

Chapitre B-XVIII

Genèse, outils et axiomatique de la mécanique quantique.

Joël SORNETTE met ce cours à votre disposition selon les termes de la licence Creative Commons :

- Pas d'utilisation commerciale.
- Pas de modification, pas de coupure, pas d'intégration à un autre travail.
- Pas de communication à autrui sans citer son nom, ni en suggérant son autorisation.

Retrouvez l'intégralité du cours sur le site joelsornette.fr

RÉSUMÉ :

Tôt après sa mise en évidence pour la lumière, on a rapidement tenté d'étendre la dualité onde-corpuscule à la matière en assimilant une particule à un paquet d'onde.

On montre comment les propriétés attendues d'une équation d'évolution temporelle d'une telle représentation conduisent de façon finalement assez naturelle à l'équation de Schrödinger.

Après l'exposé aussi concis que possible des outils mathématiques nécessaires, on expose l'axiomatique de la mécanique quantique dans sa forme la plus aboutie. On y développe en particulier la théorie quantique de mesure d'une grandeur physique.

Sur quelques exemples simples, on montre toutefois que ce formalisme élégant n'est qu'une reformulation de techniques classiques de résolution d'équations aux dérivées partielles.

Table des matières

B-XVIII	Genèse, outils et axiomatique de la mécanique quantique.	1
1	Généralisation de la dualité onde-corpuscule.	5
2	Genèse de la mécanique quantique.	5
2.a	Fonction d'onde.	5
2.b	Equation d'évolution temporelle.	6
2.c	Convention de présentation.	7
2.d	Conservation de la normalisation.	7
2.e	Position moyenne.	8
2.f	Dérivée spatiale et quantité de mouvement.	10
2.g	Quelques propriétés de la position et de l'impulsion	11
2.h	Equations de Hamilton.	12
2.i	Equation de Schrödinger.	13
2.j	Bilan partiel.	14
3	Espace vectoriel des fonctions de carré sommable.	14
3.a	Fonctions de carré sommable.	14
3.b	Produit de deux fonctions.	14
3.c	Espace dual.	15
3.d	Prolonger la notion de base orthonormée.	15
3.e	Opérateurs linéaires.	18
3.f	Valeurs propres et vecteurs propres d'un opérateur. Observables.	21
4	Axiomatique de la mécanique quantique et ses conséquences directes.	23
4.a	Représentation d'un système.	23

4.b	Théorie quantique de la mesure d'une grandeur physique.	23
4.c	Evolution dans le temps.	25
4.d	Les observables X , Y et Z . Probabilité de présence.	26
4.e	Les observables P_X , P_Y et P_Z	27
4.f	Expression des autres observables.	27
4.g	Etats stationnaires ou non.	28
5	Premiers exemples.	30
5.a	La particule libre.	30
5.b	La particule dans un potentiel stationnaire.	31
5.c	La particule dans un potentiel stationnaire et uniforme par mor- ceaux.	32

1 Généralisation de la dualité onde-corpuscule.

On a vu dans le chapitre B-XVII (aspects corpusculaires de la lumière) qu'au début du XX^e siècle, l'idée du photon s'est imposée en un quart de siècle, imposant de facto la notion de dualité entre onde et corpuscule. Le photon est à la fois une corpuscule et une onde électromagnétique, plus précisément un paquet d'onde dont le spectre est assez resserré sur une pulsation centrale notée ω , autrement dit une onde sinusoïdale porteuse modulée par une enveloppe de faible durée (inversement proportionnelle à la largeur spectrale); tout cela a été détaillé dans le chapitre B-XVII.

Avec une porteuse en $\exp[i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})]$ donc de phase $\varphi(\vec{r}, t) = \omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}$, le photon correspondant a une énergie $E = \hbar \omega$ et une quantité de mouvement $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ où $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ est la constante de PLANCK réduite; formellement¹ on remarque que $E = i \hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t}$ et que les composantes de \vec{p} sont $p_x = -i \hbar \frac{\partial \varphi}{\partial x}$ et analogues d'où $\vec{p} = -i \hbar \vec{\text{grad}} \varphi$.

L'étape conceptuelle suivante a consisté pour Louis DE BROGLIE à postuler dès 1924, par un jeu de miroir, que des particules réputées matérielles, des électrons par exemple, pouvaient avoir aussi un aspect corpusculaire et donner des figures de diffraction et d'interférences, ce que montra en 1927 George Paget THOMSON, fils de Joseph John THOMSON (celui qui, justement, prouva l'existence de l'électron). Son père avait reçu le prix NOBEL en 1906; lui l'obtint en 1937.

Dès lors, il s'est agi de mettre au point une théorie ondulatoire de la matière qui pris rapidement le nom de mécanique quantique. Le débat entre les grands noms de la physique de l'époque, Max PLANCK, Niels BOHR, Albert EINSTEIN, Louis DE BROGLIE, Erwin SCHRÖDINGER, Werner HEISENBERG, Paul DIRAC, John von NEUMANN, etc. fut passionné et rendre compte de tous les arguments et contre-arguments échangés risquerait de déboussoler le lecteur, outre le fait que ce serait aussi un travail d'historien hors de ma portée. Nous nous contenterons ici d'une synthèse montrant comment à partir d'idées assez simples, on a construit une axiomatique très mathématisée. L'exposer directement escamoterait sa genèse ainsi que son lien avec la mécanique classique (hamiltonienne en fait) et la présenterait comme une révélation et non une construction.

2 Genèse de la mécanique quantique.

2.a Fonction d'onde.

Un peu comme un paquet d'onde représentatif d'un photon occupe une zone de l'espace non ponctuelle, assez limitée, assez floue et mobile, on va représenter le côté ondulatoire de la particule par une fonction de l'espace et du temps dont la valeur est d'autant plus grande que la particule est présente, notion qu'il faudra bien sûr expliciter.

1. Ceci est formel car pour le photon \vec{k} et ω sont liés par $\|k\| = \frac{\omega}{c}$ et ne sont donc pas réellement indépendants.

La solution retenue est celle d'une fonction de l'espace et du temps, appelée *fonction d'onde* et traditionnellement notée $\Psi(\vec{r}, t)$ à valeurs complexes et telle que la probabilité² $d\varpi$ que la particule occupe à l'instant t un volume élémentaire $dV = dx dy dz$, centré sur le point de vecteur position \vec{r} , soit égale à $d\varpi = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = \Psi^* \Psi dV$ où Ψ^* désigne le complexe conjugué de Ψ .

La probabilité que la particule soit quelque part dans l'espace tout entier est égale, bien sûr, à l'unité, c'est-à-dire que la fonction d'onde est normalisée par la relation :

$$\iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \Psi dV = 1$$

valable pour tout instant t . Dans la pratique si une fonction Ψ n'est pas normalisée on la divise, à tout instant, par $\iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \Psi dV$, ce qui suppose toutefois que cette intégrale soit finie.

Dans cette approche $\frac{d\varpi}{dV} = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \Psi^* \Psi$ est une *densité volumique de probabilité de présence* qui donne un sens précis à la notion de localisation imprécise d'un paquet d'onde. On peut donc avancer.

2.b Equation d'évolution temporelle.

Il s'agit maintenant de trouver par quoi remplacer les lois de la mécanique classique qui permettent de déterminer l'évolution d'un système dont on connaît les positions et vitesses initiales. Or la fonction d'onde est censée donner la position (approximative) par l'endroit où $|\Psi|$ est maximal et par analogie avec le photon (voir partie 1 p. 5) l'impulsion donc la vitesse par un gradient ; les données initiales sont donc contenue dans la valeur initiale $\Psi(\vec{r}, 0)$.

L'équation visée doit donc permettre à partir de la seule donnée de $\Psi(\vec{r}, 0)$ de trouver pour $t > 0$ l'expression de $\Psi(\vec{r}, t)$; il ne peut donc s'agir que d'une équation différentielle d'ordre 1 vis-à-vis du temps que l'on note :

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H(\Psi)$$

où $H(\Psi)$ est une fonction de Ψ qui ne fasse pas intervenir de dérivée temporelle mais possiblement des dérivées spatiales et où le facteur $i \hbar$ est mis là³ pour utiliser au mieux l'analogie avec le photon.

Puisqu'on vise une analogie avec le photon qui relève des lois de l'électromagnétisme qui sont linéaires et parce qu'on espère que les nouvelles lois le soient aussi car les équations linéaires sont les seules que l'on sache gérer aisément, on aimerait que H soit une fonction linéaire de Ψ ou plus exactement une application linéaire dans l'espace vectoriel des fonctions Ψ .

2. Rappelons à nos lecteurs que ϖ est une graphie variante de π appelée « pi dorique ».

3. En fait, il est mis là a posteriori une fois la théorie au point pour affiner sa présentation sans modifier la rigueur, mais ne présente aucun caractère de nécessité.

2.c Convention de présentation.

Bien que ce ne soit pas le cas, nous allons supposer ici, pour alléger cette phase de mise en forme, que l'ensemble des fonctions Ψ possibles est un espace vectoriel de dimension finie n . Un peu plus loin, nous montrerons que les résultats restent valables avec le véritable espace vectoriel. Le faire prématurément ôterait toute lisibilité au propos actuel.

Dans cet espace vectoriel, nous choisissons une base de n fonctions $e_i(\vec{r})$ indépendantes du temps qui soit orthonormée c'est à dire que :

$$\iiint_{\mathbb{R}^3} e_i^* e_j dV = \delta_{ij}$$

où δ_{ij} est nul si $i \neq j$ et égal à l'unité si $i = j$.

A un instant t donné, toute fonction Ψ se décompose en $\Psi(\vec{r}, t) = \sum_i \psi_i(t) e_i(\vec{r})$ et il est aisé de vérifier, compte tenu de l'orthogonalité de la base, que :

$$1 = \iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \Psi dV = \sum_i \psi_i^*(t) \psi_i(t) = \sum_i |\psi_i(t)|^2$$

Puisque $H(\Psi)$ est linéaire, l'on peut écrire $H(\Psi) = \sum_j \psi_j(t) H(e_j)$ et en projetant les $H(e_j)$ indépendants du temps, comme le sont les $e_j(\vec{r})$, sur la base de l'espace vectoriel sous la forme⁴ $H(e_j) = \sum_i h_{ij} e_i$, on a :

$$H(\Psi) = \sum_i \sum_j h_{ij} \psi_j e_i$$

Par identification avec $i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \sum_i i \hbar \frac{d\psi_i}{dt} e_i$ (rappelons que les ψ_i ne dépendent que du temps d'où une dérivée « droite »), on a pour tout i :

$$i \hbar \frac{d\psi_i}{dt} = \sum_j h_{ij} \psi_j$$

et par conjugaison :

$$-i \hbar \frac{d\psi_i^*}{dt} = \sum_j h_{ij}^* \psi_j^*$$

2.d Conservation de la normalisation.

Pour tout t , on a (voir paragraphe 2.c p. 7) $1 = \sum_i \psi_i^*(t) \psi_i(t)$ d'où en dérivant par rapport au temps :

$$0 = \sum_i \psi_i^* \frac{d\psi_i}{dt} + \sum_i \frac{d\psi_i^*}{dt} \psi_i$$

4. On aurait pu choisir d'écrire plutôt $H(e_i) = \sum_j h_{ij} e_j$, ça na changerait en rien les conclusions de cette étude pourvu que toutes les définitions analogues suivent la même convention.

En y reportant les expressions précédentes et après simplification par $i \hbar$, on arrive à :

$$0 = \sum_i \sum_j h_{ij} \psi_i^* \psi_j - \sum_i \sum_j h_{ij}^* \psi_j^* \psi_i$$

En permutant le nom des indices dans la seconde somme puis en regroupant les deux sommes (pour des sommes finies, on peut permuter l'ordre des deux sommations), on veut :

$$0 = \sum_i \sum_j h_{ij} \psi_i^* \psi_j - \sum_j \sum_i h_{ji}^* \psi_i^* \psi_j = \sum_i \sum_j (h_{ij} - h_{ji}^*) \psi_i^* \psi_j$$

quelles que soit les valeurs des ψ_j et ψ_i^* ; pour cela il faut et il suffit que, pour tous les couples d'indices i et j , on ait $h_{ji}^* = h_{ij}$ et donc $h_{ji} = h_{ij}^*$; la matrice des h_{ij} est donc égale à la conjuguée de sa matrice transposée; nos amis mathématiciens appellent ces matrices des matrices *hermitiques* ou *hermitiennes*⁵ ou encore *auto-adjointes*.

L'application linéaire H doit donc avoir une matrice hermitienne. Dans la suite de cette partie, pour lui donner de la fluidité, H désignera selon le contexte, l'application linéaire ou la matrice qui lui est associée.

2.e Position moyenne.

La position moyenne de la particule est définie comme la moyenne statistique du vecteur position, barycentre des positions possibles pondérées par la densité de probabilité (cette définition est tout à fait classique), soit en la notant $\langle \vec{r} \rangle$:

$$\langle \vec{r} \rangle = \iiint \vec{r} d\varpi = \iiint \vec{r} \Psi^* \Psi dV$$

et en particulier, l'abscisse moyenne est :

$$\langle x \rangle = \iiint x d\varpi = \iiint \Psi^* x \Psi dV$$

et des expressions analogues pour l'ordonnée moyenne $\langle y \rangle$ et la cote moyenne $\langle z \rangle$.

Si l'on y considère $x \Psi$ comme une application linéaire de Ψ , on a $x \Psi = \sum_j \psi_j(t) x e_j(\vec{r})$ et en projetant $x e_j(\vec{r})$ sur la base sous la forme $x e_j(\vec{r}) = \sum_i x_{ij} e_i$, cette fonction linéaire de Ψ , notée désormais $X(\Psi)$ est telle que :

$$x \Psi = X(\Psi) = \sum_j \sum_i x_{ij} \psi_j e_i$$

dont la composante sur e_i , notée $X_i(\Psi)$ est $X_i(\Psi) = \sum_j x_{ij} \psi_j$.

5. du nom du mathématicien français Charles Hermite (1822–1901).

On a donc :

$$\langle x \rangle = \iiint \Psi^* X(\Psi) dV = \sum_i \psi_i^* X_i(\Psi) = \sum_i \sum_j x_{ij} \psi_i^* \psi_j$$

La vitesse selon Ox définie comme dérivée de l'abscisse moyenne est, comme toute dérivée de produit et compte tenu que X a une matrice indépendante du temps :

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \sum_i \sum_j x_{ij} \psi_i^* \frac{\partial \psi_j}{\partial t} + \sum_i \sum_j x_{ij} \frac{\partial \psi_i^*}{\partial t} \psi_j$$

or on a (voir paragraphe 2.c p. 7) $i\hbar \frac{d\psi_i}{dt} = \sum_j h_{ij} \psi_j$ (et $i\hbar \frac{d\psi_j}{dt} = \sum_k h_{jk} \psi_k$ par changement de nom d'indices) et par conjugaison $-i\hbar \frac{d\psi_i^*}{dt} = \sum_j h_{ij}^* \psi_j^*$ (et de la même façon $-i\hbar \frac{d\psi_k^*}{dt} = \sum_j h_{kj}^* \psi_j^*$ par changement de nom d'indices), d'où :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\langle x \rangle}{dt} &= \sum_i \sum_j \sum_k x_{ij} h_{jk} \psi_i^* \psi_k - \sum_i \sum_j \sum_k x_{ij} h_{ik}^* \psi_k^* \psi_j = \dots \\ &\dots = \sum_i \sum_j \sum_k x_{ij} h_{jk} \psi_i^* \psi_k - \sum_i \sum_j \sum_k h_{ki} x_{ij} \psi_k^* \psi_j \end{aligned}$$

car on a montré plus haut que $h_{ik}^* = h_{ki}$. On reconnaît dans les sommations, sur j dans la première somme triple et sur i dans la seconde, les formules du produit de matrices et l'on notera, par exemple, $(X \cdot H)_{ij}$ les coefficients du produit $X \cdot H$ des matrices X et H (on rappelle qu'il n'est pas commutatif), d'où

$$i\hbar \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \sum_i \sum_k (X \cdot H)_{ik} \psi_i^* \psi_k - \sum_j \sum_k (H \cdot X)_{kj} \psi_k^* \psi_j$$

soit enfin en remplaçant par k par j dans la première somme et k par i dans la seconde et en regroupant (on peut permuter l'ordre de deux sommes finies) :

$$i\hbar \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \sum_i \sum_j (X \cdot H)_{ij} \psi_i^* \psi_j - \sum_j \sum_i (H \cdot X)_{ij} \psi_i^* \psi_j = \sum_i \sum_j (X \cdot H - H \cdot X)_{ij} \psi_i^* \psi_j$$

Associions à cette vitesse, dérivée de la position moyenne, une application linéaire $V(\Psi)$ dont la matrice ait des coefficients v_{ij} et qui, par analogie avec la relation (cf supra)

$$\langle x \rangle = \iiint \Psi^* X(\Psi) dV = \sum_i \sum_j x_{ij} \psi_i^* \psi_j, \text{ sera définie par :}$$

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \iiint \Psi^* V(\Psi) dV = \sum_i \sum_j v_{ij} \psi_i^* \psi_j$$

d'où formellement par comparaison les $i \hbar v_{ij}$ sont égaux aux $(X \cdot H - H \cdot X)_{ij}$ et la matrice V , définie dans ce cadre particulier comme dérivée de la matrice X est :

$$V = \frac{1}{i \hbar} (X \cdot H - H \cdot X)$$

On résume *formellement* la chose en écrivant (pour les applications linéaires ou les matrices) :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{i \hbar} (X \cdot H - H \cdot X)$$

mais il faut bien se rendre compte ici que c'est purement mnémotechnique car, on l'a vu, la matrice X ne dépend pas du temps ; mathématiquement la formule précédente est absurde, physiquement non.

Remarque : Pour toute grandeur moyenne a définie par une relation $\langle a \rangle = \iiint \Psi^* A(\Psi) dV$ où a désigne, selon le contexte, une fonction linéaire ou sa matrice associée, la dérivée de cette valeur moyenne est :

$$\frac{d\langle a \rangle}{dt} = \iiint \Psi^* \frac{(A \cdot H - H \cdot A)(\Psi)}{i \hbar} dV$$

ce qui définit formellement $\frac{dA}{dt}$ par

$$\frac{dA}{dt} = \frac{1}{i \hbar} (A \cdot H - H \cdot A)$$

où $(A \cdot H - H \cdot A)$ est appelé *commutateur* de A et H .

2.f Dérivée spatiale et quantité de mouvement.

Pour un photon, on a vu plus haut que la quantité de mouvement est liée à la phase par $\vec{p} = -i \hbar \overrightarrow{\text{grad}} \varphi$. On va donc essayer ici de définir la quantité de mouvement (on dit aussi l'impulsion) à partir de $-i \hbar \overrightarrow{\text{grad}} \Psi$ et en s'inspirant de la définition de la position moyenne donc sa valeur probable, pour la composante sur Ox (les autres par analogie), par la formule :

$$\langle p_x \rangle = \iiint p_x d\varpi = \iiint \Psi^* \left(-i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) dV = \iiint \Psi^* P(\Psi) dV$$

où $P(\Psi) = -i \hbar \overrightarrow{\text{grad}} \Psi$.

On considérera, en reprenant la méthodologie précédente, que $-i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x}$ est une fonction linéaire de Ψ qui à $\Psi = \sum_j \psi_j(t) e_j(\vec{r})$ associe $-i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \sum_j \psi_j(t) (-i \hbar \frac{\partial e_j}{\partial x})$ et en

projetant les $-i\hbar \frac{\partial e_j}{\partial x}$ en $-i\hbar \frac{\partial e_j}{\partial x} = \sum_i p_{ij} e_i$ on a :

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \sum_j \sum_i p_{ij} \psi_i(t) e_i$$

dont la composante sur e_i est $\sum_j p_{ij} \psi_j(t)$, d'où, comme d'habitude :

$$\langle p_x \rangle = \sum_i \sum_j p_{ij} \psi_i^* \psi_j$$

En reprenant point pour point l'étude précédente, on a :

$$\frac{d\langle p_x \rangle}{dt} = \iiint \Psi^* \frac{(P \cdot H - H \cdot P)(\Psi)}{i\hbar} dV$$

et formellement, on écrira :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{i\hbar} (P \cdot H - H \cdot P)$$

2.g Quelques propriétés de la position et de l'impulsion

En notant (cf supra) X et P les fonctions qui à tout Ψ associent $X(\Psi) = x\Psi$ et $P(\Psi) = -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x}$, calculons $X[P(\Psi)]$ et $P[X(\Psi)]$:

$$X[P(\Psi)] = x(-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x}) = -i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x}$$

$$P[X(\Psi)] = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}(x\Psi) = -i\hbar(\Psi + x \frac{d\Psi}{dt}) = -i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x} - i\hbar \Psi$$

Par différence on en déduit :

$$[X \cdot P - P \cdot X](\Psi) = i\hbar \Psi$$

d'où matriciellement, en notant I la matrice unité :

$$X \cdot P - P \cdot X = i\hbar I$$

et bien sûr $P \cdot X - X \cdot P = -i\hbar I$

De la même façon, en notant $X^2(\Psi) = X[X(\Psi)] = x^2\Psi$ et plus généralement $X^n(\Psi) = x^n\Psi$, on a successivement :

$$X^n[P(\Psi)] = x^n(-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x}) = -i\hbar x^n \frac{\partial \Psi}{\partial x}$$

$$\begin{aligned}
P[X^n(\Psi)] &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}(x^n \Psi) = -i\hbar (n x^{n-1} \Psi + x^n \frac{d\Psi}{dt}) = -i\hbar x^n \frac{\partial \Psi}{\partial x} - i\hbar n x^{n-1} \Psi \\
[P \cdot X^n - X^n P](\Psi) &= -i\hbar n X^{n-1}(\Psi) \\
P \cdot X^n - X^n \cdot P &= -i\hbar n X^{n-1}
\end{aligned}$$

Soit maintenant une application linéaire qui peut être développée de façon polynomiale en X ou en série entière de X et que l'on notera $g(X)$ et puisque $n X^{n-1}$ est la dérivée formelle de X^n par rapport à X , on déduit aisément de ce qui précède :

$$P \cdot g(X) - g(X) \cdot P = -i\hbar \frac{dg}{dX}$$

De façon identique, en notant $P^2(\Psi) = P[P(\Psi)] = (-i\hbar)^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$ et plus généralement $P^n(\Psi) = (-i\hbar)^n \frac{\partial^{(n)} \Psi}{\partial x^n}$, on a successivement :

$$\begin{aligned}
X[P^n(\Psi)] &= x \left[(-i\hbar)^n \frac{\partial^{(n)} \Psi}{\partial x^n} \right] = (-i\hbar)^n x \frac{\partial^{(n)} \Psi}{\partial x^n} \\
P[X(\Psi)] &= (-i\hbar)^n \frac{\partial^{(n)}}{\partial x^n}(x \Psi) = (-i\hbar)^n \left(x \frac{\partial^{(n)} \Psi}{\partial x^n} + n \frac{\partial^{(n-1)} \Psi}{\partial x^{n-1}} \right)
\end{aligned}$$

où l'on a utilisé la formule de LEIBNIZ de dérivation à l'ordre n d'un produit de fonctions, formule qui fait apparaître les coefficients du binôme et qui se réduit ici aux deux premiers termes car les dérivées successives de x sont nulles à partir de la seconde. On poursuit ainsi :

$$\begin{aligned}
[X \cdot P^n - P^n X](\Psi) &= -(-i\hbar)^n n \frac{\partial^{(n-1)} \Psi}{\partial x^{n-1}} = i\hbar n P^{n-1}(\Psi) \\
X \cdot P^n - P^n \cdot X &= i\hbar n P^{n-1}
\end{aligned}$$

Soit maintenant une fonction linéaire qui peut être développée de façon polynomiale en P ou en série entière de P et que l'on notera $f(P)$, on déduit aisément de ce qui précède :

$$X \cdot f(P) - f(P) \cdot X = i\hbar \frac{df}{dP}$$

2.h Equations de Hamilton.

Nous avons montré précédemment que les matrices associées aux applications linéaires $X(\Psi)$ et $P(\Psi)$ vérifiaient les deux relations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = \frac{1}{i\hbar} (X \cdot H - H \cdot X) \\ \frac{dP}{dt} = \frac{1}{i\hbar} (P \cdot H - H \cdot P) \end{cases}$$

où H est l'application linéaire intervenant dans l'équation d'évolution $i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H(\Psi)$. Il n'est pas déraisonnable de penser que H soit somme d'une matrice polynomiale $g(X)$ (ou développable en série entière) en X et d'une $f(P)$ en P . Grâce aux relations suivantes, établies ci-dessus, $P \cdot g(X) - g(X) \cdot P = -i \hbar \frac{dg}{dX}$ et $X \cdot f(P) - f(P) \cdot X = i \hbar \frac{df}{dP}$ et après s'être convaincu qu'à l'évidence $X \cdot X^n - X^n \cdot X = 0$ d'où $X \cdot g(X) - g(X) \cdot X = 0$ et de même $P \cdot f(P) - f(P) \cdot P = 0$, on en déduit :

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = \frac{df}{dP} \\ \frac{dP}{dt} = -\frac{dg}{dX} \end{cases}$$

soit aussi avec $H = f(P) + g(X)$

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = \frac{dH}{dP} \\ \frac{dP}{dt} = -\frac{dH}{dX} \end{cases}$$

équations qui sont formellement les mêmes⁶ que les équations de HAMILTON liant les dérivées temporelles de la position et de l'impulsion aux dérivées formelles du hamiltonien par ces mêmes variables (voir le chapitre B-XVI sur la mécanique lagrangienne et hamiltonienne).

2.i Equation de Schrödinger.

Pour lier la mécanique quantique à la mécanique hamiltonienne donc aussi à la mécanique classique dont elle n'est qu'une reformulation, il suffit qu'on fasse en sorte que $H = \frac{P^2}{2m} + V(X)$ où $V(X)$ note l'énergie potentielle. L'assimilation de X à la multiplication par x a déjà été postulée donc $V(X)$ (développable en série entière de X) s'assimile à la multiplication par $V(x)$ en une dimension et par $V(x, y, z)$ en trois. Par ailleurs puisque P est défini par $P(\Psi) = -i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x}$, $\frac{P^2}{2m}$ se traduit, en une dimension, par $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$ et en trois dimensions par $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi$, en introduisant le laplacien $\Delta \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$. L'équation d'évolution d'une particule dans un potentiel est donc :

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V(x) \Psi$$

connue sous le nom d'équation de SCHRÖDINGER.

6. Que mon lecteur ne réfrène surtout pas son cri de bonheur !

2.j Bilan partiel.

On vient de voir une présentation a posteriori et ordonnée de façon didactique des idées qui ont conduit à l'axiomatisation de la mécanique quantique. Il est temps ici de présenter cette axiomatisation de façon rigoureuse, mais bien que nous procédions ici en deux étapes, historiquement celles-ci se sont imbriquées ; chercheur, c'est un métier, enseignant, c'en est un autre.

Les outils mathématiques nécessaires ne sont pas forcément familiers à tous mes lecteurs potentiels ; je commencerai donc par un peu de mathématiques, sans les démonstrations pour les points délicats. Ce sera aussi court que possible, promis.

3 Espace vectoriel des fonctions de carré sommable.

3.a Fonctions de carré sommable.

Une fonction de l'espace et du temps $\Psi(\vec{r}, t)$ à valeurs complexes (on note $\Psi^*(\vec{r}, t)$ la fonction conjuguée) est dite de carré sommable si, à tout instant t l'intégrale sur tout l'espace du carré de sa norme soit :

$$\iiint_{\mathbb{R}^3} |\Psi|^2 dV = \iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \Psi dV$$

a une valeur finie⁷. Leur ensemble est un espace vectoriel noté ici \mathcal{E} sur l'ensemble des nombres complexes. Désormais, une telle fonction Ψ est considérée comme un vecteur et la mécanique quantique a pris l'habitude de noter $|\Psi\rangle$ et de l'appeler non pas *vecteur* Ψ mais, par un calembour calamiteux qui sera expliqué plus loin, *ket* Ψ .

3.b Produit de deux fonctions.

A deux fonctions Φ et Ψ prises dans cet ordre, on associe le produit noté $\langle\Phi|\Psi\rangle$ défini, à un instant t donné par :

$$\langle\Phi|\Psi\rangle = \iiint_{\mathbb{R}^3} \Phi^* \Psi dV$$

Ce n'est pas un produit scalaire car sa valeur est complexe ; comme un produit scalaire, il est linéaire vis-à-vis de Ψ et mais semi-linéaire vis-à-vis de Φ (si Φ est une combinaison linéaire, le produit est une combinaison linéaire dont les coefficients ont été remplacés par leurs conjugués) et contrairement au produit scalaire la permutation des deux vecteurs donne non pas le même résultat mais le conjugué soit $\langle\Psi|\Phi\rangle = \langle\Phi|\Psi\rangle^*$ (voir la définition).

7. Les mathématiciens notent $\iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \Psi dV < \infty$.

Un tel produit est appelé produit hermitien. On n'oubliera pas de remarquer que l'intégrale de la norme d'une fonction peut s'écrire :

$$\iiint_{\mathbb{R}^3} |\Psi|^2 dV = \iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \Psi dV = \langle \Psi | \Psi \rangle$$

Remarque : dans le contexte de la mécanique quantique $\Phi(\vec{r}, t)$ et $\Psi(\vec{r}, t)$ dépendent du temps t donc leur produit hermitien aussi

3.c Espace dual.

Une forme linéaire f est une application linéaire qui à toute fonction $\Psi(\vec{r}, t)$ associe un complexe $f(\Psi)$ (dépendant a priori du temps, cf remarque ci-dessus). Leur ensemble est un espace vectoriel appelé espace dual de \mathcal{E} et noté \mathcal{E}^* (attention : l'astérisque ne note pas ici la conjugaison des complexes).

Pour une fonction Φ donnée, l'application qui à toute fonction Ψ associe $\langle \Phi | \Psi \rangle$ est manifestement une forme linéaire de \mathcal{E}^* et la mécanique quantique a pris l'habitude de noter $\langle \Phi |$ et de l'appeler non pas *forme linéaire* Φ mais, par le même calembour calamiteux, *bra* Φ .

En conséquence, l'expression $\langle \Phi | \Psi \rangle$ pourra être considérée à la fois comme le produit hermitien de Φ et Ψ dans cet ordre et comme l'action du bra Φ sur le ket Ψ que l'on pourrait écrire (mais on ne le fera jamais) $\langle \Phi | (| \Psi \rangle)$.

Expliquons le calembour : en anglais, les crochets entourant une expression (comme $\langle \text{expression} \rangle$) pour la mettre en valeur (un peu comme nos guillemets) s'appellent *brackets* (au pluriel) d'où le jeu de mots consistant à appeler respectivement bra et ket les deux morceaux du produit hermitien.

Remarque : puisque $\langle \Psi |$ s'identifie à la fonction conjuguée de $| \Psi \rangle$, le bra associé au ket $a | \Psi \rangle$ où a est une constante complexe est tout naturellement $a^* \langle \Psi |$ où a^* est le complexe conjugué de a .

3.d Prolonger la notion de base orthonormée.

• Base orthonormée complète discrète.

Pour certains sous-espaces vectoriels de \mathcal{E} (on note \mathcal{A} celui dont on parlera), on peut trouver un ensemble dénombrable (donc indexé par un indice i entier variant de 1 à l'infini) de fonctions $e_i(\vec{r})$ (ou kets $|e_i\rangle$), indépendantes du temps, qui soit d'une part orthonormé c'est à dire que :

$$\langle e_i | e_j \rangle = \iiint_{\mathbb{R}^3} e_i^* e_j dV = \delta_{ij}$$

où (pour tout t) δ_{ij} est nul si $i \neq j$ et égal à l'unité si $i = j$ et d'autre part complet, c'est à dire que tout ket $| \Psi \rangle$ de \mathcal{A} , à un instant donné, peut se développer de façon unique

sous la forme :

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^{i=\infty} \psi_i |e_i\rangle$$

(où les ψ_i dépendent du temps).

En effectuant membre à membre le produit hermitien par un e_j particulier, on montre⁸, compte tenu de l'orthogonalité et en inversant l'ordre des deux membres :

$$\psi_j = \langle e_j | \Psi \rangle$$

et en reportant, après avoir changé le nom de l'indice, dans la décomposition de Ψ sur la base, on a pour tout $|\Psi\rangle$:

$$|\Psi\rangle = \sum_i \langle e_i | \Psi \rangle |e_i\rangle$$

Si $|\Psi\rangle$ se développe en $|\Psi\rangle = \sum_i \psi_i |e_i\rangle$, en revenant au lien entre produit hermitien et définition des bras ou formes linéaires, on se convainc aisément que $\langle \Psi | = \sum_i \psi_i^* \langle e_i |$.

Il en résulte, grâce aux relations d'orthogonalité, que si $|\Phi\rangle$ et $|\Psi\rangle$ se développent en $|\Phi\rangle = \sum_i \varphi_i |e_i\rangle$ et $|\Psi\rangle = \sum_i \psi_i |e_i\rangle$, alors :

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \sum_i \varphi_i^* \psi_i$$

et en particulier, la norme de Ψ a pour carré :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_i \psi_i^* \psi_i = \sum_i |\psi_i|^2$$

tout ceci sous réserve de convergence pour les sommes infinies. En fait l'équation de SCHRÖDINGER sous-entend que les fonctions sont deux fois dérivables par rapport aux variables d'espace et les mathématiciens montrent qu'il n'y a alors pas de problème.

Remarque (qui peut être passée en première lecture... et même beaucoup plus longtemps) : La relation $|\Psi\rangle = \sum_i \psi_i |e_i\rangle = \sum_i \langle e_i | \Psi \rangle |e_i\rangle$ établie ci-dessus, se réécrit de façon classique, à un instant t donné (on ne le mentionne pas dans l'écriture pour alléger) :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i \psi_i e_i(\vec{r}) = \sum_i \left(\iiint_{\mathbb{R}^3} e_i^*(\vec{r}') \Psi(\vec{r}') dV' \right) e_i(\vec{r})$$

soit, en permutant sommation et intégration (on admet que c'est possible)

$$\Psi(\vec{r}) = \iiint_{\mathbb{R}^3} \left(\sum_i e_i^*(\vec{r}') e_i(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}') dV$$

8. Il n'y a pas de problème de convergence pour la somme infinie, car tous ses termes sont nuls sauf un.

Si l'on introduit la fonction de DIRAC ou plutôt la distribution de DIRAC, à trois dimension et translatée (voir chapitre A-X sur les théories de FOURIER et les distributions) définie par :

$$\Psi(\vec{r}) = \iiint_{\mathbb{R}^3} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \Psi(\vec{r}') dV'$$

on en tire par comparaison, puisque les deux expressions sont égales quelle que soit Ψ :

$$\sum_i e_i^*(\vec{r}') e_i(\vec{r})' = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

Cette relation qui indique que la base est complète est appelée *relation de fermeture*.

• **Base orthonormée complète continue.**

Généraliser au stade suivant, à savoir celui d'une base continue, c'est à dire indexée par un réel α variant de $-\infty$ à $+\infty$ est mathématiquement bien plus difficile et nous nous contenterons ici d'admettre les résultats démontrés par nos amis mathématiciens. Si la lecture de ce paragraphe semble ardue, il faut savoir qu'il n'est pas indispensable de le dominer pour étudier la mécanique quantique.

On peut donc trouver dans l'ensemble \mathcal{E} une famille de fonctions $e_\alpha(\vec{r}, t)$ (ou kets $|e_\alpha\rangle$) avec α réel qui soit

- *d'une part* orthonormé c'est à dire non pas que :

$$\langle e_\alpha | e_\beta \rangle = \iiint_{\mathbb{R}^3} e_\alpha^*(\vec{r}) e_\beta(\vec{r}) dV = \delta_{\alpha\beta}$$

avec $\delta_{\alpha\beta}$ nul si $\alpha \neq \beta$ et égal à l'unité si $\alpha = \beta$ parce que ça ne marche pas mais

$$\langle e_\alpha | e_\beta \rangle = \iiint_{\mathbb{R}^3} e_\alpha^*(\vec{r}) e_\beta(\vec{r}) dV = \delta(\alpha - \beta)$$

où $\delta(\alpha - \beta)$ est une distribution de DIRAC à une dimension, translatée de β

- *d'autre part* complète, c'est à dire que tout ket $|\Psi\rangle$ de \mathcal{E} , à un instant donné, peut se développer de façon unique sous la forme :

$$|\Psi\rangle = \int_{\alpha=-\infty}^{\alpha=\infty} \psi(\alpha) |e_\alpha\rangle d\alpha$$

(où les $\psi(\alpha)$ dépendent du temps).

Par analogie avec la base orthonormée complète (qui n'est possible uniquement que dans certains cas), on peut montrer que les composantes $\psi(\alpha)$ se calculent par :

$$\psi(\alpha) = \langle e_\alpha | \Psi \rangle = \iiint_{\mathbb{R}^3} e_\alpha^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) dV$$

que toute fonction Ψ peut s'écrire, à un instant donné :

$$\Psi(\vec{r}) = \int_{\alpha=-\infty}^{\alpha=\infty} \psi(\alpha) e_{\alpha}(\vec{r}) d\alpha$$

ou (simple convention d'écriture) :

$$|\Psi\rangle = \int_{\alpha=-\infty}^{\alpha=\infty} \langle e_{\alpha}|\Psi\rangle |e_{\alpha}\rangle d\alpha$$

De même si $|\Phi\rangle = \int_{\alpha=-\infty}^{\alpha=\infty} \varphi(\alpha) |e_{\alpha}\rangle d\alpha$ et $|\Psi\rangle = \int_{\alpha=-\infty}^{\alpha=\infty} \psi(\alpha) |e_{\alpha}\rangle d\alpha$, on a :

$$\langle\Phi|\Psi\rangle = \int_{\alpha=-\infty}^{\alpha=\infty} \varphi^*(\alpha) \psi(\alpha) d\alpha$$

et en particulier :

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \int_{\alpha=-\infty}^{\alpha=\infty} \psi^*(\alpha) \psi(\alpha) d\alpha = \int_{\alpha=-\infty}^{\alpha=\infty} |\psi(\alpha)|^2 d\alpha$$

Remarque 1 (qui peut être passée en première lecture) : la relation de fermeture s'écrit ici :

$$\int_{\alpha=-\infty}^{\alpha=\infty} e_{\alpha}^*(\vec{r}') e_{\alpha}(\vec{r}) d\alpha = \delta(\vec{r}' - \vec{r})$$

Remarque 2 : Il y a deux bases orthonormées complètes classiques, que l'on indexe plutôt sur un vecteur de \mathbb{R}^3 . La première est celle des fonctions de DIRAC à trois dimensions et translattées dont celle d'indice $\vec{\alpha}$ est $\delta(\vec{r} - \vec{\alpha})$; en gros on considère toute fonction Ψ comme somme de fonctions nulles partout, sauf en $\vec{\alpha}$ où elle vaut $\Psi(\alpha)$. La seconde est celle des fonctions exponentielles complexes $\exp(i \vec{\alpha} \cdot \vec{r})$ à un coefficient constant de normalisation près; on considère toute fonction Ψ comme somme de fonctions sinusoïdales et l'on reconnaît, à peine déguisée, la théorie de la transformation de FOURIER. En fait ces deux exemples ne sont guère utiles en mécanique quantique, si ce n'est pour la particule libre mais dans ce cas la mécanique quantique n'est guère utile. On ne verra donc ici que des exemples purement scolaires.

3.e Opérateurs linéaires.

- **Définition.**

On appelle opérateur linéaire une application linéaire A qui à toute fonction ou ket Ψ (ou $|\Psi\rangle$) de \mathcal{E} associe une autre fonction ou ket de cet ensemble qu'on note $A(\Psi)$ dans l'usage mathématique et $|A|\Psi\rangle$ en mécanique quantique.

Un exemple important d'opérateur : si $|e\rangle$ est de norme unité (soit $\langle e|e\rangle = 1$), la composante sur $|e\rangle$ de tout ket Ψ est $\langle e|\Psi\rangle$ et sa projection sur $|e\rangle$ est $\langle e|\Psi\rangle |e\rangle$ ou en

écrivait conventionnellement le scalaire après le vecteur $|e\rangle\langle e|\Psi\rangle$. Formellement, on peut donc écrire l'opérateur *projecteur* P_e sur $|e\rangle$:

$$P_e = |e\rangle\langle e|$$

• **Commutateur de deux opérateurs.**

Le produit (non commutatif) de deux opérateurs B et A dans cet ordre, noté $A \circ B$ ou $A \cdot B$ est défini selon les notations par $(A \circ B)(\Psi) = A[B(\Psi)]$ ou $|A \cdot B|\Psi\rangle = |A|B|\Psi\rangle$ et le commutateur de deux opérateurs A et B , noté $[A, B]$ est défini par $[A, B] = A \cdot B - B \cdot A$ c'est à dire que pour tout ket $|\Psi\rangle$:

$$|[A, B]|\Psi\rangle = |A \cdot B - B \cdot A|\Psi\rangle = |A \cdot B|\Psi\rangle - |B \cdot A|\Psi\rangle = |A|B|\Psi\rangle - |B|A|\Psi\rangle$$

Reprenons pour exemple deux opérateurs étudiés dans la partie 2 p. 5, les opérateurs X et P qui à $\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(x, y, z, t)$ associent respectivement $X(\Psi) = x\Psi$ et $P_X(\Psi) = -i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial x}$, alors on a :

$$\begin{aligned} (X \cdot P_X)(\Psi) &= -i\hbar x \frac{\partial\Psi}{\partial x} \\ (P_X \cdot X)(\Psi) &= -i\hbar \frac{\partial(x\Psi)}{\partial x} = -i\hbar \left[\Psi + x \frac{\partial\Psi}{\partial x} \right] \\ [X, P_X](\Psi) &= (X \cdot P_X)(\Psi) - (P_X \cdot X)(\Psi) = i\hbar \Psi \end{aligned}$$

Le commutateur de X et P_X est donc l'opérateur qui multiplie par $i\hbar$ et que l'on convient de noter... $i\hbar$, soit :

$$[X, P_X] = i\hbar$$

• **Opérateur adjoint.**

A tout opérateur A , on associe un opérateur adjoint noté A^\dagger (on lit « A dague ») défini par :

$$\forall\Phi \quad \forall\Psi \quad \langle\Phi|A^\dagger|\Psi\rangle = \langle\Psi|A|\Phi\rangle^*$$

soit en notation traditionnelle :

$$\iiint_{\mathbb{R}^3} \Phi^* A^\dagger(\Psi) dV = \left(\iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^* A(\Phi) dV \right)^*$$

Dans le cadre d'un espace vectoriel de dimension finie, A serait associée à une matrice de coefficients a_{ij} et l'on aurait (voir partie 2 p. 5) successivement :

$$\iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^* A(\Phi) dV = \sum_i \psi_i^* A_i(\Phi) = \sum_i \sum_j \psi_i a_{ij} \varphi_j$$

$$\left(\iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^* A(\Phi) dV \right)^* = \sum_i \sum_j \psi_i^* a_{ij}^* \varphi_j^*$$

et par identification avec

$$\iiint_{\mathbb{R}^3} \Phi^* A^\dagger(\Psi) dV = \sum_j \psi_j^* A_j^\dagger(\Phi) = \sum_j \sum_i \psi_j a_{ji}^\dagger \varphi_i$$

on en déduit que $a_{ji}^\dagger = a_{ij}^*$: la matrice de A^\dagger s'identifie donc à A^* après permutation des indices, c'est donc la matrice conjuguée de la matrice transposée de A (voir la partie 2 p. 5) ; en dimension infinie dénombrable, il serait aisé de prolonger la notion de matrice et cette propriété. En dimension infinie continue, on ne peut guère aller au delà en restant simple mais on voit bien ce que la notion d'opérateur adjoint prolonge.

Remarque importante : l'expression $\langle \Phi | A | \Psi \rangle$ désigne initialement le produit hermitien de Φ et de $A(\Psi)$. Notons $|\tilde{\Phi}\rangle = |A^\dagger|\Phi\rangle = A^\dagger|\Phi\rangle$ et $\langle\tilde{\Phi}|$ le bra associé au ket $|\tilde{\Phi}\rangle$, la commutativité hermitienne entraîne que $\langle\tilde{\Phi}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\tilde{\Phi}\rangle$ sont conjugués. Cette remarque et la relation de définition de l'opérateur adjoint permettent alors d'écrire

$$\langle\tilde{\Phi}|A|\Psi\rangle = \langle\Psi|A^\dagger|\Phi\rangle^* = \langle\Psi|\tilde{\Phi}\rangle^* = \langle\tilde{\Phi}|\Psi\rangle$$

Autrement dit, l'expression $\langle\tilde{\Phi}|A|\Psi\rangle$ désigne non seulement le produit hermitien du bra $\tilde{\Phi}$ et du ket $A(\Psi)$, comme indiqué en début de remarque mais aussi celui du bra associé au ket $A^\dagger|\Phi\rangle$ et du ket Ψ , soit :

$$\langle\tilde{\Phi}|A|\Psi\rangle = \langle\tilde{\Phi}|A(\Psi)\rangle = \langle A^\dagger|\Phi\rangle|\Psi\rangle$$

qui peut être une définition équivalent de l'opérateur adjoint.

Le bra associé à $|A^\dagger|\Psi\rangle$ est donc $\langle\Psi|A$ et de même le bra associé à $|A|\Psi\rangle$ est $\langle\Psi|A^\dagger|$.

• Opérateur hermitique.

Un opérateur A est dit hermitique (ou auto-adjoint) s'il est égal à son adjoint, soit $A = A^\dagger$.

Par exemple, l'opérateur X multiplication par x (réel donc $x = x^*$) en est un. En effet, on a :

$$\begin{aligned} \langle\tilde{\Phi}|X^\dagger|\Psi\rangle &= \langle\Psi|X|\Phi\rangle^* = \left(\iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^* x \Phi dV \right)^* = \dots \\ &\dots = \iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi x^* \Phi^* dV = \iiint_{\mathbb{R}^3} \Phi^* x \Psi dV = \langle\tilde{\Phi}|X|\Psi\rangle \end{aligned}$$

Ceci étant vrai pour tout $\tilde{\Phi}$ et tout Ψ , on a donc $X^\dagger = X$.

De la même façon, l'opérateur P_X (multiplication par $-i\hbar$ et dérivation par x avec encore $x = x^*$) en est un autre. En effet, on a :

$$\begin{aligned} \langle \Phi | P_X^\dagger | \Psi \rangle &= \langle \Psi | P_X | \Phi \rangle^* = \left(-i\hbar \iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \frac{\partial \Phi}{\partial x} dV \right)^* = \dots \\ \dots &= +i\hbar \iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi \frac{\partial \Phi^*}{\partial x^*} dV = +i\hbar \iiint_{\mathbb{R}^3} \frac{\partial \Phi^*}{\partial x} \Psi dV = 0 - i\hbar \iiint_{\mathbb{R}^3} \Phi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dV = \langle \Phi | P_X | \Psi \rangle \end{aligned}$$

où la dernière étape est une intégrale par parties⁹ avec des fonctions qui s'annulent à l'infini (sinon elles ne seraient pas de carré sommable). Ceci étant vrai pour tout Φ et tout Ψ , on a donc $P_X^\dagger = P_X$.

3.f Valeurs propres et vecteurs propres d'un opérateur. Observables.

On rappelle la définition classique d'un vecteur propre (ici un ket propre) noté ici $|e\rangle$, non nul par définition, et de la valeur propre (ici complexe) λ d'une application linéaire (ici un opérateur linéaire) : $|A|e\rangle = \lambda|e\rangle$; l'important étant que $|A|e\rangle$ est parallèle (en généralisant l'interprétation géométrique) à $|e\rangle$.

• Valeurs propres d'un opérateur hermitique.

Ce qui intéresse la mécanique quantique, ce sont les vecteurs et valeurs propres d'un opérateur hermitique. Soient, pour un opérateur hermitique A , $|e\rangle$ et λ un ket propre et la valeur propre associée. Considérons le produit $\langle e|A|e\rangle$. Par définition de l'opérateur adjoint A^\dagger puis de l'opérateur hermitique ($A^\dagger = A$) et de la valeur propre $|A|e\rangle = \lambda|e\rangle$, on a successivement, en tenant compte (cf supra) que $\langle e|e\rangle$ est réel est non nul) :

$$\langle e|A|e\rangle = \left(\langle e|A^\dagger|e\rangle \right)^* = (\langle e|A|e\rangle)^*$$

$$\langle e|\lambda e\rangle = (\langle e|\lambda e\rangle)^*$$

$$\lambda \langle e|e\rangle = (\lambda \langle e|e\rangle)^*$$

$$\lambda \langle e|e\rangle = \lambda^* \langle e|e\rangle$$

$$\lambda = \lambda^*$$

On en déduit que les valeurs propres d'un opérateur hermitiques sont réelles.

9. On épargne au lecteur le formalisme nécessaire à l'intégration par parties en trois dimensions; il suffit qu'il étende à l'intuition les résultats connus en une dimension.

- **Orthogonalité des vecteurs propres d'un opérateur hermitique.**

Considérons deux couples de kets propres et valeurs propres associées d'un même opérateur hermitique A ; on note $|A|e_1\rangle = \lambda_1 |e_1\rangle$ et $|A|e_2\rangle = \lambda_2 |e_2\rangle$ et l'on suppose que les valeurs propres sont différentes ($\lambda_1 \neq \lambda_2$). Considérons le produit $\langle e_2|A|e_1\rangle$; en adaptant le raisonnement précédent et avec des valeurs propres réelles, on a :

$$\begin{aligned}\langle e_2|A|e_1\rangle &= \left(\langle e_1|A^\dagger|e_2\rangle\right)^* = (\langle e_1|A|e_2\rangle)^* \\ \langle e_2|\lambda_1 e_1\rangle &= (\langle e_1|\lambda_2 e_2\rangle)^* \\ \lambda_1 \langle e_2|e_1\rangle &= \lambda_2^* (\langle e_1|e_2\rangle)^* = \lambda_2^* \langle e_2|e_1\rangle = \lambda_2 \langle e_2|e_1\rangle \\ &(\lambda_1 - \lambda_2) \langle e_2|e_1\rangle\end{aligned}$$

et puisque $\lambda_1 \neq \lambda_2$, $\langle e_2|e_1\rangle$, les vecteurs propres associés à des valeurs propres différentes sont orthogonaux.

En général, à chaque valeur propre correspond un sous espace de vecteurs propres de dimension 1 et l'on y choisit un vecteur propre unitaire (unique au signe près) et l'on peut construire une famille orthonormée de vecteurs propres.

Parfois, à une valeur propre correspond un sous-espace de vecteurs propres de dimension deux (ou plus) où l'on peut trouver deux (ou plus) vecteurs propres orthogonaux et unitaires mais ce choix n'est alors pas unique; nous ne développerons que quand ce sera utile.

- **Observables.**

En mécanique quantique on appelle observable un opérateur hermitique qui admet un ensemble de vecteurs propres non seulement orthonormé (voir paragraphe 3.d p. 15) mais aussi complet (voir au même paragraphe).

On peut montrer que les opérateurs X et P_X introduits plus haut sont des observables qui ont une infinité continue de valeurs propres. Démontrer que les bases sont complètes serait aride et n'apporterait rien à la physique; nous l'admettrons donc ici.

Supposons que deux observables A et B commutent, c'est-à-dire que $[A, B] = 0$ ou $B \cdot A = A \cdot B$. Soit $|e\rangle$ un vecteur propre de A et λ la valeur propre associée; on a alors :

$$|A|B|e\rangle = |B|A|e\rangle = |B|\lambda e\rangle = \lambda |B|e\rangle$$

ce qui prouve que $|B|e\rangle$ est vecteur propre de A pour la valeur propre λ .

Si l'espace vectoriel des vecteurs propres de A pour λ est de dimension un, alors $|B|e\rangle$ est parallèle à $|e\rangle$ et l'on peut écrire $|B|e\rangle = \mu |e\rangle$ ce qui alors prouve que $|e\rangle$ est aussi vecteur propre de B mais avec, a priori, une autre valeur propre (notée ci μ).

Une démonstration de routine pour les mathématiciens montre alors que si deux observables commutent, elles ont la même base orthonormée de vecteurs propres mais pour des valeurs propres différentes; la démonstration est juste un peu plus délicate si un ou plusieurs sous-espaces propres sont de dimension deux ou plus.

4 Axiomatique de la mécanique quantique et ses conséquences directes.

Nos outils sont prêts et affûtés; il est temps d'énoncer l'axiomatique de la mécanique quantique qui, grâce à eux, peut être énoncée de façon élégante. On concède toutefois que son aspect très mathématique ne la rend pas très « parlante » mais on a vu plus haut comment elle a émergé de concepts antérieurs qui l'étaient.

On reprend tout à zéro. Je n'ai donc encore *rien*¹⁰ dit.

4.a Représentation d'un système.

L'état d'un système est défini par une fonction de la position dans l'espace, de carré sommable, à valeurs complexes et normée, noté sous la forme d'un ket, usuellement $|\Psi\rangle$ de norme unité. Cette fonction dépend aussi du temps.

Puisque l'ensemble des fonctions de carré sommable est un espace vectoriel, les états quantiques d'un système sont linéairement superposables, sous réserve de la condition de normalisation.

4.b Théorie quantique de la mesure d'une grandeur physique.

Toute grandeur physique mesurable est associée à une observable (voir paragraphe 3.f p. 21), notée A pour fixer les idées.

Si l'on réalise une mesure, on ne peut trouver comme résultat qu'une des valeurs propres λ_n de l'observable A . En particulier et cela est très fréquent, si le *spectre*, c'est-à-dire l'ensemble des valeurs propres de l'observable est non pas continu (indexé sur l'ensemble des réels) mais discret (indexé sur l'ensemble des entiers), le résultat de la mesure est quantifié (il ne peut prendre qu'un nombre discret de valeurs).

• Avant une mesure.

Avant une mesure, on ne sait rien de $|\Psi\rangle$ mais on peut toujours la décomposer, par la pensée, sur la base orthonormée complète des valeurs propres, notées ici $|\Psi_n\rangle$, sous la

10. Je m'autorise toutefois à ne pas reprendre un calcul qui serait en tout point identique à ce qui précède.

forme :

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\Psi_n\rangle$$

avec $\sum_n |c_n|^2 = 1$ car $|\Psi\rangle$ et les $|\Psi_n\rangle$ sont de norme unité. On postule que la probabilité de la mesure ait pour résultat un λ_n particulier est $|c_n|^2$. On y revient un tout petit peu plus loin.

Remarquons au passage qu'en reportant $|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\Psi_n\rangle$ dans l'expression $\langle\Psi|A|\Psi\rangle$ avec des $|\Psi_n\rangle$ forment une base orthonomée, on a :

$$\langle\Psi|A|\Psi\rangle = \sum_n c_n^* c_n \langle\Psi_n|A|\Psi_n\rangle = \sum_n c_n^* c_n \lambda_n \langle\Psi_n|\Psi_n\rangle = \sum_n c_n^* c_n \lambda_n$$

soit le barycentre des valeurs λ_n possibles de la mesure par leurs probabilités $c_n^* c_n$; il s'agit donc de la valeur probable de la mesure. On peut aussi la considérer comme valeur moyenne d'un grand nombre de mesures suivant la même protocole. On appellera donc valeur moyenne ou probable de la mesure relative à l'observable A d'un système décrit par le ket Ψ , la quantité $\langle\Psi|A|\Psi\rangle$.

• Après une mesure.

Après une mesure, l'état du système n'est plus décrit par le $|\Psi\rangle$ ci-dessus mais par le ket propre $|\Psi_n\rangle$ correspondant à la valeur propre λ_n résultat de la mesure. On dit qu'il y a eu *réduction du paquet d'onde*. Il s'agit ici de l'*idée fondamentale* de la mécanique quantique : pour effectuer une mesure sur un système, il doit y avoir interaction entre celui-ci et l'instrument de mesure et le système n'est plus dans le même état après la mesure qu'avant.

Dans le cas particulier où le résultat λ_n de la mesure corresponde non pas à un ket propre mais un sous espace propre (disons pour fixer les idées de dimension 2 mais on généralise aisément) de base orthonormée notée ici $|\Psi_{n1}\rangle$ et $|\Psi_{n2}\rangle$, alors, après la mesure, l'état est décrit par un ket inconnu mais normé de ce sous-espace vectoriel et on peut le noter :

$$|\Psi\rangle = c_1 |\Psi_{n1}\rangle + c_2 |\Psi_{n2}\rangle$$

avec $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$. Avant la mesure la probabilité que le résultat soit la valeur propre dont on parle est la somme des carrés des normes des coefficients des deux (ou plus) vecteurs propres associés à cette valeur propre dans la décomposition de $|\Psi\rangle$.

Revenons à la notion de probabilité de la valeur d'une mesure évoquée il y a quelques secondes. Supposons pour simplifier que dans un contexte particulier, l'espace des kets possibles est de dimensions deux. Supposons que nous ayons réalisé une mesure relative à une observable A de kets et valeurs propres $|u_1\rangle$ associé à a_1 et $|u_2\rangle$ associé à a_2 et que le résultat de la mesure ait été a_1 ; le système est donc dans l'état décrit par $|u_1\rangle$, c'est un *état préparé* car nous avons forcé le système à être dans cet état par la mesure initiale

(sous réserve qu'un dispositif élimine, en l'envoyant ailleurs, le système si la mesure ne donne pas le résultat souhaité). Supposons maintenant que nous nous *préparions* à réaliser une mesure relative à une observable B de kets et valeurs propres $|v_1\rangle$ associé à b_1 et $|v_2\rangle$ associé à b_2 ; les kets propres de A et B sont connus, donc aussi la décomposition de $|u_1\rangle$ dans la base formée de $|v_1\rangle$ et $|v_2\rangle$ que nous notons :

$$|u_1\rangle = c_1 |v_1\rangle + c_2 |v_2\rangle$$

Nous savons alors, grâce à l'axiome exposé ci-dessus, que les probabilités que la seconde mesure donne respectivement b_1 ou b_2 sont $|c_1|^2$ et $|c_2|^2$.

Un exemple à l'intuition (relire le chapitre D-X sur l'optique des milieux anisotropes) : après la traversé d'un polariseur d'axe Oy , un photon est dans l'état $|u_1\rangle$ (polarisé selon Oy) et non dans l'état $|u_2\rangle$ (polarisé selon Oz); avant la traversée d'un analyseur d'axes Oy' et Oz' tournés de θ par rapport à Oy et Oz , il est dans l'état :

$$|u_1\rangle = \cos \theta |v_1\rangle + \sin \theta |v_2\rangle$$

Après le passage par l'analyseur qui mesure son état de polarisation vis-à-vis de $Oy'z'$ ($|u_1\rangle$, il passe et $|u_2\rangle$, il ne passe pas), la probabilité qu'il passe est $\cos^2 \theta$. Si un grand nombre de photons subit le même traitement, statistiquement le rapport du nombre de photons qui sortent à celui de ceux qui entrants est $\cos^2 \theta$ et il en est de même pour la puissance transportée, proportionnelle au nombre de photons d'énergie $h\nu$ (en monochromatique). On retrouve ainsi la loi de MALUS expliquée de façon quantique.

4.c Evolution dans le temps.

Connaissant l'état décrit par Ψ à un instant initial, on peut connaître l'état à un instant ultérieur grâce à l'équation de SCHRÖDINGER :

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = H |\Psi\rangle$$

où H est une observable particulière décrivant le système et ses interactions; on l'appelle le hamiltonien du système et il correspond à la mesure de l'énergie du système.

Démontrons, pas directement (possible mais on s'emmêle facilement les pinceaux) mais par une considération quantique, qu'on a alors :

$$-i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi | = \langle \Psi | H^\dagger = \langle \Psi | H$$

En effet cette loi d'évolution conserve la norme unité de Ψ ce qui assure la cohérence du système :

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \Psi | \frac{d\Psi}{dt} \rangle + \langle \frac{d\Psi}{dt} | \Psi \rangle = \frac{1}{i \hbar} \left[\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \langle \Psi | H^\dagger | \Psi \rangle \right] = \frac{1}{i \hbar} [\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \langle \Psi | H | \Psi \rangle] = 0$$

Par ailleurs calculons de même la dérivée temporelle de la valeur moyenne ou probable d'une observable (cf supra) :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \Psi | A | \Psi \rangle &= \langle \Psi | A | \frac{d\Psi}{dt} \rangle + \langle \frac{d\Psi}{dt} | A | \Psi \rangle = \frac{1}{i\hbar} [\langle \Psi | A | H | \Psi \rangle - \langle \Psi | H^* | A | \Psi \rangle] = \dots \\ &\dots = \frac{1}{i\hbar} [\langle \Psi | A | H | \Psi \rangle - \langle \Psi | H | A | \Psi \rangle] = \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | [A, H] | \Psi \rangle \end{aligned}$$

relation connue sous le nom de théorème de EHRENFEST, que l'on réécrit de façon elliptique :

$$\frac{d}{dt} A = \frac{1}{i\hbar} [A, H]$$

4.d Les observables X , Y et Z . Probabilité de présence.

L'observable X correspond à la multiplication par l'abscisse x .

Rappelons que pour un réel ξ donné, à une dimension la fonction de DIRAC tradatée $\delta_\xi(x) = \delta(x - \xi)$ (voir chapitre A-X sur les théories de FOURIER et les distributions) est définie, en adaptant au vocabulaire quantique, par :

$$\langle f | \delta_\xi \rangle = \int_{\mathbb{R}} f^*(x) \delta(x - \xi) dx = f^*(\xi)$$

De même avec x réel donc $x^* = x$:

$$\langle f | X | \delta_\xi \rangle = \langle f | x \delta_\xi \rangle = \int_{\mathbb{R}} f^*(x) x \delta(x - \xi) dx = \xi f^*(\xi) = \xi \langle f | \delta_\xi \rangle = \langle f | \xi \delta_\xi \rangle$$

Ceci est vrai pour tout f donc on peut affirmer que $|X| \delta_\xi \rangle = \xi | \delta_\xi \rangle$, ce qui prouve que tout réel ξ est valeur propre associé à la fonction δ_ξ qui est nulle partout sauf en $x = \xi$. Ce ket propre est localisé à une abscisse égale à la valeur propre ce qui milite pour une observable dont le sens physique est l'abscisse du système.

Nous admettons ici que ces vecteurs propres forment une base orthonormée complète, ce qui relève de mathématiques de haut vol.

Il en va de même pour les observables Y et Z , correspondant à la multiplication par l'ordonnée y et la cote z .

Pour un ket $|\Psi\rangle$ se décomposant (cf supra) en :

$$|\Psi\rangle = \int_{\xi=-\infty}^{\xi=\infty} c(\xi) | \delta_\xi \rangle d\xi$$

la densité de probabilité que $x = \xi$ à $d\alpha$ près (on adapte au spectre continu la définition ci-dessus formulée avec un spectre discret) est $|c(\xi)|^2$; or on sait (cf supra) que $c(\xi)$ se calcule ainsi $c(\xi) = \langle \delta_\xi | \Psi \rangle$; enfin, l'on vient de voir (à la conjugaison près), que l'on a $\langle \delta_\xi | \Psi \rangle = \Psi(\xi)$. La densité de probabilité de présence en $x = \xi$ est donc, comme nous l'avions introduit dans la partie 2 p. 5, $|\Psi|^2$.

4.e Les observables P_X , P_Y et P_Z .

L'observable P_X (ou P_Y et P_Z) correspond à la dérivée partielle par rapport à l'abscisse x (ou y et z) suivie (ou précédée, peu importe) de la multiplication par $-i\hbar$.

Appliqué au ket $\Psi = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = \exp i(k_x x + k_y y + k_z z)$ où \vec{k} est un vecteur quelconque de \mathbb{R}^3 , on obtient :

$$|P_X|\Psi\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} [\exp i(k_x x + k_y y + k_z z)] = -\hbar k_x [\exp i(k_x x + k_y y + k_z z)] = \hbar k_x |\Psi\rangle$$

ce qui prouve que les kets de cette forme sont des vecteurs propres associés à la valeur propre $\hbar k_x$. Or on reconnaît dans l'expression du vecteur propre une onde sinusoïdale plane, support d'un paquet d'onde assimilable à un photon et dans celle de la valeur propre la composante selon Ox de l'impulsion $\vec{p} = \hbar k$ de ce photon, ce qui milite pour une observable dont le sens physique est la composante sur Ox de l'impulsion du système.

Nous admettons ici encore que ces vecteurs propres forment une base orthonormée complète, ce qui relève là aussi de mathématiques de haut vol.

Remarque 1 : On a démontré aux paragraphes 2.g p. 11 et 3.e p. 18 que le commutateur de X et P_X est $[X, P_X] = i\hbar$ et il n'apporterait rien de le redémontrer. De même, on a $[Y, P_Y] = i\hbar$ et $[Z, P_Z] = i\hbar$.

Remarque 2 : On a aussi montré en détail dans paragraphe 2.h p. 12 et il est tout aussi inutile de reprendre la démonstration que l'on trouve les équations de HAMILTON :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} X = \frac{1}{i\hbar} [X, H] = \frac{\partial H}{\partial P} \\ \frac{d}{dt} P = -\frac{1}{i\hbar} [P, H] = -\frac{\partial H}{\partial X} \end{cases}$$

4.f Expression des autres observables.

On peut former les observables à partir des observables de base que sont X , Y et Z , d'une part, ou bien $P_X = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, $P_Y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$ et $P_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$ d'autre part.

On postule, de façon naturelle, que la relation entre une grandeur mesurable classique a et les grandeurs élémentaires x , y , z , p_x , p_y et p_z est la même que pour l'observable A qui décrit la mesure de a et les observables élémentaires X , Y , Z , P_X , P_Y et P_Z .

Par exemple, le hamiltonien d'une particule de masse m dans un mouvement unidirectionnel avec une force de rappel en $-kx$ donc une énergie potentielle $V(x) = \frac{1}{2} k x^2$ a pour hamiltonien classique (voir chapitre B-XVI sur la mécanique lagrangienne et hamiltonienne) l'énergie mécanique exprimée comme fonction de x et de l'impulsion p_x (et non la vitesse v_x) donc $H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2$ (et non $\frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} k x^2$). Dans ce cas le hamiltonien

quantique qui intervient dans l'équation de SCHRÖDINGER est :

$$H = \frac{P_X^2}{2m} + \frac{1}{2} k X^2$$

où l'on considère P_X^2 et X^2 comme l'application successive de deux fois P_X et X , donc la multiplication par x^2 pour la seconde et pour la première $(-i\hbar)^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$, d'où, toujours pour cet exemple

$$|H|\Psi\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} |\Psi\rangle + \frac{1}{2} k x^2 |\Psi\rangle$$

Attention toutefois : une grandeur classique comme $x p_x$ est égale à $p_x x$; quel opérateur lui correspond en mécanique quantique ? $X \cdot P_X$ ou $P_X \cdot X$ (rappelons que la composition de deux opérateurs n'est pas commutative) ? Eh bien ni l'un ni l'autre car aucun de ces deux produits n'est hermitique. En effet la propriété suivante des matrices en dimension finie $(A \cdot B)^\dagger = B^\dagger \cdot A^\dagger$ se généralise et l'on bute sur la non-commutativité. La seule solution est donc d'associer à $x p_x$ l'expression symétrisée $\frac{1}{2} (X \cdot P_X + P_X \cdot X)$.

4.g États stationnaires ou non.

Nous nous plaçons ici dans le cas où le hamiltonien H est indépendant du temps (pour plus de détails sur la signification physique de cette situation, voir le chapitre B-XVI sur la mécanique lagrangienne et hamiltonienne) et avec un spectre de valeurs propres discret (avec un spectre continu, c'est la même chose fondamentalement mais avec un formalisme intégral plus lourd à gérer). Notons $|\Psi_n\rangle$ les kets propres du hamiltonien, indépendants du temps comme le hamiltonien H et E_n les valeurs propres associées, car on rappelle que le hamiltonien est associé à la mesure de l'énergie E . Supposons enfin qu'à un instant initial pris comme origine des temps la fonction d'onde $|\Psi\rangle$ se décompose sur la base orthonormée discrète des $|\Psi_n\rangle$ sous la forme :

$$|\Psi\rangle = \sum_n \psi_n(0) |\Psi_n\rangle$$

et on note à tout instant :

$$|\Psi\rangle = \sum_n \psi_n(t) |\Psi_n\rangle$$

Reportons dans l'équation d'évolution et tenons compte de la linéarité des opérateurs de de la définition des vecteurs propres, on a donc successivement :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left(\sum_n \psi_n(t) |\Psi_n\rangle \right) = H \left(\sum_n \psi_n(t) |\Psi_n\rangle \right)$$

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

$$\sum_n i \hbar \frac{d\psi_n}{dt} |\Psi_n\rangle = \sum_n \psi_n(t) E_n |\Psi_n\rangle$$

Par unicité de la décomposition sur une base on en déduit que, pour tout n , on a :

$$\hbar \frac{d\psi_n}{dt} |\Psi_n\rangle = \psi_n E_n |\Psi_n\rangle$$

qui s'intègre en :

$$\psi_n(t) = \psi_n(0) \exp\left(-\frac{i E_n t}{\hbar}\right)$$

et il en résulte, qu'à l'instant t , l'on a :

$$|\Psi\rangle = \sum_n \psi_n(0) \exp\left(-\frac{i E_n t}{\hbar}\right) |\Psi_n\rangle$$

En particulier, si à $t = 0$, la fonction d'onde est un vecteur propre (disons celui d'indice 1 pour fixer les idées), on a $|\Psi\rangle = \psi_1(0) \exp\left(-\frac{i E_1 t}{\hbar}\right) |\Psi_1\rangle$ qui reste le même vecteur propre, à un facteur de phase près. Un état vecteur propre du hamiltonien le reste ; on dit qu'il s'agit d'un état stationnaire.

Revenons au cas général et soit A une observable quelconque de valeur probable ou moyenne $\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle$, avec $|\Psi\rangle = \sum_n \psi_n(t) |\Psi_n\rangle$ et $\langle \Psi | = \sum_m \psi_m^*(t) \langle \Psi_m |$ (attention à changer le nom de l'indice pour ne pas oublier les doubles produits du carré) et en notant $a_{mn} = \langle \Psi_m | A | \Psi_n \rangle$, on a :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_m \sum_n \psi_m^*(t) \psi_n(t) \langle \Psi_m | A | \Psi_n \rangle = \sum_m \sum_n a_{mn} \psi_m^*(t) \psi_n(t) = \dots \\ &\dots = \sum_m \sum_n a_{mn} \psi_m^*(0) \psi_n(0) \exp\left[\frac{i(E_m - E_n)t}{\hbar}\right] \end{aligned}$$

qui fait apparaître des termes oscillatoires aux pulsations $\frac{E_m - E_n}{\hbar}$ (on fait bien sûr le lien avec la désexcitation d'un atome et la pulsation du photon émis).

Dans le cas particulier d'un opérateur qui commute avec H , on sait que les vecteurs propre de A sont les mêmes que ceux de H mais avec des valeurs propres différentes (notons les λ_n), on a donc puisque la base des $|\Psi_n\rangle$ est orthonormée :

$$a_{mn} = \langle \Psi_m | A | \Psi_n \rangle = \lambda_n \langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = \lambda_n \delta_{mn}$$

résultat nul si $m \neq n$ et égal à λ_n si $m = n$. Dans ce cas, la valeur probable ou moyenne se réduit à :

$$\langle A \rangle = \sum_n \lambda_n \psi_n^*(0) \psi_n(0) \exp\left[\frac{i(E_n - E_n)t}{\hbar}\right] = \sum_n \lambda_n \psi_n^*(0) \psi_n(0)$$

Elle est donc constante, d'où l'important résultant qui suit :

La valeur probable ou moyenne d'un opérateur qui commute avec un hamiltonien ne dépendant pas du temps est une constante du mouvement.

La recherche des valeurs propres et vecteurs propres du hamiltonien est donc une étape essentielle de tout problème de mécanique quantique. Elle passe par la résolution de l'équation différentielle :

$$|H|\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$$

en discutant, selon les valeurs de H , de l'existence de solutions de carré sommable, pour déceler une éventuelle quantification. Cette équation est traditionnellement appelée *équation de SCHRÖDINGER stationnaire*.

5 Premiers exemples.

5.a La particule libre.

Une particule libre (c'est-à-dire sans interaction) de masse m a une énergie qui se résume à son énergie potentielle ; son hamiltonien classique (énergie exprimée en fonction de $\vec{p} = m \vec{v}$) est alors $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$ et son hamiltonien quantique :

$$H = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m} = \frac{(-i\hbar)^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

en introduisant le laplacien. L'équation de SCHRÖDINGER, en notations classiques s'écrit alors :

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

L'allure de cette équation aux dérivées partielles est classique ; elle ressemble à une équation de diffusion, n'était le coefficient complexe. On résout donc de façon classique en recherchant des solutions en :

$$\Psi = A \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) = A \exp i(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)$$

On reporte dans l'équation et l'on simplifie par A et $\exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$ pour aboutir successivement à :

$$i\hbar(-i\omega) = -\frac{\hbar^2}{2m} [(ik_x)^2 + (ik_y)^2 + (ik_z)^2]$$

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} [k_x^2 + k_y^2 + k_z^2] = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 = \frac{(\hbar \vec{k})^2}{2m}$$

En généralisant le lien entre énergie et pulsation ($E = \hbar\omega$) et celui entre impulsion et vecteur d'onde ($\vec{p} = \hbar \vec{k}$) établi pour un photon (relativiste), on a ici pour une particule

libre (non relativiste) la relation $E = \frac{p^2}{2m}$ pour la fonction d'onde associée. On est heureux, tout est cohérent.

Remarque : avec (en module pour $k = |\vec{k}|$) $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$, le phénomène est dispersif (voir le chapitre D-IV sur la dispersion et l'absorption) et la vitesse de phase (celle de la porteuse d'un paquet d'onde) est :

$$v_\varphi = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k}{2m} = \frac{p}{2m}$$

et la vitesse de groupe (celle de la modulation qui suit l'endroit où le paquet d'onde est non négligeable) est

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m}$$

C'est donc bien la vitesse de groupe et non celle de phase qui vérifie la relation classique entre impulsion et vitesse soit $p = m v_g$; on s'y attendait : il est naturel de considérer que la particule est là où Ψ est non négligeable, au cœur du paquet d'onde.

5.b La particule dans un potentiel stationnaire.

Soit une particule de masse m dans un champ de force associé à un potentiel (une énergie potentielle à proprement parler) indépendant du temps noté $V(\vec{r}) = V(x, y, z)$; son hamiltonien classique est $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$ et son hamiltonien quantique :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r})$$

en introduisant le laplacien. L'équation de SCHRÖDINGER, en notations classiques s'écrit alors :

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V(\vec{r}) \Psi$$

L'approche non formalisée de cette équation consiste à lui chercher des solutions factorisées de la forme $\Psi(t, \vec{r}) = f(t) g(\vec{r})$ que l'on reporte dans l'équation pour aboutir successivement à :

$$i \hbar f'(t) g(\vec{r}) = f(t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta g(\vec{r}) + V(\vec{r}) g(\vec{r}) \right]$$

$$i \hbar \frac{f'(t)}{f(t)} = \frac{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta g(\vec{r}) + V(\vec{r}) g(\vec{r}) \right]}{g(\vec{r})}$$

Sous cette dernière forme, le premier membre est une fonction du temps uniquement et le second de l'espace uniquement ; ce sont donc ¹¹ deux fonctions constantes et égales dont on notera E la valeur.

11. Classiquement si $\forall t \quad \forall \vec{r} \quad F(t) = G(\vec{r})$ on en déduit, en prenant $t = 0$, que $\forall \vec{r} \quad G(\vec{r}) = F(0)$ donc $G(\vec{r})$ est une constante (égale à $F(0)$ donc) et l'on en tire aisément que $\forall t \quad F(t) = F(0)$.

On a donc $i \hbar f'(t) = E f(t)$ d'où :

$$f(t) = f(0) \exp\left(-\frac{i E t}{\hbar}\right)$$

et aussi :

$$H(g) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta g(\vec{r}) + V(\vec{r}) g(\vec{r}) = E g(\vec{r})$$

$g(\vec{r})$ et E sont donc respectivement un vecteur propre de l'opérateur hamiltonien et la valeur propre associée. On termine en disant que toute combinaison linéaire de solutions de ce type est aussi solution.

On retrouve exactement les mêmes résultats que ceux prédits par l'axiomatique présentée ci-dessus. Il était en effet important que je montrasse que celle-ci n'est nullement une nécessité mais une mise en forme élégante qui n'apporte rien de fondamentalement nouveau au niveau des calculs. Ce n'est que dans la théorie quantique de la mesure que se trouve l'apport essentiel – et déroutant – de la mécanique quantique.

5.c La particule dans un potentiel stationnaire et uniforme par morceaux.

Dans une zone de l'espace où $V(\vec{r})$ est une constante notée V_n , on doit résoudre :

$$H(g) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta g(\vec{r}) + V_n g(\vec{r}) = E g(\vec{r})$$

soit :

$$\Delta g = -\frac{2m(E - V_n)}{\hbar^2} g$$

Dans le cas où E , énergie totale, est supérieure à V_n , énergie potentielle, en mécanique classique, on trouve que l'énergie cinétique est une constante positive et que le mouvement se fait à vitesse constante ; en mécanique quantique, g est sinusoidal, Ψ est une onde plane progressive et une combinaison linéaire de telle onde forme un paquet d'ondes, version quantique de la particule. Que dire de plus¹² ?

Dans le cas où E , énergie totale, est inférieure à V_n , énergie potentielle, en mécanique classique, on trouve que l'énergie cinétique est négative, ce qui est absurde, et que le mouvement est impossible ; en mécanique quantique, g est une d'allure exponentielle décroissante dans le sens de propagation. Ça c'est nouveau : là où la mécanique classique interdit le mouvement, la mécanique quantique permet quelque chose. Approfondissons, supposons qu'une particule d'énergie E venant de $-\infty$ dans un milieu où $V = 0$ rencontre une mince couche entre $x = 0$ et $x = e$ où $V = V_1 > E$ puis trouve à nouveau un milieu de potentiel $V = 0$. Le raccordement par continuité en $x = 0$ va donner un comportement exponentiel

12. C'est moins agressif que : « Circulez ; il n'y a rien à voir ».

décroissant entre $x = 0$ et $x = e$ et si e n'est pas trop grand, il y restera quelque chose de non négligeable qui donnera par continuité un comportement sinusoïdal (pour Ψ) pour $x > e$. La particule a donc une probabilité non nulle de traverser la zone interdite¹³; cet effet quantique se nomme *effet tunnel* qui explique en particulier le fonctionnement du transistor. Cela dit, on retrouve une situation de réflexion totale frustrée (voir en optique géométrique, chapitre D-V pour l'aspect expérimental et au chapitre C-XIII sur les ondes électromagnétiques pour la théorie) et il serait aisé d'établir une similitude entre les équations ci-dessus et les équations de propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu d'indice constant par morceaux. Notre lecteur en est tout à fait capable sans aide.

13. Ce qui explique aussi comment les fantômes traversent les portes sans les ouvrir.