'établir cette loi. On peut partir de la loi classique de Maxwell -Boltzmann donnant la probabilité de posséder une énergie E pour une température T , établie en considérant le système comme un ensemble de N ($N \gg 1$) particules, chacune déterminée par sa position q_i et sa quantité de mouvement p_i dans un espace des phases à $6N$ dimensions.

On divise cet espace en M microcellules non accessibles à la mesure directe. Pour cela on regroupe ces microcellules dans un ensemble de k macrocellules, suffisamment grandes pour qu'une mesure soit possible. Chaque macrocellule contient g_k microcellules dans lesquelles vont se répartir n_k particules.

De la combinatoire appliquée à l'occupation des macrocellules, en supposant les configurations microscopiques équiprobables, résulte une loi de probabilité de configurations globales dont on cherche le maximum, sous contraintes que le nombre total de particules soit égal à N et l'énergie totale à E .

L'approche quantique (bosons et fermions).

Mécanique classique

La loi de Maxwell-Boltzmann faisait l'hypothèse que:

- a) Toutes les particules étaient discernables.
- b) Une case microscopique pouvait contenir plusieurs particules.
- c) Le volume de la cellule microscopique n'est pas défini et peut tendre vers 0.

Mécanique quantique

- A) Les particules de même type sont indiscernables, a) n'est plus applicable.
- B) Pour les bosons b) est applicable mais pas pour les fermions (exclusion)
- C) La taille de la cellule microscopique est donnée par h , la constante de Planck.

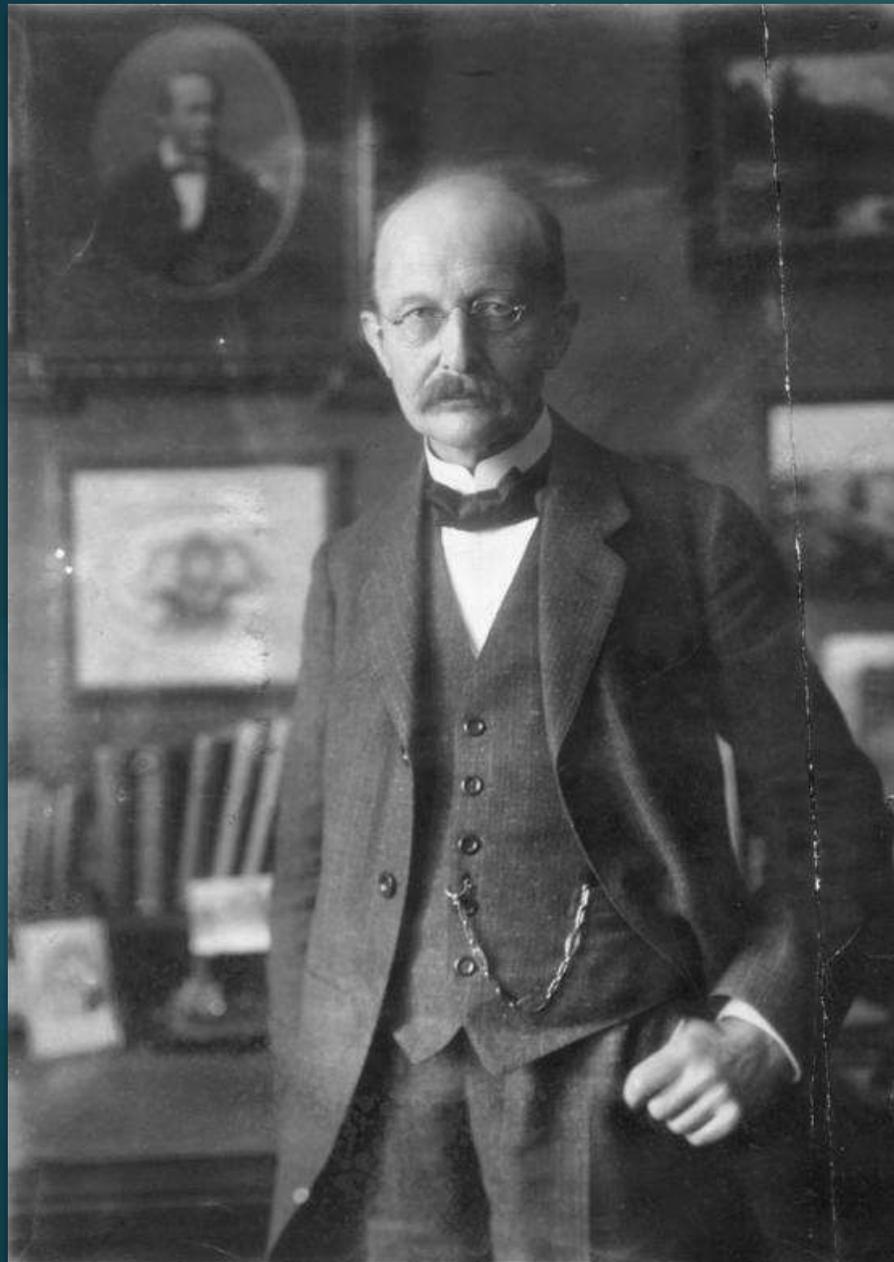
En appliquant ces conditions à la méthode classique on obtient deux statistiques: La statistique de Bose-Einstein (bosons) et celle de Fermi-Dirac pour les Fermions (il faut tenir compte du spin ou de polarisation) que nous ne détaillons pas ici.

La loi de Planck

A ce stade la loi de Planck, relative aux photons va se déduire directement de la statistique de Bose-Einstein par des considérations physiques et géométriques pour calculer les différents paramètres de la statistique et pour la mettre sous la forme d'une loi donnant l'émittance énergétique spectrale qui est le paramètre mesurable par l'expérience .

$$B_{\lambda}(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1}.$$

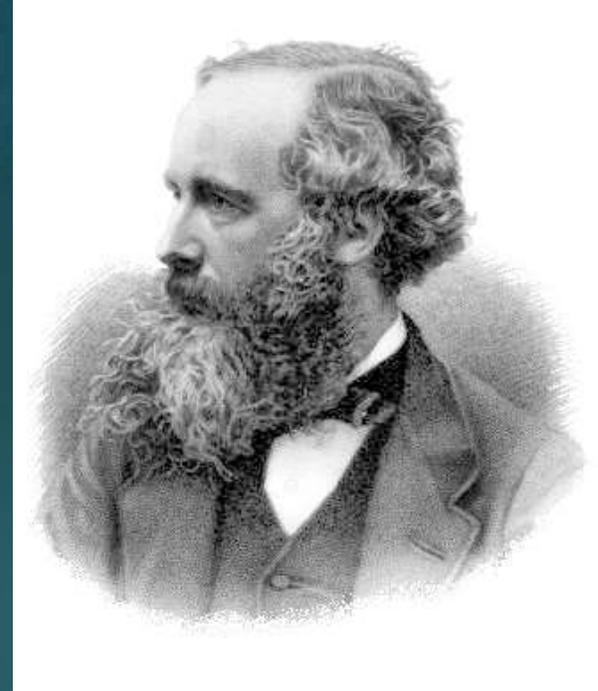
h est la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, c la célérité de la lumière, T la température en degrés Kelvin, λ la longueur d'onde.



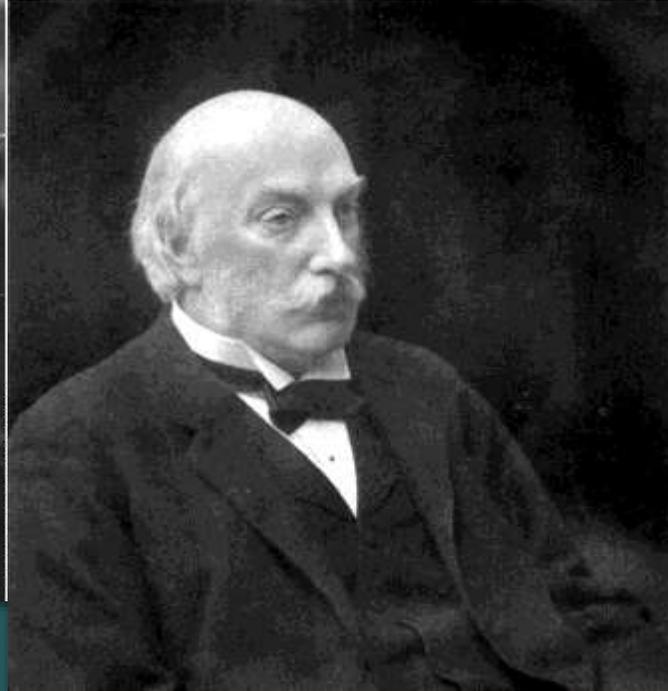
Max Planck



Ludwig Boltzmann

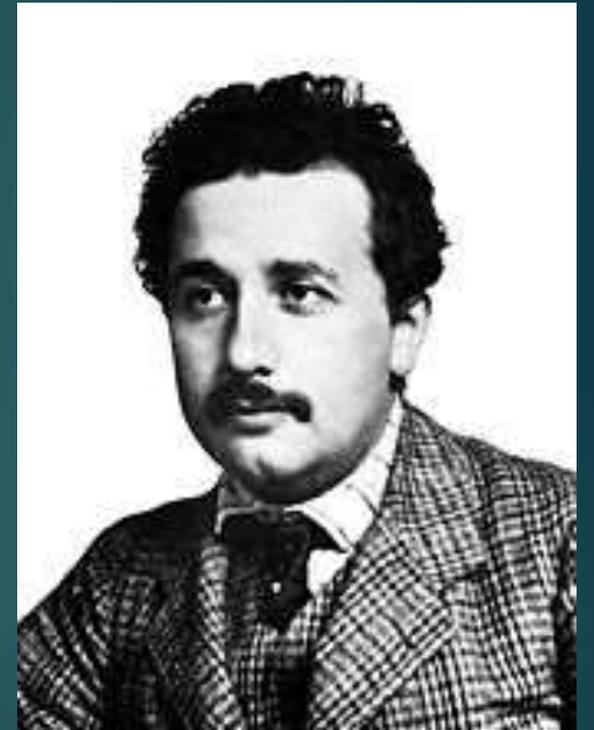
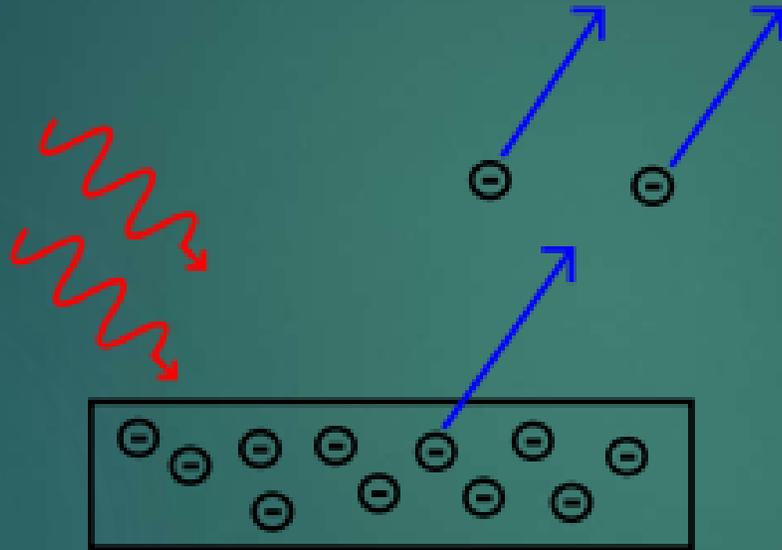


James Clerk Maxwell



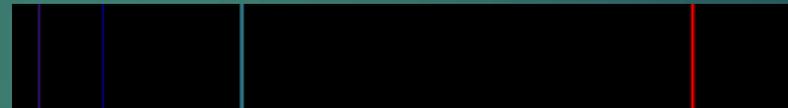
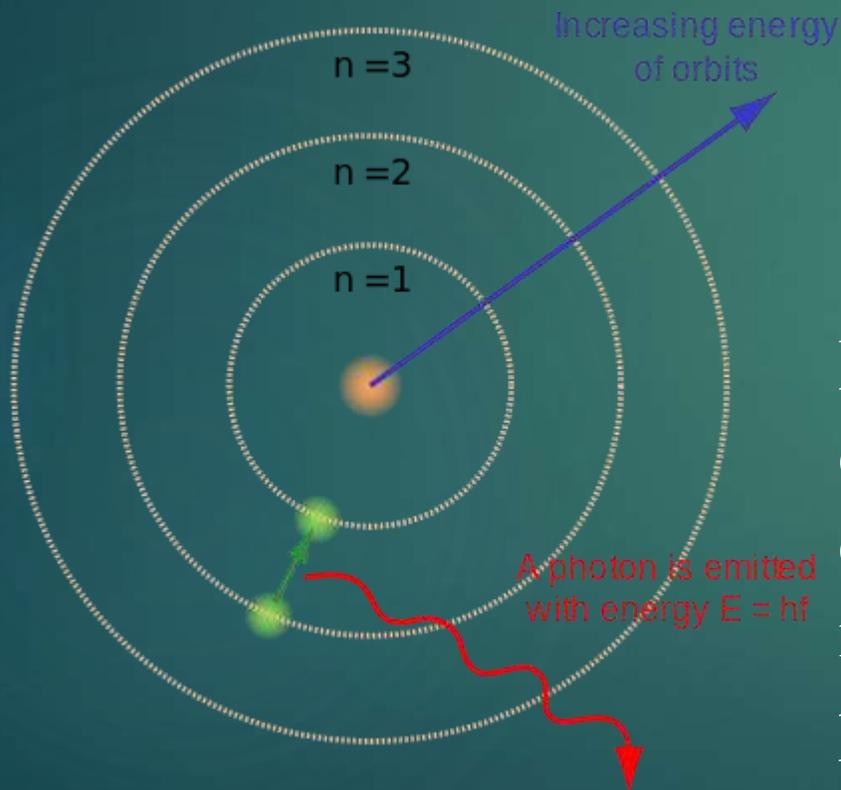
John William Strutt
Rayleigh

Nécessité d'une autre mécanique au niveau de l'atome: l'effet photo-électrique, Einstein(1905)



Cet effet va faire intervenir une fréquence minimale pour qu'il se produise, quelle que soit l'intensité du flux lumineux

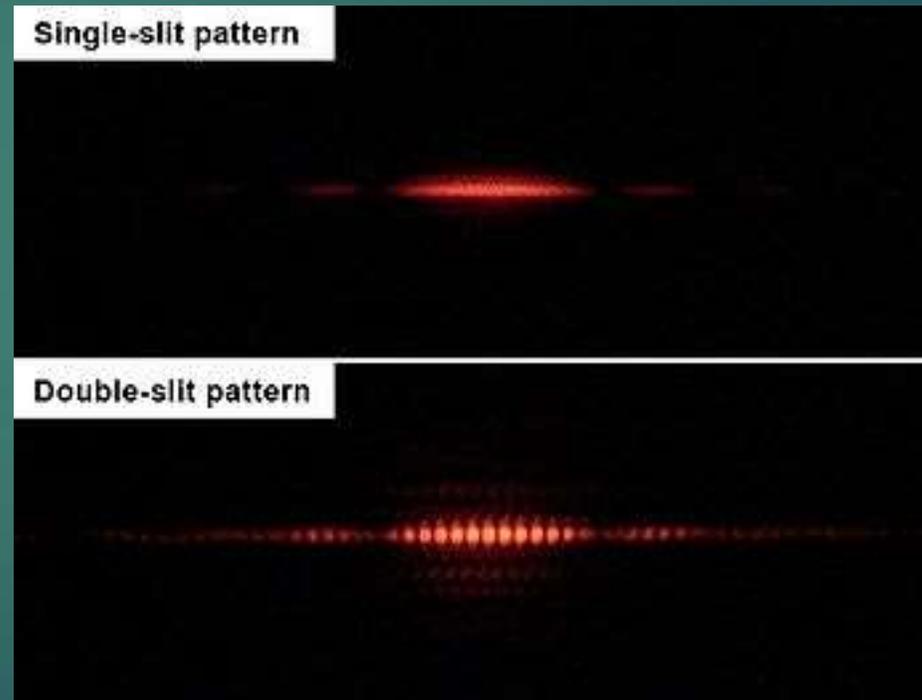
Nécessité d'une autre mécanique au niveau de l'atome: Les raies spectrales, N. Bohr (1913)



Les atomes excités qui en se désexcitant émettent la lumière ne le font pas avec une énergie variant de manière continue mais de manière discontinue (quantifiée). Ceci explique pourquoi, pour le corps noir, on a dû prendre en compte cet effet pour expliquer son spectre.

Nécessité d'une autre mécanique au niveau de l'atome: Dualité onde-particule, L. De Broglie (1924)

Cette expérience montre le caractère ondulatoire des photons, même, lorsqu'ils sont émis un par un, et montre aussi comment l'expérience, la mesure, modifie le phénomène.

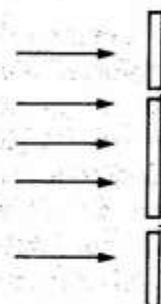


Fentes de Young (La matière espace-temps- G. Tannoudji- M. Spiro)

148

LA MATIÈRE-ESPACE-TEMPS

CHAMP D'ELECTRONS



FENTES

ECRAN

TAUX DE COMPTAGE

Figure V. 1

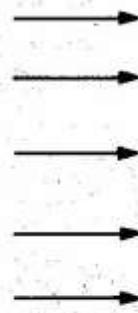
Expérience de Young

Des électrons d'impulsion bien déterminée touchent une paroi percée de deux fentes. Les électrons diffractent et interfèrent. Un écran récepteur enregistre tour à tour leurs arrivées. Une figure d'interférences se dessine au niveau de l'écran.

PENSER CONCRÈTEMENT L'ÉLÉMENTARITÉ

155

CHAMP D'ELECTRONS



DETECTEUR

SOURCE
DE LUMIERE

ECRAN

TAUX DE COMPTAGE

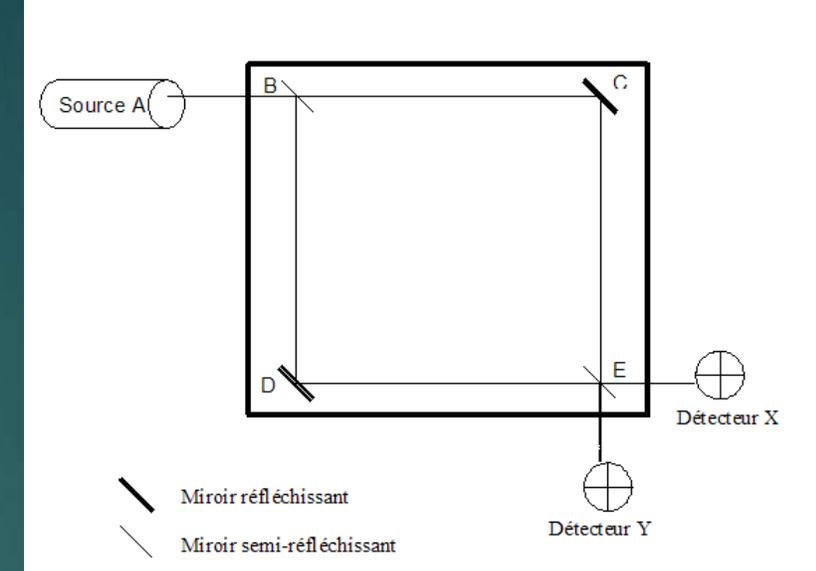
Figure V. 2

Expérience de Young modifiée

Même expérience que celle montrée sur la figure V.1, mais cette fois-ci on cherche à savoir par quel trou chaque électron passe (au moyen de la diffusion de la lumière sur les électrons). Les interférences disparaissent.

Contrafactualité

Selon la mécanique quantique, dans un dispositif expérimental, une non détection (qu'on qualifie d'évènement **contrafactuel**), peut apporter une information. Nous allons le montrer sur un exemple.



Dans ce diagramme, il n'y a pas de détecteur en C. Un photon unique est émis par la Source A. Si on ne considère pas les lois quantiques, les détecteurs X et Y auraient une chance égale de détecter le photon à la sortie du dispositif. Mais en mécanique quantique, l'état superposé que prend le photon à la sortie du miroir semi réfléchissant B : $|\text{Photon transmis}\rangle + |\text{Photon réfléchi}\rangle$ va générer une interférence, du même type que celle de l'expérience des fentes de Young en E. Le dispositif est construit de sorte que seul le détecteur X (interférences additives) enregistre la sortie du photon. Donc, que la probabilité pour que le photon soit détecté en Y (interférences soustractives) soit nulle.

Contrafactualité

- ▶ Le problème d'Elitzur-Vaidman est une variante du dispositif. Un gouvernement sous-traite la fabrication des bombes déclenchées par un miroir détecteur ultrasensible, qui va remplacer le miroir en C du schéma précédent: la bombe explose si un seul photon atteint le miroir, le recul activant le détonateur. Ce détecteur possède également les propriétés suivantes :
 - Il est peu fiable (mais soit il fonctionne toujours, soit il ne fonctionne jamais)
 - S'il ne fonctionne pas, il se comporte comme le miroir réfléchissant en C
 - On ne peut tester le détonateur qu'en l'utilisant associé à la bombe.
- ▶ Comment disposer d'un stock de bombes fiables, dont le fonctionnement du détecteur est garanti, sans faire exploser toutes les bombes fiables ?
- ▶ Un conseil: Nous suggérons à ce gouvernement de changer de sous-traitant!

Contrafactualité

- ▶ La physique quantique nous en donne le moyen : plaçons une bombe en C, et envoyons un photon en A. Si le photon est détecté en Y c'est qu'il n'y a pas eu d'interférences donc que le détonateur était opérationnel. Le détecteur de la bombe *aurait pu* détecter le photon, et donc la bombe est certifiée 100 % fiable. Mais elle n'a pas explosé car le photon a emprunté l'autre chemin (BDE)
- ▶ Si le photon est détecté par X, on ne peut conclure sur la fiabilité de la bombe.
- ▶ Bien entendu, si la bombe explose c'est qu'elle était fiable. En itérant le processus, en remettant en jeu les bombes n'ayant pas explosé et associées à une détection en X, on peut certifier jusqu'à $1/4 + 1/4 \cdot 1/4 + 1/4 \cdot 1/4 \cdot 1/4 + \dots = 1/3$ des bombes initiales.

Contrafactualité: Tentative d'interprétation par la théorie de l'information

- ▶ On peut proposer une interprétation (spéculative) par la théorie de l'information.
- ▶ La détection du passage par un chemin est une information binaire (une chance sur deux). Selon le chemin, la bombe explose ou le détecteur Y ou X est activé à chance égales. Si Y est activé, il y a contrafactualité. On a l'information binaire.
- ▶ La détection par le détecteur X est ambiguë soit c'est le résultat d'une interférence (détonateur défectueux) soit le fait de la contrafactualité auquel cas il n'y a pas interférence. Ceci peut être théoriquement discernable sur un écran.
- ▶ Ce sont deux événements possibles il faut une information complémentaire pour départager les causes.
- ▶ Si le miroir du détonateur est bloqué, alors l'information initiale est conservée, aucune information n'a été prélevée.

Nécessité d'une autre mécanique au niveau de l'atome

- ▶ La mécanique classique s'est montrée impuissante à expliquer la plupart des résultats de la physique de l'atome
- ▶ Dès 1913 la théorie de Bohr (dite ancienne théorie des quanta), reposant sur une hypothèse de quantification tout à fait arbitraire avait connu un réel succès en fournissant une interprétation des spectres simples.

Nécessité d'une autre mécanique au niveau de l'atome

En 1924, le physicien Louis de Broglie, cherchant une mécanique qui possède avec l'optique physique les mêmes liens que la mécanique classique et l'optique géométrique, proposa l'association onde-corpuscule : à tout point matériel doit être associé un mouvement vibratoire ψ , la forme de cette onde étant fournie par l'équation de Schrödinger.

La plupart des notions classiques, telles que vitesse et trajectoire perdent leur sens en mécanique ondulatoire, seule la densité de probabilité de présence de la particule ($\psi\psi^*$) est connue en tout point de l'espace et à tout instant.

Le succès de cette théorie l'interprétation des propriétés atomiques et en particulier des spectres optiques a été remarquable.

Nécessité d'une autre mécanique au niveau de l'atome

Mais comme cela arrive souvent en physique, en même temps que la tentative théorique de Louis de Broglie, s'est développée une tentative purement phénoménologique qui fut l'œuvre de l'école allemande de Göttingen groupant sous l'égide de Max Born son élève Pascal Jordan et surtout son assistant Werner Heisenberg.

Nécessité d'une autre mécanique au niveau de l'atome

De l'ancienne théorie des quanta, Heisenberg rejette délibérément tout ce qui n'est pas strictement expérimental tel que trajectoire, vitesse, position des électrons sur les orbites.

Il postule ainsi que les grandeurs établies dans le domaine macroscopique peuvent très bien être dénuées de toute réalité dans le domaine microscopique.

Il ne retient que les éléments observables, c'est-à-dire les grandeurs caractéristiques du rayonnement atomique accessibles à l'expérience, à savoir :

- Les fréquences, intensité et états de polarisation des raies spectrales.
- Les niveaux d'énergie atomique qui nous sont révélés par les expériences d'ionisation et par le principe de combinaisons de la spectroscopie.

Nécessité d'une autre mécanique au niveau de l'atome

Pour les exploiter, ces éléments sont groupés dans des tableaux à double entrée auxquels Heisenberg applique les règles algébriques du calcul matriciel.

Ces travaux, menés à bien en 1925 fournirent les mêmes résultats que ceux qui seront prédits, peu de temps après, par la mécanique ondulatoire de Schrödinger.

C'est ce dernier physicien qui montra alors que les deux méthodes, si différentes de prime abord, étaient, sous des formes dissemblables, mathématiquement équivalentes.

Nécessité d'une autre mécanique au niveau de l'atome

On conçoit combien cette constatation a renforcé l'un et l'autre point de vue et quelle en est l'importance de ce principe pour le physicien.

Dans ce cours, nous laisserons de côté le point de départ d'Heisenberg et la mécanique des matrices.

Nous reprendrons équation de Schrödinger que nous avons déjà évoquée pour une particule, nous préciserons la notion d'opérateur associé une grandeur physique et ses conséquences puis nous généraliserons l'équation de Schrödinger à un système quelconque.

Nécessité d'une autre mécanique au niveau de l'atome

Ceci nous permettra de dégager les principes généraux de la mécanique quantique en étudiant grâce à ces principes l'évolution des systèmes au cours du temps, nous serons amenés à attribuer à la fonction d'onde un caractère vectoriel et nous verrons alors apparaître les éléments de matrice d'Heisenberg.

Nous terminerons en indiquant, très succinctement, les grandes lignes de la théorie de Dirac (mécanique quantique relativiste) dans laquelle le spin apparaît comme une conséquence directe des équations fondamentales.

L'équation de Schrödinger d'une particule

Généralités

C'est en 1925 qu'Erwin Schrödinger prend connaissance du travail de Louis de Broglie. Schrödinger met à profit sa compétence en matière d'équations aux dérivées partielles pour construire, dans une étonnante série de huit articles publiés en 1926, ce qu'on appelle la Mécanique ondulatoire.

Cette version de la théorie quantique est légèrement postérieure, du moins dans ses débuts, à la mécanique quantique, ou mécanique des matrices, de Heisenberg, Born, Jordan et Dirac dont nous parlerons par la suite.

L'équation de Schrödinger d'une particule

L'apport le plus marquant des travaux de Schrödinger réside dans la construction d'une équation d'onde régissant le comportement d'une particule placée dans un potentiel (ou un champ de forces).

L'obtention des niveaux d'énergie comme phénomène d'ondes stationnaires se présente alors comme un problème mathématique bien posé, du même type que celui de la détermination d'ondes stationnaires avec des conditions aux limites données.

L'équation de Schrödinger d'une particule

A la base de la physique, il y a l'observation expérimentale et le processus de mesure qui consiste à caractériser les aspects de la réalité par des nombres. Ces aspects de la réalité sont élaborés en concepts de grandeurs physiques (énergie, intensité du courant électrique, etc.).

Dans des circonstances données, un système physique, c'est-à-dire un objet appartenant à la réalité, sera dit être dans un certain état. L'état du système est sa « manière d'être », c'est-à-dire la forme particulière que revêt sa réalité.

On possède une information sur l'état d'un système si l'on a effectué des mesures de grandeurs physiques et obtenu un ensemble correspondant de nombres.

L'équation de Schrödinger d'une particule

Nous admettons également qu'en agissant sur le système, et en soumettant les valeurs d'un sous-ensemble (à déterminer) de grandeurs physiques à un filtrage adéquat, on peut préparer l'état de ce système.

La collection des nombres résultant de ce filtrage constitue l'information expérimentale sur l'état du système ainsi préparé.

Les étapes de la théorie sont donc les suivantes



1. Il faut d'abord décrire l'état du système, c'est-à-dire lui associer une représentation mathématique qui le définit de façon opératoire. Ainsi, en mécanique newtonienne, l'état d'un point matériel de masse m est décrit à l'instant t par sa position $r(t)$ et sa vitesse $v(t) = dr(t)/dt$, ou son impulsion $p = mv$.
2. On doit connaître la loi d'évolution dans le temps du système quand on le place dans des conditions données, c'est-à-dire pouvoir prévoir son état à l'instant t , le connaissant à $t = 0$.
3. Pour Newton, c'est la loi fondamentale $f = dp/dt$ où f est la force agissant sur la particule.

Les étapes de la théorie sont donc les suivantes

3. Il faut établir les lois qui permettent de calculer les résultats de mesure des grandeurs physiques, c'est-à-dire de passer de l'objet mathématique qui décrit le système aux nombres qui apparaissent sur les appareils de mesure (compteur, oscilloscope, etc.). En mécanique newtonienne, ce sont des fonctions de r et p .

4. Enfin, comme nous l'avons pressenti, il nous faut poser une question, absente en mécanique classique, sur le processus de mesure. En quoi résulte-il ? Que savons-nous après une mesure ?

Dans ce chapitre, nous étudions les deux premières questions, sur le cas d'une particule évoluant dans l'espace.

Rappels : Etats stationnaires

Considérons une particule d'énergie totale constante E dans un domaine où elle est soumise à des forces dérivant d'un potentiel indépendant du temps, et soit alors $U(x, y, z)$ son énergie potentielle.

On convient d'associer à cette particule une onde plane monochromatique de fréquence $\nu = E/h$, dont la forme générique est représentée par l'équation :

$$\Psi(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z) e^{-2\pi i(E/h)t}$$

Rappels : Etats stationnaires

Sa forme sera précisée ultérieurement. La fonction d'onde ψ qui caractérise l'état de la particule est fournie par l'équation aux dérivées partielles de Schrödinger :

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U)\psi = 0 \quad (1)$$

Cette équation peut encore s'écrire :

$$E\psi = (U\psi) - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi \quad (1')$$

Un tel état, dans lequel U est indépendant du temps et où E est constante, est dit «état stationnaire».

Rappels : Cas des états non stationnaires

On remarque que :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \varphi(x, y, z) \left[-2\pi i \frac{E}{h} \right] e^{-2\pi i \frac{E}{h} t} = \psi \left[-2\pi i \frac{E}{h} \right]$$

Dériver ψ par rapport à t revient à multiplier par $E/i\hbar$, où $\hbar = h/2\pi$, d'où :

$$E \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

En remplaçant dans (1')

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = U\psi - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi \quad (2)$$

Cette équation satisfait aux critères 1 et 2 des généralités (décrit l'état du système et son évolution)

Rappels : Cas des états non stationnaires

Une manière moderne de dériver l'équation de Schrödinger est de partir du hamiltonien $H(x_j, p_j)$, qui est l'opérateur associé à l'énergie totale de la particule (énergie potentielle + énergie cinétique). Il vaut :

$$H(x_j, p_j) = E = \frac{p^2}{2m} + U(x, y, z, t)$$

L'équation de propagation de l'onde $\psi(x, y, z, t)$ associée s'obtient en associant des opérateurs agissant sur la fonction d'onde à savoir :

A-L'opérateur « multiplication noté x » par ψ pour les coordonnées de position x_j .

B-L'opérateur $-i\hbar/\partial_j\psi$ pour les quantités de mouvement p_j .

*C-L'opérateur $i\hbar/\partial_t\psi$ pour l'énergie E^**

*Comme en relativité, l'énergie est associée au temps et la quantité de mouvement à l'espace. Ceci, qui a de profondes implications épistémologiques, sera mis en évidence en mécanique quantique relativiste.

Rappels : Cas des états non stationnaires

Remarquons les deux concepts:

- Une fonction d'onde, qui contient l'information « générale » sur le système,
- Des opérateurs associés aux grandeurs mesurables par l'expérimentateur, qui vont caractériser l'intervention humaine, montrant l'interdépendance entre le monde physique et l'esprit du physicien!

$$H(x_j, p_j) = E = \frac{p^2}{2m} + U(x, y, z, t)$$

En réalisant les opérations A, B, C définies précédemment, on obtient :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = U\psi - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi$$

On vérifie qu'on obtient bien l'équation (2) par ce procédé qui a l'avantage de montrer comment les opérateurs vont être associés à la fonction d'onde.

Signification de la fonction d'onde

Comme cette équation contient un terme imaginaire, elle n'admet que des solutions imaginaires. La fonction d'onde est de nature complexe ce qui montre qu'on ne peut pas lui affecter un caractère physique.

C'est le principe posé par Max Born qui donne une signification physique à cette fonction :

Le carré du module de la fonction ψ mesure en chaque point et à chaque instant la densité de probabilité de présence du corpuscule.

Ce carré a pour valeur $|\psi|^2 = \psi\psi^$, où ψ^* est le conjugué complexe de ψ .*

L'onde joue alors le rôle d'un intermédiaire de calcul permettant de faire des prévisions.

Contraintes sur la fonction d'onde

Conséquences:

Les dérivées partielles premières de ψ doivent être continues, uniformes et bornées en tout point de l'espace. De plus on ne considère que des fonctions qui s'annulent à l'infini. Ψ doit être une fonction normée, on doit avoir :

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

L'intégrale est étendue à l'espace entier (la particule est nécessairement quelque part). Si cette fonction est solution de l'équation de Schrödinger, en utilisant l'équation et sa conjuguée, il est facile de montrer que, pour une solution quelconque, l'intégrale a une valeur constante indépendante du temps. La fonction ψ est de carré sommable. Comme l'équation de Schrödinger est homogène en ψ , son produit par un facteur numérique est aussi solution, propriété qu'on utilise pour la normalisation.

Contraintes sur la fonction d'onde

Conséquence: quantification de l'énergie:

De telles conditions imposées à ψ limitent le nombre de solutions utilisables de l'équation indépendante du temps, il n'existera des fonctions ψ satisfaisant à ces conditions que pour certaines valeurs des coefficients, c'est-à-dire pour certaines valeurs de l'énergie.

Ces valeurs sont dites « valeurs propres ». Elles forment le plus souvent une suite discontinue.

A chaque valeur propre E_k correspondra en général une solution ψ_k de l'équation de Schrödinger.

Si à une valeur E_k correspondent plusieurs fonctions $\psi_{k1}, \psi_{k2}, \dots, \psi_{kl}$, on dit que la valeur de E_k est dégénérée et le nombre de solutions linéairement indépendantes caractérise le degré de dégénérescence.

Contraintes sur la fonction d'onde

Autre propriétés de fonctions ψ_l : Orthogonalité

Considérons deux fonctions propres ψ_l et ψ_m , où $l \neq m$, non dégénérées correspondant à deux valeurs propres non dégénérées E_l , E_m d'une même équation de Schrödinger indépendante du temps. Il est facile de démontrer que :

$$\int \psi_l * \psi_m d\tau = 0$$

Ce qui est la condition d'orthogonalité pour ce type de fonctions. Des fonctions à la fois normées et orthogonales sont orthonormées. Si ψ_n est une fonction orthonormée et A_n un coefficient réel ou complexe, la fonction

Implique la relation

$$\begin{aligned} \psi &= \sum A_n \psi_n \\ A_n &= \int \psi_n \psi_n^* d\tau. \end{aligned}$$

Contraintes sur la fonction d'onde

Le principe de superposition ou de décomposition spectrale:

Si un état dépend du temps, la fonction d'onde ne sera pas de la forme très simple :

$$\Psi(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z) e^{-2\pi i(E/h)t}$$

La forme sera plus générale et comme décrit au § précédent il faudra considérer la fonction d'onde ψ comme une somme (superposition) d'états d'énergie différentes $\psi = \sum A_n \psi_n$ correspondant aux valeurs propres avec les probabilités associées A_n telles que $\sum A_n A_n^* = 1$.

Si on effectue une mesure d'énergie, le résultat sera nécessairement une valeur propre E_n .

Contraintes sur la fonction d'onde

Le principe de superposition ou de décomposition spectrale:

De façon générale (le nombre d'états stationnaires étant quelconque) le principe de superposition s'énonce :

Une détermination physique de l'énergie E d'une particule caractérisée par la fonction d'onde $\psi = \sum A_n \psi_n$ fournira nécessairement une des valeurs propres, E_n , avec la probabilité $|A_n|^2$.

Une mesure de E agit sur l'état de la particule et le fixe dans un de des états propres avec la probabilité associée à cet état.

Contraintes sur la fonction d'onde

Le principe de superposition ou de décomposition spectrale:

Ce principe de superposition est un point clé de la mécanique quantique et le fait qu'un seul état puisse être le résultat de la mesure la distingue formellement de la mécanique classique où quand plusieurs états « vibratoires d'une corde par exemple » coexistent, on les peut mesurer simultanément (on obtient un état qui peut être décomposé en série de Fourier).

Comment les physiciens tentent de d'expliquer l'étrangeté de la mécanique quantique.

Tous ces phénomènes, qui défient l'entendement, ont fait l'objet de nombreux débats sur l'interprétation qu'on pouvait en faire.

Cette étrangeté sera sublimée par le paradoxe EPR.

Différentes positions ont été avancées.

Citons l'interprétation historique de l'école de Copenhague (Bohr, Heisenberg, ..).

Les principes essentiels de l'interprétation de Copenhague sont:

Comment les physiciens tentent de d'expliquer l'étrangeté de la mécanique quantique.

Un système est complètement défini par sa fonction d'onde, représentée généralement par la lettre ψ . (Heisenberg)

L'équation de Schrödinger décrit l'évolution de ψ .

La description de la nature au niveau microscopique est essentiellement probabiliste.

La probabilité d'un évènement (par exemple l'expérience à deux fentes) est donnée par le carré de l'amplitude de cette fonction d'onde. (règle de Born qui donne un sens physique à la fonction d'onde dans cette interprétation de Copenhague)

Comment les physiciens tentent de d'expliquer l'étrangeté de la mécanique quantique.

Il n'est pas possible de connaître théoriquement, simultanément, les valeurs exactes de toutes les propriétés d'un système, en vertu de la « relation d'indétermination » d'Heisenberg.

Cette dénomination souvent appelée principe d'incertitude, relation d'incertitude est recommandée aujourd'hui, car reflétant mieux le fait que ce concept est inhérent à la théorie, indépendamment des imprécisions de mesure qui, bien sûr, existent également.

La matière, comme l'énergie possède des caractères corpusculaires et ondulatoires (dualité onde-particule). Selon l'expérience, ce caractère corpusculaire ou ondulatoire va se révéler. (principe de complémentarité, énoncé par Bohr).

Comment les physiciens tentent de d'expliquer l'étrangeté de la mécanique quantique.

Les instruments de mesure sont essentiellement des instruments “classiques” mesurant des grandeurs classiques comme la position d'une particule et sa quantité de mouvement.

Nous avons indiqué, au début, que Heisenberg, dans son approche, déniait tout caractère physique, au niveau de la mécanique quantique, à ces grandeurs classiques

Par contre, la description d'un système macroscopique par la mécanique quantique doit converger avec la description classique (principe de correspondance de Bohr et Heisenberg).

L'étrangeté de la mécanique quantique ne fait-elle que refléter une approche non aboutie?

Nous devons faire appel à deux formalismes: Celui de la fonction d'onde qui caractérise le système à étudier et celui des opérateurs associés aux grandeurs physiques, associé à ce que l'opérateur peut en connaître.

L'opération se fait en deux étapes.

L'idéal serait de trouver un formalisme unique qui intégrerait l'opérateur (la pensée du physicien) et la physique, ces deux aspects formant un tout unique comme l'espace et le temps sont intégrés en espace-temps en relativité générale.

Ceci permettrait de comprendre comment la pensée du physicien et la physique sont intimement liés et indissociables.



Introduction à la Mécanique quantique-2/4

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 ∂_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 :
 - ▶ $g = x.f$
- ▶ 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 λ est un nombre complexe, possède en général des solutions que pour certaines valeurs de λ 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 θ varie de $2k\pi$, c.a.d que $e^{-i\lambda 2k\pi} = 1$. Donc λ 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 ψ , 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 $\lambda f + \mu g$ (λ et μ 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 Δ), 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 ε 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:

$$\text{▶ } L(x, y, z, x', y', z', t) = \frac{1}{2} m(x'^2 + y'^2 + z'^2) - U(x, y, z)$$

- ▶ 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 ψ par rapport à t , on obtient l'opérateur ε 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 ψ 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 ψ et, réciproquement, comment, connaissant ψ 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 ψ 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 postulerons que cette propriété est tout à fait générale:

Enoncé des principes de la mécanique quantique

- ▶ Principe III : Si l'état ψ d'un système est un état propre ψ_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 ψ_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 ψ_j dans le développement de la fonction ψ en série des fonctions propres ψ_j .

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

Énoncé des principes de la mécanique quantique

- ▶ Bien entendu, ceci suppose que $\sum |c_j|^2 = 1$, ce qui est vrai si les ψ et ψ_j sont normés.
- ▶ Notons enfin que l'hermiticité de A assure l'orthogonalité de ses fonctions propres ψ_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 :

$$\text{▶ } [A, B] = \frac{\hbar}{i}$$

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

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

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 ψ 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 ψ_j , les fonctions propres.

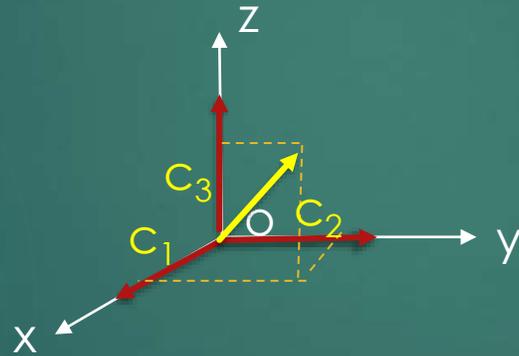
▶ Ce formalisme, très pratique, est celui utilisé aujourd'hui.

L'interprétation vectorielle de la fonction d'onde

Prenons l'exemple de 3 états propres ψ_1, ψ_2, ψ_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 ψ_1 un vecteur sur l'axe Ox, de longueur 1, à ψ_2 un vecteur sur l'axe Oy de longueur 1 et à ψ_3 un vecteur sur l'axe Oz de longueur 1 (vecteurs dessinés en rouge). Le vecteur ψ , 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 ψ s'écrit $|\psi\rangle$, ce symbole est appelé « ket »
- ▶ On peut montrer que si on considère la fonction d'onde conjuguée ψ^* elle peut aussi être considérée comme un vecteur, de même dimension N infinie, similaire à ψ , avec une base conjuguée ψ_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 ψ donnée dans le formalisme précédent par :

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

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

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

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

L'interprétation vectorielle de la fonction d'onde

- ▶ Le résultat de la mesure α d'une grandeur physique A , (d'un état d'une particule représentée par la fonction d'onde ψ), 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 bra-ket

- ▶ 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.



Introduction à la mécanique quantique-3/4

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.

Application des premiers résultats

Oscillateur harmonique à une dimension

En mécanique classique, soit une masse ponctuelle m mobile sur l'axe Ox , subissant une force de rappel F vers le point O :

$$F = -k.x$$

L'équation classique du mouvement est :

$$m.x'' = -k.x$$

Le mouvement est une oscillation sinusoïdale de fréquence

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\left(\frac{k}{m}\right)}$$

En général on utilise la pulsation $\omega = 2\pi\nu$ ce qui donne:

$$k = m.\omega^2$$

La force de rappel vaut alors: $F = -m \omega^2.x$ elle dérive d'un potentiel:

$$V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$$

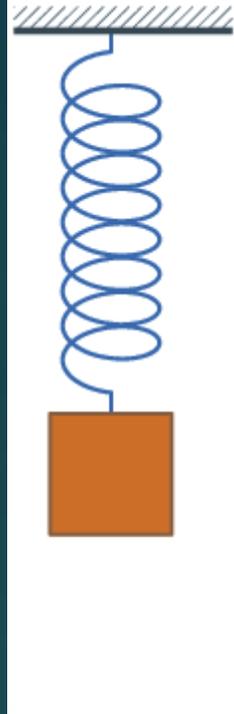
Application des premiers résultats

Oscillateur harmonique en mécanique quantique

Comme en mécanique classique, le potentiel pour l'oscillateur harmonique quantique est donné par :

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

On peut traiter le problème soit directement en résolvant l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde, ce qui n'est pas d'une complexité extrême mais est très laborieux (18 pages 21x29 de calculs dans un exemple de résolution), soit en utilisant la « méthode de l'échelle » qui a été proposée par P. Dirac, soit encore, en utilisant la méthode des matrices d'Heisenberg qui permet de calculer les niveaux d'énergie sans avoir à calculer la fonction d'onde, voir annexe 1.



Oscillateur harmonique

Les états propres sont donnés par:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \cdot \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \cdot e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} \cdot H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Où H_n sont les polynômes d'Hermite

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} \left(e^{-x^2} \right)$$

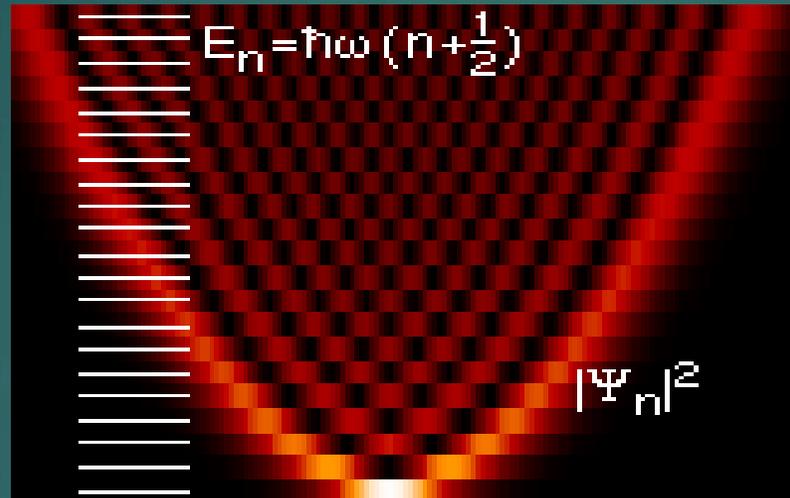
Oscillateur harmonique

Et les niveaux d'énergie correspondants sont

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Ceci est un exemple de référence qui illustre la quantification de l'énergie pour les états liés.

Oscillateur harmonique



Densité de probabilité

$|\psi_n(x)|^2$ pour les premières valeurs de l'énergie, en commençant par le fondamental ($n = 0$) en bas puis en augmentant la valeur de l'énergie en montant. L'axe horizontal correspond à la coordonnée x , les couleurs plus claires indiquent une densité de probabilité plus forte.

L'atome d'hydrogène (potentiel central)

- ▶ Il existe une solution analytique pour la mécanique quantique non relativiste.
- ▶ Ce cas, d'une certaine complexité opératoire, ne sera pas traité ici (Ce n'est pas hyper-compliqué, mais c'est long).
- ▶ Quelques résultats ci-après.
- ▶ Ceux qui veulent en savoir un peu plus peuvent regarder l'exposé plutôt bien fait sur wikipédia.
- ▶ https://fr.wikipedia.org/wiki/Atome_d'hydrog%C3%A8ne
- ▶ La solution pour l'atome d'Helium se traite de façon approchée par une méthode perturbative. Pour les autres il faut utiliser par exemple des résolutions numériques .

L'atome d'hydrogène (potentiel central)

- ▶ Chaque électron est décrit, dans un atome, par un quadruplet de nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) satisfaisant l'équation de Schrödinger et appelés respectivement :
 - ▶ - Nombre quantique principal n , définissant les couches électroniques ;
 - ▶ - Nombre quantique azimutal ℓ , définissant les sous-couches électroniques ;
 - ▶ - Nombre quantique magnétique m_ℓ , définissant l'orientation spatiale de l'orbitale atomique ;
 - ▶ - Nombre quantique magnétique de spin m_s , définissant l'orientation du moment angulaire intrinsèque de l'électron dans son orbitale.

Nombres quantiques de l'électron dans le modèle de Hund-Mulliken

Nom	Symbole	Analogie classique	Intervalle de valeurs
<u>Nombre quantique principal</u>	n	<u>Niveau d'énergie</u> de l' <u>électron</u> dans l' <u>atome</u>	1, 2, 3, 4, etc.
<u>Nombre quantique azimutal</u>	ℓ	<u>Moment angulaire</u> orbital de l'électron	0, 1, 2, ... $n - 1$
<u>Nombre quantique magnétique</u>	m_ℓ	<u>Projection</u> du moment angulaire orbital sur un axe	$-\ell, \dots 0, \dots \ell$
<u>Nombre quantique magnétique de spin</u>	m_s	Projection du moment angulaire intrinsèque (<u>spin</u>) de l'électron	$-1/2$ ou $+1/2$

Nombre quantique principal

Le nombre quantique principal, noté n , identifie la couche électronique et correspond au niveau d'énergie de l'électron dans l'atome. Les valeurs de n sont entières et strictement positives, c'est-à-dire que $n = 1, 2, 3, 4, \text{etc.}$.

Le nombre n est également le rang de la n -ième valeur propre de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, dite également « équation des états stationnaires » : $H |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle$, où φ_n est l'état quantique associé et E_n est l'énergie correspondante en ignorant le terme dépendant du moment angulaire J^2 .

Il n'est par conséquent lié qu'à la distance radiale r par rapport au noyau atomique, de sorte que l'éloignement moyen de l'électron croît avec n : on parle de couches électroniques successives.

Nombre quantique azimutal ℓ

Le nombre quantique azimutal, noté ℓ , indique la sous-couche électronique et correspond au moment angulaire orbital de l'électron à travers la relation :

$$L^2 = \hbar^2 \ell (\ell + 1).$$

Les valeurs de ℓ sont entières, positives, et strictement inférieures à n , c'est-à-dire que $\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$.

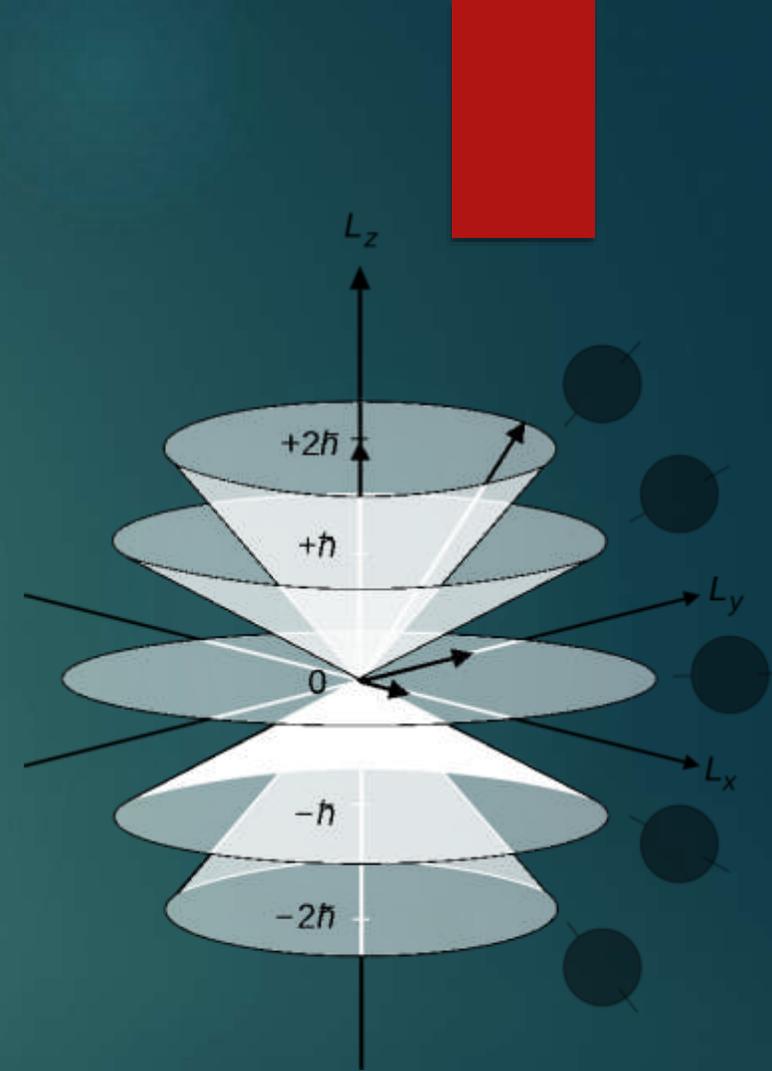
En chimie et en spectroscopie, les valeurs 0, 1, 2 et 3 de ℓ correspondent respectivement à des sous-couches notées s, p, d et f. Ce nombre quantique est lié à la géométrie de la fonction d'onde de l'électron dans l'atome, ce qui influe sur les propriétés chimiques de cet atome ainsi que sur les angles de liaison avec d'autres atomes.

Nombre quantique magnétique m_ℓ

Modèle vectoriel du nombre quantique magnétique m_ℓ pour $\ell = 2$.

Le nombre quantique magnétique, noté m_ℓ , identifie l'orbitale atomique et correspond à la projection du moment angulaire orbital sur un axe donné : $L_z = m_\ell \hbar$.

Les valeurs de m_ℓ sont entières et comprises entre $-\ell$ et $+\ell$. Ainsi les sous-couches s, identifiées par $\ell = 0$, n'ont qu'une seule orbitale, tandis que sous-couches p, identifiées par $\ell = 1$, comptent trois orbitales (pour $m_\ell = -1, 0$ et 1), les sous-couches d, identifiées par $\ell = 2$, en comptent cinq (pour $m_\ell = -2, -1, 0, 1$ et 2), etc.



. Modèle vectoriel du nombre quantique magnétique m_ℓ pour $\ell = 2$

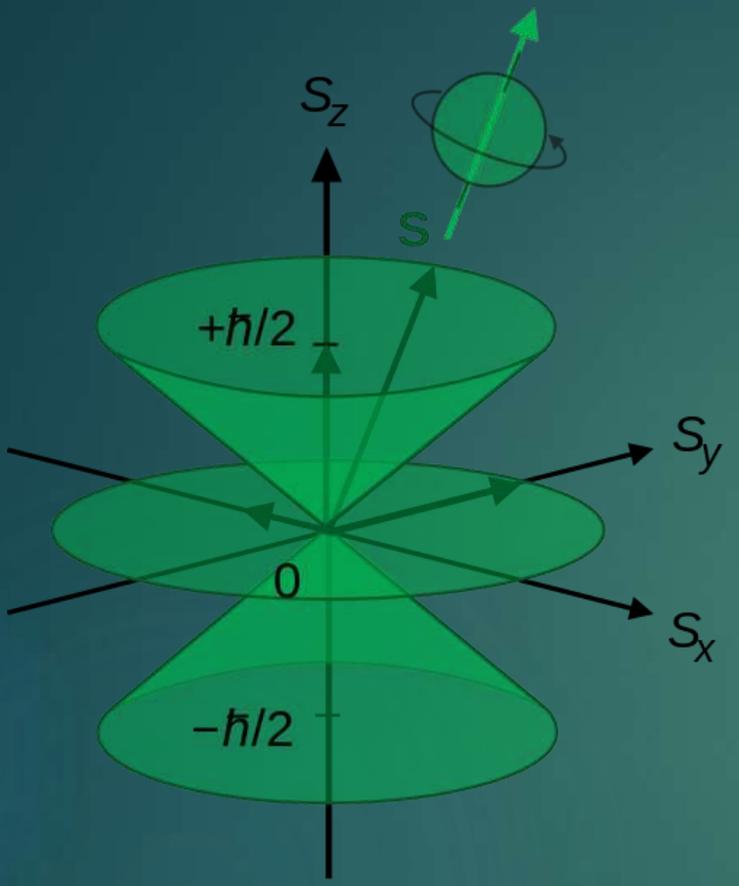
Nombre quantique magnétique de spin m_s

Représentation d'électrons de spin up et down.

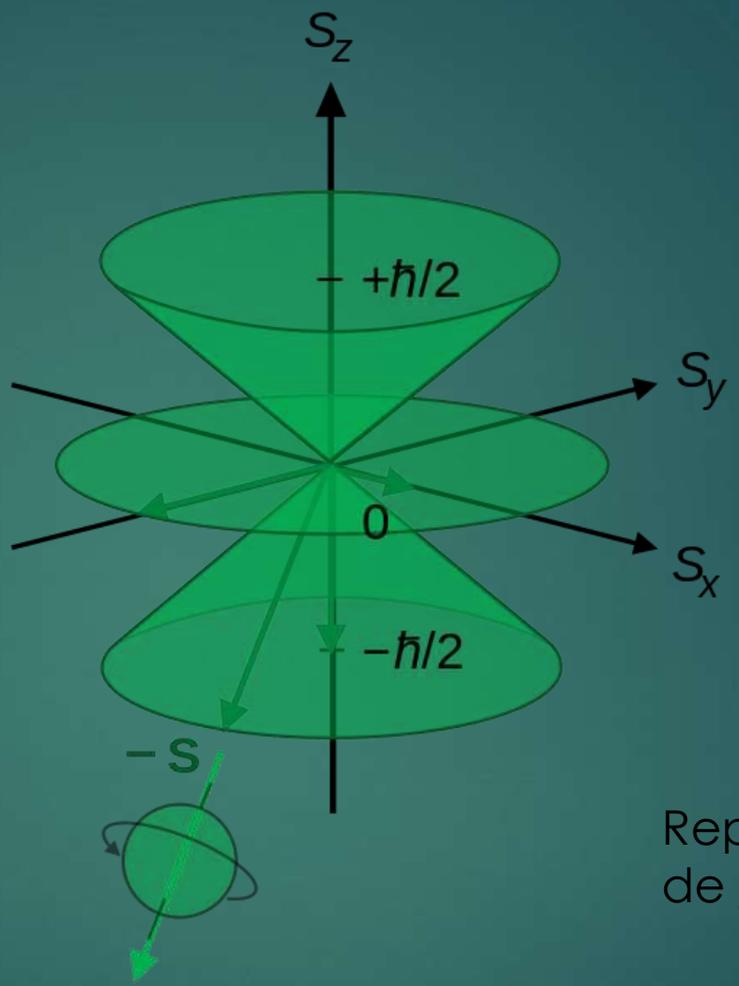
Le nombre quantique magnétique de spin, noté m_s , identifie l'électron dans son orbitale atomique et correspond à la projection du moment angulaire intrinsèque de l'électron sur un axe donné : $S_z = m_s \hbar$.

Ses valeurs sont comprises entre $-s$ et $+s$ avec un pas entier, où s est le spin de la particule ; s vaut $1/2$ dans le cas de l'électron, dont il est une propriété intrinsèque, de sorte que $m_s = \pm 1/2$.

Dans la mesure où deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques égaux deux à deux en vertu du principe d'exclusion de Pauli, chaque orbitale atomique ne peut contenir que deux électrons, de nombres quantiques magnétiques de spin opposés.



$$|\uparrow\rangle \equiv \left| +\frac{1}{2} \right\rangle$$



$$|\downarrow\rangle \equiv \left| -\frac{1}{2} \right\rangle$$

Représentation d'électrons de spin up et down.



L'atome d'hydrogène (potentiel central)

- ▶ Le principe d'exclusion de Pauli stipule que deux fermions appartenant au même système de fermions (ici, au même atome) ne peuvent avoir tous leurs nombres quantiques égaux en même temps.
- ▶ Ce principe est fondamental car il est à l'origine de la configuration électronique des atomes : les électrons qui « s'empilent » dans l'atome doivent avoir chacun un état quantique distinct des autres, ce qui explique que toutes les orbitales atomiques sont progressivement occupées de la plus liée à la moins liée au noyau au fur et à mesure qu'on ajoute des électrons à l'atome ;
- ▶ C'est le principe d'Aufbau (« édification » en allemand) matérialisé par la règle de Klechkowski (appelée aussi règle de Madelung), qui sous-tend l'agencement du tableau périodique des éléments chimiques en blocs et en périodes

L'atome d'hydrogène (potentiel central)

Couche K

1 orbitale sphérique (1s)

C'est l'état fondamental, de symétrie sphérique 1s, un nœud de vibration sphérique, qu'on peut placer soit sur la périphérie, à l'infini, soit sur le noyau.

Les nombres quantiques correspondants sont :

Il n'y a qu'un mode de vibration car les valeurs $m = +0 = m = -0$.

En vertu du principe d'exclusion de Pauli, la couche K n'a qu'une seule orbitale et ne peut contenir que deux électrons au maximum.

Avec un électron, on a l'hydrogène.

Avec deux, on a l'hélium.

L'atome d'hydrogène (potentiel central)

Couche L

1 orbitale sphérique (2s)

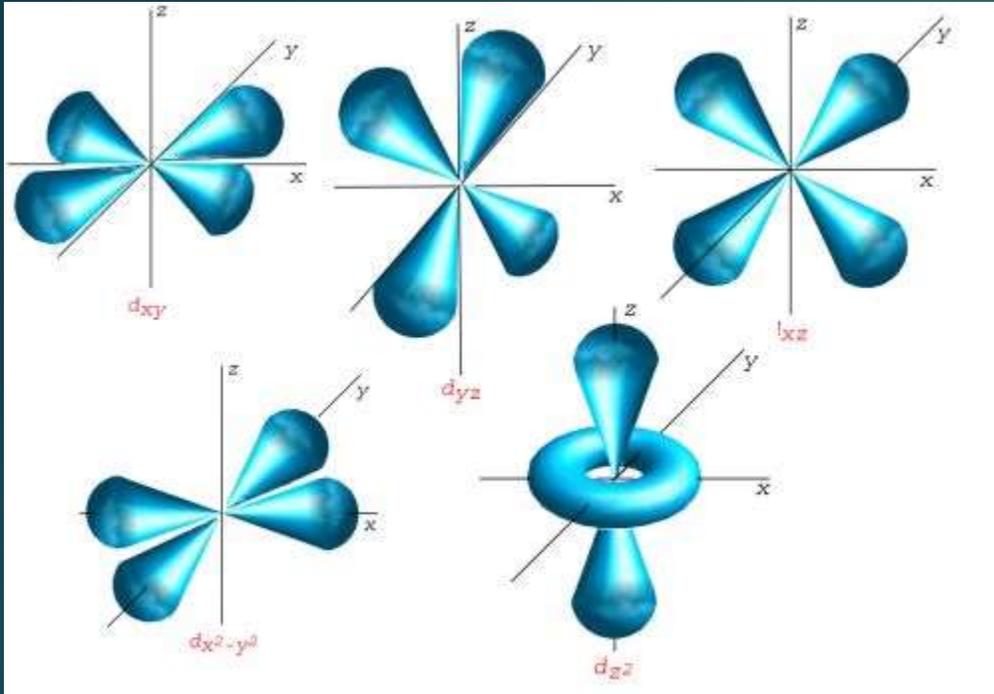
Elle comprend une orbitale sphérique 2s, soit un nœud de vibration sphérique et deux états quantiques, donc deux éléments (Li et Be) :

3 orbitales (2p)

Une orbitale de symétrie de révolution et deux autres avec un méridien, de symétrie axiale. Le méridien pouvant tourner dans un sens ou dans l'autre, il y a deux valeurs du nombre quantique magnétique m :

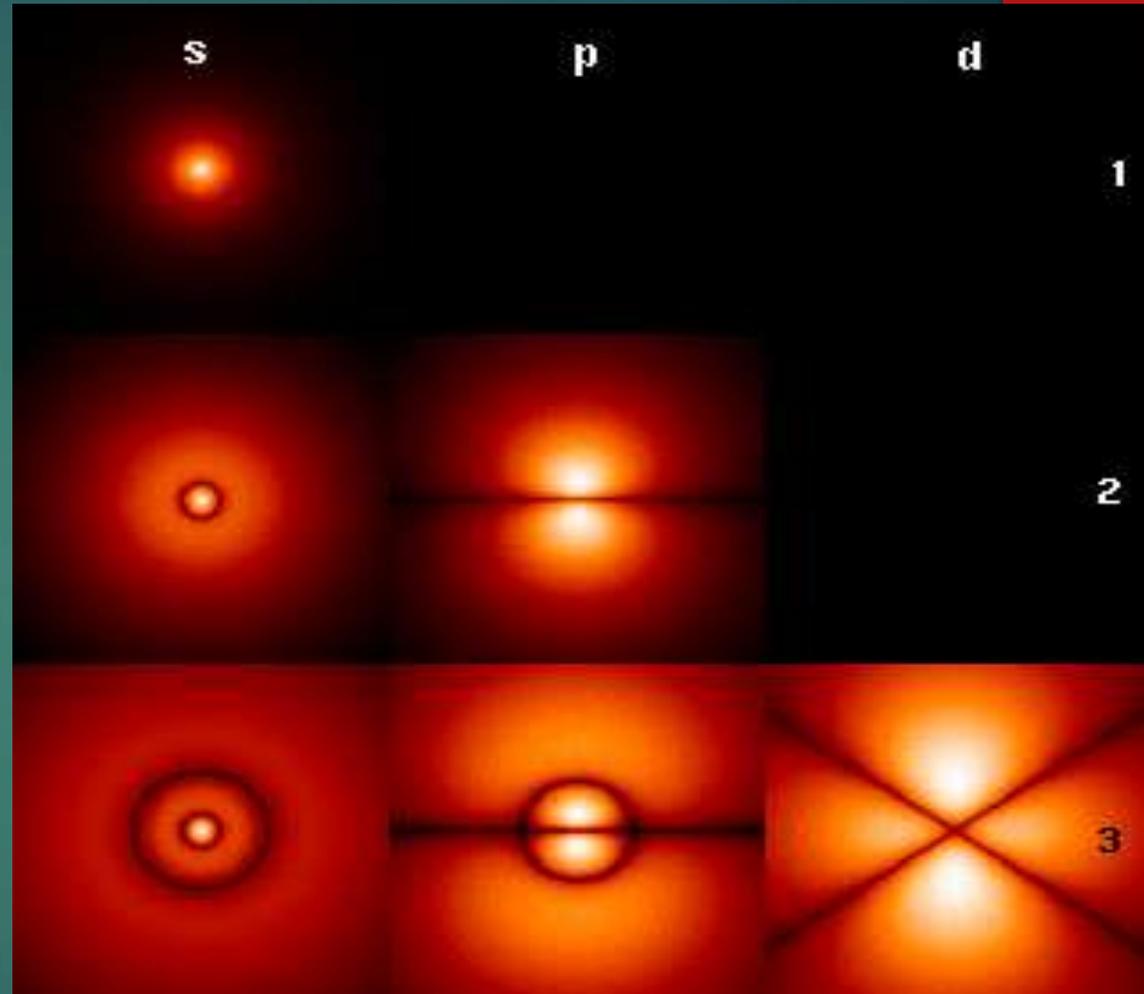
En additionnant les orbitales des couches K et L, on a 5 orbitales soit, en vertu du principe de Pauli, 10 électrons et un numéro atomique $N=10$ correspondant au néon. Cela permet non seulement de comprendre l'atome d'hydrogène mais aussi de construire la [table de Mendeleiev](#).

L'atome d'hydrogène (potentiel central)



Couche M

On peut aussi représenter les orbitales d , de la couche M, en larmes d'eau



Récapitulatif des couches K, L, M

Cette figure résume les modes de vibration qu'on rencontre dans les trois couches K, L, M. Chaque couche reprend la couche précédente avec un nœud de plus.

L'atome d'hydrogène (potentiel central)

Les orbitales de gauche, sphériques, sont simples. Les orbitales p sont triples avec un nœud plan et les orbitales d quintuples avec deux nœuds plans.

Chaque couche contient les couches inférieures, par exemple en dessous de la sous-couche 3p, on a les sous-couches 1s, 2s, 2p et 3s. D'après le principe d'exclusion de Pauli, le nombre maximal d'électrons dans une sous-couche doit être pair.

Considérons le cas du sodium Na. Toutes les couches seront remplies jusqu'à la sous-couche 3s avec un électron célibataire.

Annexe 1: L'oscillateur harmonique à une dimension

Quelques rappels de mécanique classique

En mécanique classique, pour une masse m mobile sur un axe Ox subissant une force de rappel vers le point O :

$$f = - a.x = mx'' ,$$

l'équation du mouvement (4) est une oscillation sinusoïdale de pulsation

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{a}{m}} .$$

Soit $p_x = mx'$, où $x' = dx/dt$: Le hamiltonien H donnant l'énergie est:

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 \quad (1)$$

Equations canoniques: $dx/dt = p_x/m$ (2)

$$dp_x/dt = - m\omega_0^2 x \quad (3)$$

Equation du mouvement déduite de (3) $\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2 x = 0$ (4)

Annexe 1: L'oscillateur harmonique, par Heisenberg

Pour résoudre le problème en mécanique quantique, nous devons remplacer les grandeurs physiques classiques par les opérateurs associées qu'on appliquera à la fonction d'onde. Pour l'opérateur hamiltonien H , cela donne:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} (\partial_x)^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2$$

Dans le formalisme d'Heisenberg, la fonction d'onde est un vecteur dans un espace de dimension infinie (espace de Hilbert). Afin de traiter le problème en géométrie analytique nous devons définir une base. Prenons comme base de cet espace les vecteurs propres de l'opérateur hamiltonien.

Dans ce formalisme, les opérateurs agissant sur la fonction d'onde sont des matrices de dimension infinie.

Annexe 1-Rappels Cours 2

- ▶ 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 ψ_j dans le développement de la fonction ψ en série des fonctions propres ψ_j .

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

Annexe 1-Rappels Cours 2

- ▶ 1- L'équation:
$$\psi = \sum_0^{\infty} c_j \psi_j$$
- ▶ montre que la fonction d'onde ψ 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 ψ_j , les fonctions propres.
- ▶ 2-Le résultat de la mesure a d'une grandeur physique A , (d'un état d'une particule représentée par la fonction d'onde ψ), par l'observable associée à l'opérateur hermitien A , s'exprime de façon générique par :
 - ▶
$$a = \int \psi^* (A \psi) d\tau$$
- ▶ Pour une valeur a_{jk} donnée celà s'écrit:
 - ▶
$$a_{jk} = \int \psi_j^* (A \psi_k) d\tau$$

Annexe 1: L'oscillateur harmonique, par Heisenberg

Les éléments de la matrice associée à l'opérateur \mathbf{x} sont alors définis par:

$$x_{jk} = \int \psi_j^* \mathbf{x} \psi_k d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_j^* \mathbf{x} \psi_k dx$$

La deuxième équation résulte du fait que ψ ne dépend que de x et de t .

De notre choix de la base, ψ_j et ψ_k correspondent à des états stationnaires. Dans ce cas les variables x et t se séparent et on a:

$$\psi_j = \varphi_j(x) e^{-i\omega_j t} \quad \psi_j^* = \varphi_j^*(x) e^{i\omega_j t} \quad \psi_k = \varphi_k(x) e^{-i\omega_k t}$$

Où $\omega_j = 2\pi \frac{E_j}{h}$ et $\omega_k = 2\pi \frac{E_k}{h}$, de ces relations on déduit:

Annexe 1: L'oscillateur harmonique, par Heisenberg

$$x_{jk} = \int_{-\infty}^{\infty} x \varphi_j^* \varphi_k e^{i(\omega_j - \omega_k)t} dx = e^{i\omega_{jk}t} \int_{-\infty}^{\infty} x \varphi_j^* \varphi_k dx = a_{jk} e^{i\omega_{jk}t} \quad (5)$$

En supposant l'intégrale finie et égale à a_{jk} où $\omega_{jk} = \omega_j - \omega_k$

On suppose connues les règles du calcul matriciel, l'équation (4) du mouvement qu'on va appliquer à la matrice x s'applique à chaque élément de la matrice.

$$\frac{d^2 x_{jk}}{dt^2} + \omega_0^2 x_{jk} = 0$$

(6)

De (5) et (6) on déduit:

$$x_{jk}(\omega_0^2 - \omega_{jk}^2) = 0$$

D'où $x_{jk} = 0$ sauf pour $\omega_{jk} = \pm \omega_0$

Annexe 1: L'oscillateur harmonique, par Heisenberg

La plupart des éléments x_{jk} sont nuls sauf pour ceux dont la valeur absolue de ω_{jk} est égale à ω_0 . L'ordre dans lequel on considère les fonctions propres ψ_j donc les valeurs propres correspondantes E_j n'ayant pas été imposé dans la démonstration, on peut classer les éléments de la matrice de manière à ce que la fréquence $\omega_{jk} = \omega_0$ corresponde au passage de l'état j à l'état $j-1$, donc de l'énergie E_j à l'énergie E_{j-1} . En conséquence x_{jk} ne sera différent de 0 que pour $k = j \pm 1$. Avec l'indice 0 pour la première ligne et la première colonne cela donne:

$$\mathbf{x} = \begin{vmatrix} 0 & x_{01} & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{10} & 0 & x_{12} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & x_{21} & 0 & x_{23} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & x_{32} & 0 & x_{34} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$

Annexe 1: L'oscillateur harmonique, par Heisenberg

Utilisons la même méthode pour la matrice associée à l'opérateur p_x .

Appliquons l'équation (2), $p_x = m dx/dt$ à la matrice x , pour chaque élément on a:

$p_{jk} = m dx_{jk}/dt$, comme selon (5) on a $dx_{jk}/dt = i\omega_{jk} x_{jk}$ et $\omega_{jk} = \omega_0$ si $k = j - 1$ et $\omega_{jk} = -\omega_0$ si $k = j + 1$ alors cette matrice p_x s'écrit:

$$p_x = \begin{vmatrix} 0 & -x_{01} & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{10} & 0 & -x_{12} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & x_{21} & 0 & -x_{23} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & x_{32} & 0 & -x_{34} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$

Annexe 1: L'oscillateur harmonique, par Heisenberg

Exprimons les niveaux d'énergie $E_0, E_1, E_2, \dots, E_j, \dots$. Par suite du choix de la base que nous avons fait, la matrice associée à cet opérateur doit être diagonale.

L'équation du hamiltonien entre matrices (lettres en gras) s'écrit:

$$\mathbf{E} = \mathbf{p}_x^2 / 2m + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \mathbf{x}^2$$

Les règles de multiplication entre matrices permettent de calculer \mathbf{x}^2 et \mathbf{p}_x^2 .

$$\mathbf{x}^2 = \begin{vmatrix} \mathbf{x}_{10} \mathbf{x}_{01} & 0 & \mathbf{x}_{01} \mathbf{x}_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \mathbf{x}_{10} \mathbf{x}_{01} + \mathbf{x}_{12} \mathbf{x}_{21} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \mathbf{x}_{21} \mathbf{x}_{10} & 0 & \mathbf{x}_{21} \mathbf{x}_{12} + \mathbf{x}_{23} \mathbf{x}_{32} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$

$$\mathbf{p}^2 = m^2 \omega_0^2 \begin{vmatrix} \mathbf{x}_{10} \mathbf{x}_{01} & 0 & -\mathbf{x}_{01} \mathbf{x}_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \mathbf{x}_{10} \mathbf{x}_{01} + \mathbf{x}_{12} \mathbf{x}_{21} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ -\mathbf{x}_{21} \mathbf{x}_{10} & 0 & \mathbf{x}_{21} \mathbf{x}_{12} + \mathbf{x}_{23} \mathbf{x}_{32} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$

Annexe 1: L'oscillateur harmonique, par Heisenberg

D'où:

$$\mathbf{E} = \mathbf{p}_x^2/2m + 1/2 m \omega_0^2 \mathbf{x}^2$$

$$\mathbf{E} = m\omega_0^2 \begin{vmatrix} |x_{10} & x_{01} & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ | 0 & x_{10}x_{01} + x_{12}x_{21} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ | 0 & 0 & x_{21}x_{12} + x_{23}x_{32} & \cdot & \cdot & \cdot \\ | \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$

On trouve bien une matrice diagonale comme escompté et on sait qu'elle doit être égale à:

$$\mathbf{E} = \begin{vmatrix} |E_0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ | 0 & E_1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ | 0 & 0 & E_2 & \cdot & \cdot & \cdot \\ | \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$

Annexe 1: L'oscillateur harmonique, par Heisenberg

En identifiant on a:

$$E_0 = m.\omega_0^2 (x_{10} x_{01}) \quad (7)$$

$$E_1 = m.\omega_0^2 (x_{10} x_{01} + x_{12} x_{21}) \quad (8)$$

.....

$$E_n = m.\omega_0^2 (x_{n,n-1} x_{n-1,n} + x_{n,n+1} x_{n+1,n})$$

On peut remarquer que ces produits, $x_{10} x_{01}$, par exemple, sont des constantes, en effet:

$$x_{01} = a_{01} \cdot e^{i.\omega_{01}.t}$$

$$x_{10} = a_{10} \cdot e^{i.\omega_{10}.t}$$

Comme $\omega_{01} = -\omega_{10}$ on a $x_{01} \cdot x_{10} = a_{01} \cdot a_{10} = \text{constante}$.

Annexe 1: L'oscillateur harmonique, par Heisenberg



Pour calculer ces produits, nous allons utiliser la loi de commutation entre les opérateurs x et p_x , qui rappellent le, sont des matrices.

$$[p_x, x] = \hbar/i \quad \rightarrow \quad p_x \cdot x - x \cdot p_x$$

Le résultat est:

$$[p_x, x] = -2i.m.\omega_0 \begin{vmatrix} x_{10} & x_{01} & 0 & \dots \\ 0 & x_{12}x_{21} - x_{10}x_{01} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & x_{23}x_{32} - x_{21}x_{12} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = -i.\hbar \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

En identifiant on obtient: $2m.\omega_0 (x_{10} x_{01}) = \hbar \quad \rightarrow \quad x_{10} x_{01} = \frac{\hbar}{2m\omega_0}$ (9)

$2m.\omega_0 (x_{12}x_{21} - x_{10} x_{01}) = \hbar \quad \rightarrow \quad x_{12} x_{21} = \frac{\hbar}{2m\omega_0} + x_{10} x_{01} = \frac{\hbar}{2m\omega_0} + \frac{\hbar}{2m\omega_0} = \frac{\hbar}{m\omega_0}$ (10)

etc

Annexe 1: L'oscillateur harmonique, par Heisenberg

En reportant la valeur de $x_{01} \cdot x_{10}$ donnée par (9) dans (7) et (8) plus celle de $x_{12} \cdot x_{21}$ donnée par (10) dans (8) on obtient :

$$E_0 = \frac{1}{2} \omega_0 \hbar = \frac{1}{2} h \nu_0$$

et

$$E_1 = \frac{1}{2} \omega_0 \hbar + \omega_0 \hbar = \frac{3}{2} (\omega_0 \hbar) = \frac{3}{2} (h \nu_0)$$

Et ainsi de suite, par récurrence:

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) h \nu_0$$

Ceci montre que cette méthode ne nécessite pas de calculer la fonction d'onde pour obtenir les états d'énergie possibles. Elle nous dispense de calculs fastidieux.

Le résultat montre bien que le niveau d'énergie le plus bas n'est pas nul, ce qui était prévisible compte tenu de la relation d'incertitude de la mécanique quantique.



Introduction à la mécanique quantique-4/4

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.

L'équation relativiste de Klein-Gordon

- ▶ A partir de l'expression relativiste de l'énergie, dérivée de l'expression de la norme du vecteur quadri-impulsion relativiste

$$\text{▶ } E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$$

- ▶ En associant, comme d'habitude, l'opérateur $i\hbar\partial_t$ pour l'énergie E et $(\hbar/i)\partial_{x_i}$ pour la quantité de mouvement p , et en l'appliquant à la fonction d'onde, on obtient:

$$\text{▶ } (\square + m^2)\psi = 0.$$

- ▶ Qui est une équation relativiste appelée équation de Klein-Gordon (\square est l'opérateur d'alembertien et m la masse de la particule)

La mécanique quantique relativiste

► Introduction à l'équation de Dirac

- L'équation de Klein-Gordon qui contient des dérivées secondes par rapport au temps posait problème à Dirac (conservation du courant de probabilité). Pour cela il a cherché une solution où il n'y aurait que des dérivées premières par rapport au temps.
- Remarquons que à partir de cette expression relativiste de l'énergie, $E^2 = \mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4$, on peut construire la fonction de Hamilton H (en introduisant l'énergie potentielle U)

$$\text{► } H = U \pm c(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + m^2 c^2)^{1/2}$$

- On a vu que le signe \pm est lié à la forme quadratique de la formule (on verra qu'il autorise des énergies négatives, et comment cela est traité par la "mer" de Dirac)

La mécanique quantique relativiste

► Solution de Dirac : Linéarisation de l'équation

► Cela a conduit Dirac à "linéariser" cette équation en considérant la quantité sous la racine carrée comme un carré parfait :

►
$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + m^2c^2 = (a_1 \cdot p_x + a_2 \cdot p_y + a_3 \cdot p_z + a_4 \cdot mc)^2,$$

► les coefficients a_i étant à déterminer. Pour ceux qui veulent en savoir plus, en particulier comment, et à partir de quelles contraintes, ces matrices ont été déterminées, nous conseillons de consulter :

► <http://www.astromontgeron.fr/annexeC-equation%20de%20Dirac.pdf>

La mécanique quantique relativiste

- ▶ Si on développe, on voit qu'il n'y a pas de solutions avec des scalaires, mais qu'on peut en trouver si on considère les α_i comme des matrices (et qu'on applique les règles opératoires des matrices).
- ▶ Il existe plusieurs groupes de matrices qui satisfont à ces conditions, qui conduisent à des solutions équivalentes.
- ▶ Elles doivent anti-commuter $\alpha_1.\alpha_2 = -\alpha_2.\alpha_1$ etc., avec un carré : $\alpha^2_1 = \alpha^2_2 = \alpha^2_3 = \alpha^2_4 = 1$.
- ▶ On remarque que ces coefficients définissent une base d'un espace constitué d'éléments qui sont comme une racine carrée des vecteurs d'une base de l'espace vectoriel sur lequel est défini le quadri vecteur énergie impulsion.

La mécanique quantique relativiste



► Les matrices adoptées par Dirac sont :

$$\begin{aligned} & \begin{matrix} \text{►} & |0 & 0 & 0 & 1| & & |0 & 0 & 0 & -i| & & |0 & 0 & 1 & 0| & & |1 & 0 & 0 & 0| \\ \text{►} & a_1 = & |0 & 0 & 1 & 0| & a_2 = & |0 & 0 & i & 0| & a_3 = & |0 & 0 & 0 & -1| & a_4 = & |0 & 1 & 0 & 0| \\ & \text{►} & |0 & 1 & 0 & 0| & & |0 & -i & 0 & 0| & & |1 & 0 & 0 & 0| & & |0 & 0 & -1 & 0| \\ & \text{►} & |1 & 0 & 0 & 0| & & |i & 0 & 0 & 0| & & |0 & -1 & 0 & 0| & & |0 & 0 & 0 & -1| \end{matrix} \end{aligned}$$

La mécanique quantique relativiste

► Ces matrices 4x4 sont souvent écrites sous forme de 4 matrices 2x2:

$$\begin{aligned} \text{► } a_i &= \begin{vmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{vmatrix}, \text{ pour } i = 1, 2, 3 \text{ et } a_4 = \begin{vmatrix} U & 0 \\ 0 & -U \end{vmatrix} \end{aligned}$$

σ_1 , σ_2 , σ_3 sont les matrices 2x2 de Pauli de l'algèbre de Lie du groupe **SU(2)** des rotations 3D, qui est le groupe de symétrie de l'interaction faible. U est la matrice unitaire 2x2 et 0 est la matrice 2x2 nulle.

$$\begin{aligned} \text{► } \sigma_1 &= \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \sigma_2 = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \sigma_3 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \text{ et où } 0 = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} \text{ et } U = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \end{aligned}$$

La mécanique quantique relativiste

- ▶ Ces matrices σ_i sont celles de l'algèbre de Lie, qui décrit la structure de l'espace tridimensionnel, en théorie des groupes par le groupe $SU(2)$ des rotations dans l'espace, résultat mathématique formel, dont la relation avec le problème physique à résoudre n'est pas évidente a priori.
- ▶ C'est une des beautés de la physique de nous éclairer sur la nature des phénomènes par les solutions qu'elle nous propose.
- ▶ Si on prend aussi en compte que ce groupe $SU(2)$ est aussi le fondement de l'interaction faible, on prend conscience, même si c'est sans en mesurer toute l'étendue, de la puissance des mathématiques.
- ▶ Ceci est révélateur d'une structure sous-jacente commune entre l'état de la matière décrit en mécanique quantique et ses interactions décrites en théorie des champs quantiques.

La mécanique quantique relativiste

- ▶ La symétrie $SU(2)$ est celle de l'espace euclidien tridimensionnel, mais la mécanique quantique relativiste relève de l'espace-temps de Minkowski, ce qu'on prend en compte en s'assurant de l'invariance des lois physiques par les transformations dans cet espace-temps.
- ▶ A noter que le groupe de symétrie de l'espace de Minkowski, qui est le groupe de Poincaré, a une algèbre de Lie plus complexe.
- ▶ Un autre point structurel important est que l'espace temps de Minkowski est considéré comme un cadre (un contenant), avec sa structure insensible au contenu.
- ▶ Cette hypothèse qui semble validée par les expériences est frustrante car, à l'instar de la relativité générale, il serait plus agréable à l'esprit que le contenu contribue à la configuration physique globale.

La mécanique quantique relativiste

- ▶ On peut vérifier qu'elles satisfont aux conditions exigées.
- ▶ Le hamiltonien devient : $H = U - a_1 cp_x - a_2 cp_y - a_3 cp_z - a_4 mc^2$ (1)
- ▶ L'opérateur hamiltonien : $\mathcal{H} = U + i.a_1.\hbar c.\partial_x + i.a_2 \hbar c.\partial_y + i.a_3 \hbar c.\partial_z - a_4 m c^2$,
- ▶ s'écrit sous forme matricielle (pour U , on a introduit la matrice unité I)

$$\begin{array}{l}
 \begin{array}{cccc|c}
 \text{▶ } | U - mc^2 & 0 & i\hbar c.\partial_z & i\hbar c (-i\partial_y + \partial_x) & \\
 \text{▶ } | 0 & U - mc^2 & i\hbar c (i\partial_y + \partial_x) & -i\hbar c.\partial_z & (1') \\
 \text{▶ } \mathcal{H} = & | i\hbar c.\partial_z & i\hbar c (-i\partial_y + \partial_x) & U + mc^2 & 0 \\
 & | i\hbar c (i\partial_y + \partial_x) & -i\hbar c.\partial_z & 0 & U + mc^2
 \end{array}
 \end{array}$$

Chacune des 4 équations satisfait l'équation de Klein-Gordon.

La mécanique quantique relativiste

► La structure de l'équation (1') est conférée par celle des matrices a_i qui rappellons le, est :

► $a_i = \begin{vmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{vmatrix}$, pour $i = 1, 2, 3$ et $a_4 = \begin{vmatrix} U & 0 \\ 0 & -U \end{vmatrix}$

Où, σ_i sont les matrices de Pauli. En définissant les opérateurs A et B:

$A = i\hbar c \cdot \partial_z$ et $B = \hbar c(\partial_y + i \cdot \partial_x)$, l'équation (1') peut aussi s'écrire:

► $\begin{vmatrix} -mc^2 & 0 & A & B \\ 0 & -mc^2 & -B^* & -A \end{vmatrix} + U \begin{vmatrix} 1 \\ 1 \end{vmatrix} = 0$ (1')

► $\mathcal{H} = \begin{vmatrix} A & B & mc^2 & 0 \\ -B^* & -A & 0 & mc^2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 \\ 1 \end{vmatrix}$

Notons l'antisymétrie par rapport à l'anti-diagonale de la matrice de gauche!

La mécanique quantique relativiste

▶ On aura alors:



$$\psi \psi^* = \psi_1 \psi_1^* + \psi_2 \psi_2^* + \psi_3 \psi_3^* + \psi_4 \psi_4^*$$



▶ Et ce produit aura la signification probabiliste habituelle.



▶ La détermination *de* $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$, est alors ramenée à la résolution de 4 équations simultanées aux dérivées partielles du premier ordre qu'il n'est pas difficile d'établir.

La mécanique quantique relativiste

▶ Avec,

$$\mathcal{H} = U + i.a_1.\hbar c.\partial_x + i.a_2.\hbar c.\partial_y + i.a_3.\hbar c.\partial_z - a_4.m.c^2 \quad (2)$$

▶ Nous devons résoudre l'équation matricielle: $\mathcal{H}\psi = E\psi \quad (2')$

▶ où \mathcal{H} est la matrice définie par l'équation (1') et E est associé à la matrice unitaire. Ce sont des matrices 4x4 et ψ est un vecteur colonne à 4 dimensions. La forme matricielle de (2') est décrite par l'équation (1").

▶ En utilisant les valeurs des matrices α_i , données par (1'), et en appliquant les règles de calculs matriciels, cela donne:

$$(i/\hbar) [(E - U)/c + m.c] \psi_1 + (\partial_x - i.\partial_y) \psi_4 + (\partial_z) \psi_3 = 0$$

$$\mathbf{\blacktriangleright} (i/\hbar) [(E - U)/c + m.c] \psi_2 + (\partial_x + i.\partial_y) \psi_3 - (\partial_z) \psi_4 = 0$$

$$\mathbf{\blacktriangleright} (i/\hbar) [(E - U)/c - m.c] \psi_3 + (\partial_x - i.\partial_y) \psi_2 + (\partial_z) \psi_1 = 0$$

$$\mathbf{\blacktriangleright} (i/\hbar) [(E - U)/c - m.c] \psi_4 + (\partial_x + i.\partial_y) \psi_1 - (\partial_z) \psi_2 = 0$$

Le spin d'après la théorie de Dirac.

- ▶ Au lieu d'utiliser les matrices a_1, a_2, a_3, a_4 ci dessus, on peut envisager d'utiliser les 5 matrices suivantes, également à 4 lignes et 4 colonnes, les trois premières sont:

- ▶ $\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$
- ▶ $\begin{vmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{vmatrix}$
- ▶ $\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$
- ▶ $\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$ $\sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$ $\sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$

- ▶ Cette représentation va mieux montrer les symétries de la solution.

Le spin d'après la théorie de Dirac

► Les deux dernières sont:

► $\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$

► $\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$

► $\rho_1 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$ $\rho_3 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$

► $\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$

► (Dirac a également introduit une matrice ρ_2 dont nous ne ferons pas usage ici).

Le spin d'après la théorie de Dirac

- ▶ On peut remarquer :
- ▶ - que chaque σ commute avec chaque ρ ,
- ▶ - que les ρ anti-commutent entre elles,
- ▶ - que les a , ρ et σ sont reliées par :
- ▶ $a_1 = \rho_1 \cdot \sigma_x$, $a_2 = \rho_1 \cdot \sigma_y$, $a_3 = \rho_1 \cdot \sigma_z$, $a_4 = \rho_3$
- ▶ En substituant ces valeurs dans (1) l'opérateur hamiltonien de Dirac peut donc s'écrire :
- ▶
$$\mathcal{H} = U - c \cdot \rho_1 (\sigma_x \mathbf{p}_x + \sigma_y \mathbf{p}_y + \sigma_z \mathbf{p}_z) - \rho_3 \cdot m c^2 \quad (3)$$
- ▶ \mathcal{H} et \mathbf{p}_x , \mathbf{p}_y , \mathbf{p}_z , notés en caractères gras, représentent ici des opérateurs.

Le spin d'après la théorie de Dirac

Considérons un électron dans un potentiel électrostatique central $U(\mathbf{r})$.

- ▶ Soit L_z son moment, cinétique orbital projeté sur O_z .
- ▶ En mécanique classique, nous savons que c'est une constante du mouvement.
- ▶ En mécanique ondulatoire de Schrödinger, nous savons qu'il a aussi une valeur bien déterminée : $m\hbar$ où m est un nombre entier relatif (ce n'est pas la masse) et nous avons remarqué que ceci provenait du fait que les fonctions d'onde correspondant aux états stationnaires sont les fonctions propres de l'opérateur L_z . En d'autres termes, ceci provient du fait les opérateurs L_z et H commutent.

Le spin d'après la théorie de Dirac

► Constante du mouvement: Rappel

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

$$\text{► } \frac{dA}{dt} = \{A, H\} + \frac{\partial A}{\partial t}$$

► Dans le cours N° 2, à propos de la mécanique analytique, nous avons établi cette relation qui montre qu'une grandeur décrite par une fonction $A(q_i, p_i)$, décrite seulement par une fonction des coordonnées généralisées, qui donc ne dépend pas explicitement du temps et qui commute avec le hamiltonien (crochets de Poisson $\{A, H\} = 0$), est une constante du mouvement.

Le spin d'après la théorie de Dirac

- ▶ Proposons-nous de voir s'il en est encore de même en mécanique de Dirac.
- ▶ Ce qui est vrai pour les grandeurs physiques s'applique aussi aux opérateurs qui leur sont associés.
- ▶ Nous avons déjà montré (c'est le produit vectoriel de l'impulsion par la distance à l'axe Oz , projeté sur Oz , il vaut donc $x.p_y - y.p_x$) que l'opérateur L_z était égal à:
 - ▶ $L_z = \hbar/i (x\hat{\partial}_y - y\hat{\partial}_x)$ (3')
- ▶ Expression où on a remplacé les « p » par les opérateurs associés.
- ▶ On peut vérifier facilement que cet opérateur commute avec p_z et avec les matrices σ et ρ , par contre il ne commute pas avec p_x et p_y et on a:

Le spin d'après la théorie de Dirac

- ▶ $[L_z, p_x] = L_z p_x - p_x L_z$ et $i \hbar p_y$
- ▶ $[L_z, p_x] = \hbar/i (x \partial_y - y \partial_x) \hbar/i \partial_x - \hbar/i \partial_x \hbar/i (x \partial_y - y \partial_x) =$
 - ▶ $(\hbar/i)^2 [x \partial_y \partial_x - y \partial_x^2 - (1 \cdot \partial_y + x \partial_y \partial_x - \partial_x y \partial_x - y \partial_x^2)] = -(\hbar/i)(\hbar/i) \partial_y = i \hbar p_y$

Car $\partial_x y \partial_x = 0$ et $\partial_x x = 1$. Un calcul semblable montre que $[L_z, p_y] = -i \hbar p_x$

Formons alors le commutateur $[L_z, H]$, où H est défini par (3) et L_z par (3')

$$L_z \cdot H - H \cdot L_z = -c \cdot \rho_1 [\sigma_x (L_z p_x - p_x L_z) + \sigma_y (L_z p_y - p_y L_z)]$$

- ▶ $= -c \cdot \rho_1 [\sigma_x (i \hbar p_y) + \sigma_y (-i \hbar p_x)]$

- ▶ $[L_z, H] = -i \hbar c \cdot \rho_1 [\sigma_x p_y - \sigma_y p_x]$ (4)

- ▶ Il est facile de vérifier que la parenthèse n'est pas nulle. Donc, ce commutateur n'est pas nul, et, en mécanique de Dirac le moment cinétique L_z ne sera pas une constante du mouvement.

Le spin d'après la théorie de Dirac

► Formons alors le commutateur : $[\sigma_z, H]$

On vérifie aisément (calcul matriciel) que la matrice σ_z commute avec p_x, p_y, p_z , mais ne commute pas avec les matrices σ_x, σ_y et que l'on a :

$$[\sigma_z, \sigma_x] = 2i \sigma_y \quad , \quad [\sigma_z, \sigma_y] = -2i \sigma_x$$

d'où:

$$[\sigma_z, H] = \sigma_z \cdot H - H \cdot \sigma_z = -c \cdot \rho_1 [p_x (\sigma_z \cdot \sigma_x - \sigma_x \cdot \sigma_z) + p_y (\sigma_z \cdot \sigma_y - \sigma_y \cdot \sigma_z)]$$

$$\begin{aligned} &= -c \cdot \rho_1 [p_x (2i \cdot \sigma_y) + p_y (-2i \cdot \sigma_x)] \\ &= 2i \cdot c \cdot \rho_1 [\sigma_x p_y - \sigma_y p_x] \end{aligned}$$

$$[\sigma_z, H] = 2i \cdot c \cdot \rho_1 [\sigma_x p_y - \sigma_y p_x] \quad (5)$$

Rappelons que: $[L_z, H] = -i \cdot \hbar \cdot c \cdot \rho_1 [\sigma_x p_y - \sigma_y p_x] \quad (4)$

On voit que: $[L_z, H] = -\hbar/2 [\sigma_z, H] \quad (5')$

Le spin d'après la théorie de Dirac

▶ Le commutateur $[\sigma_z, \mathbf{H}]$ n'est pas nul non plus. Mais, en rapprochant (4) et (5), comme l'indique (5'), on déduit:

▶

$$[(\mathbf{L}_z + \frac{1}{2} \hbar \sigma_z), \mathbf{H}] = [\mathbf{L}_z, \mathbf{H}] + [\frac{1}{2} \hbar \sigma_z, \mathbf{H}] = 0$$

▶ Ceci montre que c'est la grandeur associée à l'opérateur

▶ $\mathbf{L}_z + \frac{1}{2} \hbar \sigma_z$

▶ qui est, dans ce cas, une constante du mouvement.

Le spin d'après la théorie de Dirac

- ▶ Par analogie avec la mécanique classique et la mécanique ondulatoire non relativiste, on voit que l'on est conduit à dire que l'opérateur spin $S_z = \frac{1}{2} \hbar \sigma_z$ vient naturellement se joindre à L_z pour donner le moment angulaire total, constante du mouvement.
- ▶ Remarquons qu'en mécanique classique, une particule chargée comme l'électron qui serait en mouvement circulaire autour du noyau, rayonnerait et tomberait sur le noyau.

Le spin d'après la théorie de Dirac

- ▶ Bien entendu l'analogie avec la mécanique quantique a ses limites, mais ce spin joue un rôle « compensateur » stabilisant « l'orbitale ».
- ▶ On peut montrer que, dans ce cas encore, bien que la fonction ψ ne soit plus une simple fonction scalaire, le résultat d'une mesure effectuée sur le spin fournit une des valeurs propres $\frac{1}{2}\hbar\sigma_z$, c'est à dire $\pm \hbar/2$.

Le spin d'après la théorie de Dirac

- ▶ On démontrerait également que le moment magnétique s'introduit, lui aussi, automatiquement dans les équations de Dirac avec la valeur $e\hbar/2m_e.c$, c'est-à-dire 1 magnéton de Bohr.
- ▶ Cette démonstration nécessite l'usage des équations du mouvement dans un champ électromagnétique et non plus électrostatique, source qui implique des calculs plus complets.
- ▶ Les caractéristiques essentielles de l'électron se retrouvent bien dans l'équation de Dirac sans faire appel au modèle d'une sphère en rotation sur lequel s'étaient fondées des théories antérieures.

Remarque sur les états à énergie négative.

Théorie des lacunes

- ▶ L'introduction d'un double signe dans l'expression du hamiltonien relativiste amène à voir la possibilité de valeurs négatives de l'énergie, **car la fixation de l'énergie potentielle de la particule au repos, $E = mc^2$, fixe l'origine des énergies.**
- ▶ C'est là un point capital de la théorie de Dirac et la considération des énergies des deux signes s'est montrée nécessaire pour interpréter correctement, par la théorie de Dirac, divers phénomènes et notamment l'effet Compton.
- ▶ Mais ce fait, du point de vue physique, est difficile à concevoir, et la nature ne semblerait rien montrer qui ressemblerait à des corpuscules à énergie négative.

Théorie des lacunes

- ▶ Pour surmonter cette difficulté, Dirac suggéra que les états d'énergies négatives étaient en réalité accessibles aux électrons, mais se trouvaient d'ordinaire occupés en totalité, un peu comme le sont, dans un métal, tous les états d'énergie inférieurs au niveau de Fermi.
- ▶ Les électrons qui se trouvent dans ces états ne se manifesteraient pas et, notamment, leur charge serait neutralisée par des charges positives qui échappent également à notre observation.
- ▶ Cette hypothèse laissait prévoir que, sous l'effet d'une excitation convenable (on peut montrer qu'il faut, pour cela dispenser une énergie supérieure à $2 mc^2$), un électron pouvait se trouver porté d'un état d'énergie négative à un état d'énergie positive.

Théorie des lacunes

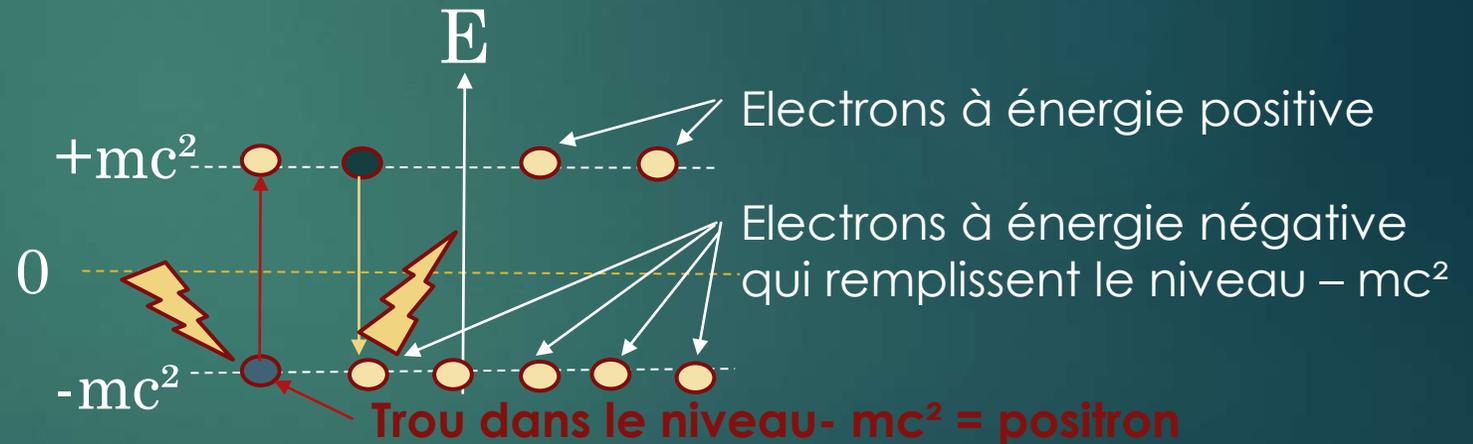
- ▶ Le résultat d'un tel saut est l'apparition d'un électron normal et la disparition d'un des électrons occultes, ce qui entraîne la création d'une lacune (un trou) parmi les états à énergie négative. Oppenheimer devait montrer que le comportement d'une telle lacune dans un champ électromagnétique est le même que celui d'un électron qui serait chargé positivement.
- ▶ Ces prévisions ont été vérifiées par l'expérience. Nous avons déjà signalé en effet que des photons d'énergie suffisante tombant sur la matière engendrent, avec une certaine probabilité (croissante avec l'énergie) une paire d'électrons de charges opposées.

Théorie des lacunes: L'antimatière

- ▶ Inversement, un électron positif peut se combiner à un électron négatif. Dans le langage précédent, on dit qu'une lacune, existant dans le continuum des états d'énergie négative, est comblée par un électron ordinaire, c'est-à-dire négatif, pour donner de l'énergie électromagnétique.



photon d'énergie $2mc^2$



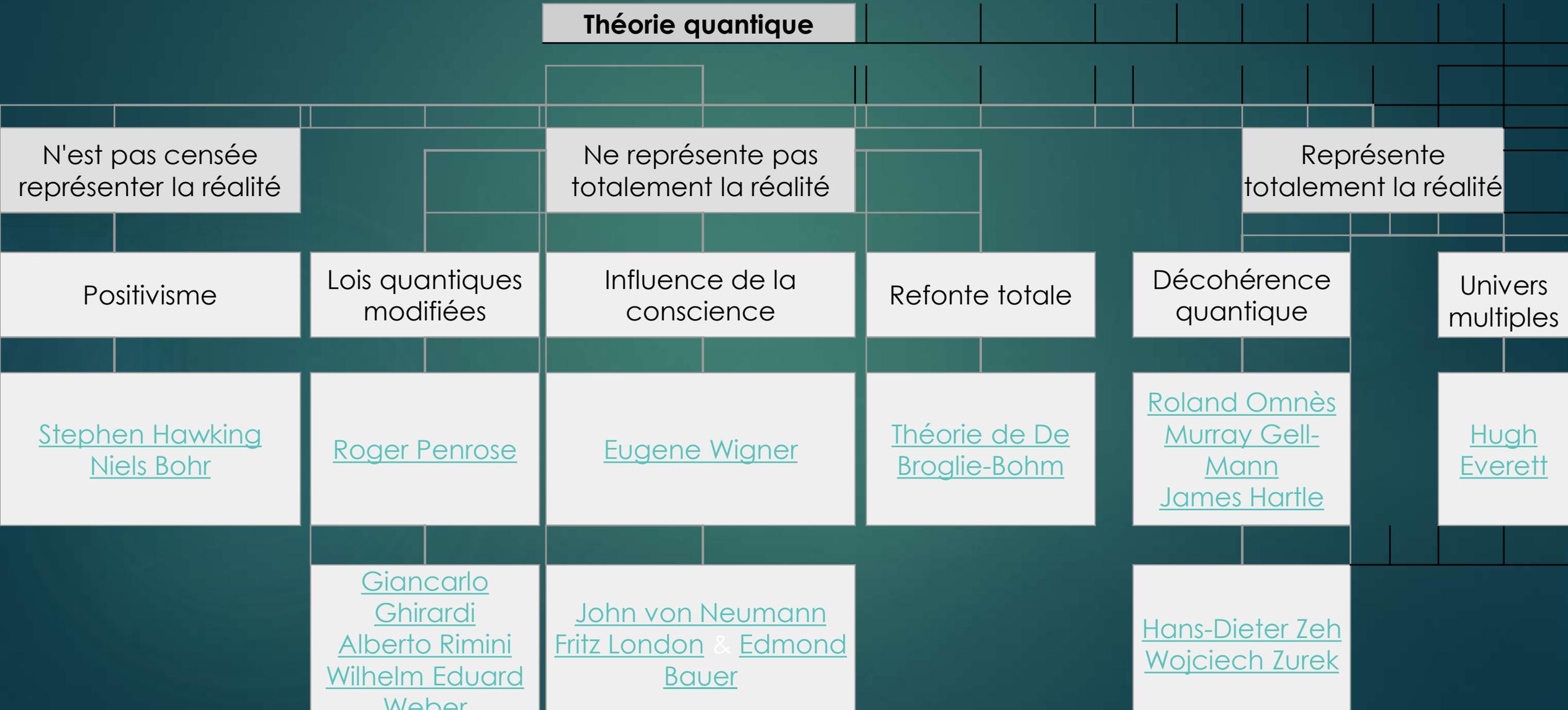
Nous signalerons simplement que des propriétés analogues ont été mises en évidence pour d'autres particules que les électrons, mais que le traitement théorique de ces problèmes est des plus compliqué.

Phénoménologie de l'antimatière

- ▶ Remarquons que cette théorie des lacunes permet de décrire la phénoménologie de l'antimatière, notamment sa création par paire.
- ▶ D'autres interprétations considèrent que l'antimatière est de la matière qui remonte le temps, ce qui permet aussi de décrire sa phénoménologie.
- ▶ Feynman raconte que cette dernière description avait inspiré Wheeler qui pensait avoir résolu le problème de l'indiscernabilité des électrons. Il avait présenté un diagramme où on voyait un seul électron voyager dans le temps, tantôt vers le futur tantôt vers le passé, et en avait déduit que tous les électrons n'étaient que la représentation multiple d'un seul, ce qui expliquait qu'ils soient tous identiques! On n'a jamais su s'il était sérieux ou s'il plaisantait...

La physique quantique décrit-elle la réalité?

Arbre des solutions du problème de la mesure



Epilogue



- ▶ Si nous considérons que nous sommes constitués de ces atomes que nous décrivons par la mécanique quantique, nous voyons que nous tentons de décrire les briques qui nous constituent.
 - ▶ Il est évident que la complexité qui en résulte ne tire pas sa source de la nature supposée ultime (la substance) de ces constituants, mais des relations entre ces constituants.
- .

Epilogue



- ▶ C'est une autoréflexion d'un système complexe sur des parties de sa complexité. Ceci doit pouvoir s'évaluer avec ses limites par la théorie de l'information.
- ▶ Le point délicat des mesures est la confrontation d'un système macroscopique avec un système microscopique. L'indétermination qui en résulte, si elle n'est pas structurelle (point essentiel), devrait pouvoir permettre d'ouvrir une réflexion sur ce sujet.

Remerciements



- ▶ Merci à l'auditoire qui, par ses questions judicieuses, me permet d'améliorer la présentation.
- ▶ Merci, tout particulièrement, à Jean Luc Roger pour sa relecture minutieuse de ma présentation. Il m'a signalé des coquilles que je me suis empressé de corriger.