

## Chapitre 2

### LES OBSERVABLES

#### 2.1 Préalables

Rappelons, en préalable les principales définitions concernant les opérateurs linéaires.

Commençons par un exemple : le laplacien  $\Delta := \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ .

Le laplacien est un "**opérateur**" qui agit sur les fonctions, c'est-à-dire qu'il transforme une fonction des variables  $x, y, z$  en une autre fonction de ces mêmes variables.

Par exemple  $\Delta [x^2y^3 + 7xy^2] = 2y^3 + 6yx^2 + 14x$  : le laplacien a transformé la fonction  $x^2y^3 + 7xy^2$  en la fonction  $2y^3 + 6yx^2 + 14x$

Le laplacien est un "**opérateur linéaire**", i.e.  $\Delta [f_1 + af_2] = \Delta [f_1] + a\Delta [f_2]$  où  $f_1$  et  $f_2$  sont deux fonctions et  $a$  un nombre complexe constant, arbitraire. On vérifie cette propriété sur l'exemple choisi avec  $f_1 = x^2y^3$ ,  $f_2 = xy^2$  et  $a = 7$ .

De façon générale nous considérons l'espace des états,  $\mathcal{E}$ , et les opérateurs linéaires agissant sur cet espace. Nous utilisons la notation vectorielle où  $|\psi\rangle$  représente la fonction d'onde  $\psi(\vec{r})$ .

Soit  $A$  un **opérateur linéaire** agissant sur  $\mathcal{E}$ . Par définition,  $A$  satisfait les relations

$$|\psi\rangle \in \mathcal{E} \Rightarrow A|\psi\rangle \in \mathcal{E} \quad \text{avec} \quad A(|\psi_1\rangle + a|\psi_2\rangle) = A|\psi_1\rangle + aA|\psi_2\rangle$$

quel que soit le nombre complexe,  $a$ .

Lorsqu'il existe, l'**opérateur inverse** de  $A$  est noté  $A^{-1}$ . Ces opérateurs satisfont la relation  $AA^{-1} = 1 = A^{-1}A$ .

L'opérateur  $A$  étant donné, on appelle "**vecteur propre**" tout vecteur  $|\psi\rangle$  satisfaisant la relation

$$A|\psi\rangle = a|\psi\rangle$$

où  $a$  est un nombre complexe appelé "**valeur propre**".

#### Exemples

**1-** Considérons l'opérateur  $\hat{p}_x := -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  et la fonction  $\psi = f(y, z) e^{ikx}$ . On vérifie la relation  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi = \hbar k \psi$ . Sous forme vectorielle, cette relation s'écrit  $\hat{p}_x |\psi\rangle = \hbar k |\psi\rangle$  où  $|\psi\rangle$  représente l'état physique décrit par la fonction d'onde  $\psi = f(y, z) e^{ikx}$ . Le vecteur  $|\psi\rangle$  est un vecteur propre de l'opérateur  $\hat{p}_x$ , associé à la valeur propre  $\hbar k$ . On dit aussi que  $f(y, z) e^{ikx}$  est une "fonction propre" de l'opérateur  $\hat{p}_x := -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ .

**2-** Remarquons la validité, pour toute fonction d'onde  $\psi$ , des relations  $\int_{-\infty}^{+\infty} x \delta(x-a) \psi(x, y, z) dx = a \psi(a, y, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} a \delta(x-a) \psi(x, y, z) dx$ . On en déduit  $x \delta(x-a) = a \delta(x-a)$ .

Nous définissons l'opérateur  $\hat{x}$  au moyen de la relation  $\hat{x}\psi_{(\vec{r})} := x\psi_{(\vec{r})}$ . L'égalité précédente s'écrit encore sous la forme  $\hat{x}\delta(x-a) = a\delta(x-a)$ . La fonction  $\delta(x-a)$  apparaît comme une fonction propre de l'opérateur  $\hat{x}$  pour la valeur propre  $a$ . Sous forme vectorielle on représente par  $|\delta_a\rangle$  l'état décrit par la "fonction d'onde"  $\delta(x-a)$ . L'égalité précédente s'écrit sous la forme  $\hat{x}|\delta_a\rangle = a|\delta_a\rangle$ . L'état  $|\delta_a\rangle$  est un état propre de l'opérateur  $\hat{x}$ , associé à la valeur propre  $a$ .

L'espace des états est un espace de Hilbert, munis d'un produit scalaire  $\langle\varphi|\psi\rangle$ . Dans ces conditions on définit l'**opérateur adjoint** de  $A$ , que l'on note  $A^\dagger$  :

$$\langle\varphi|A|\psi\rangle = \langle A^\dagger\varphi|\psi\rangle$$

On peut démontrer les relations

$$(A^\dagger)^\dagger = A, \quad (A + \lambda B)^\dagger = A^\dagger + \bar{\lambda}B^\dagger \quad \text{et} \quad (AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$$

où  $A$  et  $B$  sont des opérateurs tandis que  $\lambda$  est un nombre complexe arbitraire.

Un opérateur  $U$  satisfaisant les relations  $UU^\dagger = U^\dagger U = 1$  est dit "*unitaire*".

### Exemple

Considérons l'opérateur  $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ , introduit précédemment.

Il vient  $\langle\varphi|\hat{p}_x|\psi\rangle = \iiint \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\varphi}_{(\vec{r})} \left( -i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x} \right)_{(\vec{r})} dx \right) dydz$ . En intégrant par partie, on trouve

$$\left( \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\varphi}_{(\vec{r})} \left( -i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x} \right)_{(\vec{r})} dx \right) = \left[ -i\hbar\bar{\varphi}_{(\vec{r})}\psi \right]_{x=-\infty}^{x=+\infty} + i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{\partial}{\partial x} \bar{\varphi}_{(\vec{r})} \right) \psi dx$$

La fonction  $\psi$  étant de carré sommable elle décroît lorsque  $x \rightarrow \pm\infty$  de telle sorte que  $[-i\hbar\bar{\varphi}\psi]_{x=-\infty}^{x=+\infty} = 0$ . On obtient donc

$$\langle\varphi|\hat{p}_x|\psi\rangle = \iiint \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\left( -i\hbar\frac{\partial\varphi}{\partial x} \right)} \psi dx \right) dydz := \langle \hat{p}_x^\dagger \varphi | \psi \rangle$$

avec  $\hat{p}_x^\dagger = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ . Dans le cas considéré il vient  $\hat{p}_x^\dagger = \hat{p}_x$ . **Un tel opérateur, pour lequel  $A = A^\dagger$ , est dit "hermitique" ou "auto-adjoint".**

On démontre les propriétés suivantes :

- Les opérateurs,  $\Delta$  et  $\hat{x}$  définis ci-dessus sont des opérateurs hermitiques. Ces propriétés peuvent être vérifiées directement en suivant la même méthode que pour  $\hat{p}_x$  ci-dessus.

- Les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles. En effet, soit un opérateur hermitique  $A = A^\dagger$ . Formons  $\langle u|A|u\rangle$  où  $|u\rangle$  est un vecteur propre de  $A$  pour la valeur propre  $a$ ; Il vient  $\langle u|A|u\rangle := \langle A^\dagger u|u\rangle$  (c'est la définition de  $A^\dagger$ ). Or  $A = A^\dagger$ , d'où  $\langle u|A|u\rangle = \langle Au|u\rangle$ . Cependant  $A|u\rangle = a|u\rangle$ . On en déduit  $\langle u|a|u\rangle = \langle a|u|u\rangle$ . Les propriétés du produit scalaire fournissent les relations  $a\langle u|u\rangle = \langle u|a|u\rangle$  et  $\bar{a}\langle u|u\rangle = \langle a|u|u\rangle$ . On en déduit donc  $a = \bar{a}$ .

## 2.2 Opérateurs observables

### 2.2.1 Définitions et propriétés mathématiques

On appelle "**opérateur observable**" un opérateur  $\mathcal{O}$ , hermitique tel que l'espace des états admette pour base un ensemble de vecteurs propres de  $\mathcal{O}$ . Cependant, pour montrer que  $\mathcal{O}$  est un opérateur observable il n'est généralement pas nécessaire de trouver explicitement une telle base. Il suffit de montrer que toute fonction d'onde se décompose en une somme de fonctions propres de  $\mathcal{O}$ .

Nous avons démontré ci-dessus que  $\hat{p}_x$  est un opérateur hermitique qui admet pour fonctions propres les fonctions  $f(y, z) e^{ip_x/\hbar}$ . D'autre part nous avons vu au chapitre précédent que l'espace des états admet pour base les états  $|u_p\rangle$  de fonction d'onde  $u_{\vec{p}}(\vec{r}) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{3/2} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$  avec  $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$ . De telles fonctions sont de la forme  $f(y, z) e^{ip_x/\hbar}$ ; ce sont donc des fonctions propres de  $\hat{p}_x$ . Par conséquent **l'opérateur  $\hat{p}_x$  est un opérateur observable**.

De même on démontre que **les opérateurs  $\hat{p}_y := -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$  et  $\hat{p}_z := -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$  sont des opérateurs observables. L'opérateur  $\hat{x}$  et les opérateurs  $\hat{y}$  et  $\hat{z}$  sont également des opérateurs observables.**

On appelle "**spectre de l'observable**"  $\mathcal{O}$ , l'ensemble des valeurs propres de  $\mathcal{O}$ . C'est l'ensemble des valeurs propres associées à la base de  $\mathcal{E}$ , formée de vecteurs propres de l'observable  $\mathcal{O}$ . L'opérateur  $\mathcal{O}$  étant hermitique son spectre est constitué de **valeurs propres réelles**.

Le spectre de  $\mathcal{O}$  peut être discret; les valeurs propres peuvent alors être repérées au moyen de l'indice entier  $n$ . Le spectre est de la forme  $\{a_1, a_2, \dots, a_n, \dots\}$ .

Le spectre de  $\mathcal{O}$  peut aussi être continu; les valeurs propres  $a(\lambda)$ , sont alors repérées au moyen d'un indice continu  $\lambda$ .

#### Exemple

Considérons l'opérateur  $\frac{\vec{p}^2}{2m} := \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$ . Un tel opérateur, agissant sur les fonctions d'onde des particules de masse  $m$ , est appelé "opérateur d'énergie cinétique".

On vérifie que les fonctions  $u_{\vec{p}}(\vec{r}) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{3/2} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$  sont des fonctions propres de  $\hat{E}_{cin} := \frac{\vec{p}^2}{2m}$  pour les valeurs propres  $\frac{\vec{p}^2}{2m}$  dépendant de l'indice continu, positif, arbitraire  $\vec{p}^2$ . Ainsi,  $\hat{E}_{cin}$  étant considéré comme un opérateur agissant dans  $\mathcal{E}$ , son spectre est continu.

Considérons le puits infini à une dimension. A une dimension, l'opérateur énergie cinétique  $\hat{E}_{cin}$  devient  $\hat{E}_{cin} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$ . Les vecteurs de base de l'espace des états accessibles  $\mathcal{E}_p$  sont les vecteurs  $|u_n\rangle$  de fonction d'onde  $u_n(x)$  données par la relation 1.7 où  $n \in \mathbb{N}$ . On vérifie que ces fonctions satisfont les relations  $\hat{E}_{cin} u_n(x) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 u_n(x)$ . Le spectre de l'opérateur  $\hat{E}_{cin}$ , considéré comme agissant dans l'espace des états  $\mathcal{E}_p$ , est constitué des valeurs propres  $\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2$  dépendant de l'entier  $n$ : c'est un spectre discret.

Il peut arriver que le spectre soit mixte, formé par la réunion d'un ensemble de

valeurs discrètes et d'un ensemble de valeurs continues. Nous en verrons un exemple lors de l'étude du puits fini de potentiel.

Considérons une observable,  $\mathcal{O}$ , et l'une de ses valeurs propres  $\lambda$ . Soit  $\mathcal{E}_\lambda$  l'ensemble des vecteurs propres de  $\mathcal{O}$  pour la valeur propre  $\lambda$ . On démontre que  $\mathcal{E}_\lambda$  forme un espace vectoriel, sous-espace de l'espace des états. C'est le "**sous-espace propre**" associé à la valeur propre  $\lambda$ .

La dimension de  $\mathcal{E}_\lambda$  est "**l'ordre de dégénérescence**" de la valeur propre  $\lambda$ . Si le sous-espace est de dimension 1, on dit que la valeur propre n'est pas dégénérée.

On démontre que **deux sous espaces propres associés à des valeurs propres différentes sont orthogonaux**. En effet, soient  $|\psi_a\rangle$  et  $|\psi_b\rangle$  les vecteurs propres de l'observable  $\mathcal{O}$ , associés aux valeurs propres  $a$  et  $b$ . Il vient  $\mathcal{O}|\psi_a\rangle = a|\psi_a\rangle$  et  $\mathcal{O}|\psi_b\rangle = b|\psi_b\rangle$ . Nous formons  $\langle\psi_b|a\psi_a\rangle = \langle\psi_b|\mathcal{O}\psi_a\rangle$ ; nous utilisons la définition de l'adjoint de  $\mathcal{O}$  :  $\langle\psi_b|\mathcal{O}\psi_a\rangle = \langle\mathcal{O}^\dagger\psi_b|\psi_a\rangle$ . Or  $\mathcal{O} = \mathcal{O}^\dagger$ ; par conséquent  $|\mathcal{O}^\dagger\psi_b\rangle = |\mathcal{O}\psi_b\rangle = b|\psi_b\rangle$ ; On en déduit  $\langle\psi_b|a\psi_a\rangle = b\langle\psi_b|\psi_a\rangle$ . En utilisant les propriétés du produit scalaire on trouve  $a\langle\psi_b|\psi_a\rangle = b\langle\psi_b|\psi_a\rangle$ . Cependant  $b$  est réel car c'est une valeur propre d'un opérateur hermitique; il vient  $a\langle\psi_b|\psi_a\rangle = b\langle\psi_b|\psi_a\rangle$ . Lorsque les valeurs propres  $a$  et  $b$  sont différentes on en déduit  $\langle\psi_b|\psi_a\rangle = 0$ . Par conséquent, tout vecteur de  $\mathcal{E}_a$  est orthogonal à tout vecteur de  $\mathcal{E}_b$  où  $\mathcal{E}_a$  et  $\mathcal{E}_b$  sont les sous-espaces propres associés respectivement aux valeurs propres différentes  $a$  et  $b$ .

Remarques :

**1-** Le produit d'opérateurs est associatif, *i.e.*  $A(BC) = (AB)C$ , mais il n'est pas commutatif : le plus souvent  $AB \neq BA$ .

Par conséquent  $(A+B)^2 = A^2 + B^2 + AB + BA \neq A^2 + 2AB + B^2$  (le plus souvent).

**2-** On définit le "**commutateur**" des deux opérateurs  $A$  et  $B$  :

$$\boxed{[A, B] := AB - BA}$$

On démontre les relations suivantes, souvent utilisées :

$$\boxed{[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C \text{ et } [AB, C] = A[B, C] + [A, C]B}$$

**3-** Etant donnée une fonction  $V(\vec{r})$ , on définit l'opérateur  $\hat{V}$  par la relation

$$\boxed{\left(\hat{V}\psi\right)_{(\vec{r})} := V(\vec{r}) \times \psi(\vec{r})}. \text{ Dans ces conditions on démontre la relation } \boxed{[\hat{p}_x, V] = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}}.$$

Etant donné une observable  $A$ , il lui est associée une base de vecteurs propres de l'espace des états. Supposons que cette base soit discrète, formée des vecteurs  $|u_n\rangle$ . Tout vecteur  $|\psi\rangle$  admet la décomposition  $|\psi\rangle = \sum_n C_n |u_n\rangle$ . En regroupant, dans la décomposition précédente, les vecteurs d'un même sous espace propre, il vient

$$|\psi\rangle = \sum |\varphi_\ell\rangle \text{ avec } A|\varphi_\ell\rangle = a_\ell|\varphi_\ell\rangle \text{ et } a_\ell \neq a_{\ell'} \text{ pour } \ell \neq \ell' \quad (2.1)$$

Remarquons que  $a_\ell \neq a_{\ell'}$  implique  $\langle\varphi_\ell|\varphi_{\ell'}\rangle = 0$  pour  $\ell \neq \ell'$ . Le vecteur  $|\varphi_\ell\rangle$  peut donc être considéré comme la **projection orthogonale** de  $|\psi\rangle$  sur le sous-espace propre  $\mathcal{E}_{a_\ell}$ . Cette décomposition sera utilisée par la suite, dans l'exposé de la théorie de la mesure.

Réciproquement, supposons que tout vecteur,  $|\psi\rangle$ , de l'espace des états se décompose sous la forme 2.1, en une somme de vecteurs propres d'un opérateur hermitique  $A$ . On démontre que dans ce cas  $A$  est une observable.

### 2.2.2 Le principe de correspondance

Les propriétés précédentes sont des propriétés mathématiques. Maintenant vient un postulat physique très important connu sous le nom de principe de correspondance<sup>†</sup>. Ce principe s'énonce en deux propositions

• **A toute grandeur physique mesurable correspond un opérateur observable.**

• L'observable quantique s'obtient à partir de la grandeur classique correspondante en utilisant la correspondance

$$\left\{ \begin{array}{ll} \vec{r} = (x, y, z) & \rightarrow \hat{\vec{r}} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}) \\ V(\vec{r}) & \rightarrow \hat{V} \\ \vec{p} = (p_x, p_y, p_z) & \rightarrow \hat{\vec{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z) = -i\hbar\vec{\nabla} \end{array} \right.$$

où les divers opérateurs  $\hat{\vec{r}}$ ,  $\hat{V}$  et  $\hat{\vec{p}}$  ont été définis ci-dessus dans un repère direct, ortho-normé et galiléen.

#### Exemples

A l'énergie cinétique d'une particule de masse  $m$  correspond l'opérateur

$$\hat{E}_{cin} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta.$$

A l'énergie potentielle  $V(\vec{r})$  correspond l'opérateur  $\hat{V}$  défini par la relation

$$\left( \hat{V}\psi \right)_{(\vec{r})} = V(\vec{r}) \psi(\vec{r}).$$

Au moment cinétique  $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$  correspond  $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \wedge \hat{\vec{p}}$  dont les composantes sont les opérateurs  $\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y$ ,  $\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z$  et  $\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$ .

Une difficulté surgit dans certains cas. Si nous cherchons l'opérateur quantique qui correspond à la quantité classique  $Q = xp_x$  nous trouvons plusieurs possibilités car  $Q = xp_x = p_x x = \frac{1}{2}(xp_x + p_x x)$  : a)  $Q = xp_x \rightarrow \hat{x}\hat{p}_x = \hat{Q}_1$ , b)  $Q = p_x x \rightarrow \hat{p}_x \hat{x} = \hat{Q}_2$ , c)  $Q = \frac{1}{2}(xp_x + p_x x) \rightarrow \frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x \hat{x}) = \hat{Q}_3$ .

Les opérateurs  $\hat{Q}_1$ ,  $\hat{Q}_2$  et  $\hat{Q}_3$  ne sont pas égaux ; il faut donc choisir.

Vérifions par exemple la relation  $\hat{Q}_1 \neq \hat{Q}_2$ . Dans ce but, formons  $(\hat{Q}_1 - \hat{Q}_2)\psi(\vec{r})$ .

Il vient

$$\hat{Q}_1\psi(\vec{r}) = \hat{x}\hat{p}_x\psi = \hat{x}(\hat{p}_x\psi) = \hat{x}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi\right) = x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi\right) = -i\hbar x\frac{\partial}{\partial x}\psi$$

$$\hat{Q}_2\psi(\vec{r}) = \hat{p}_x\hat{x}\psi(\vec{r}) = \hat{p}_x(\hat{x}\psi(\vec{r})) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi(\vec{r})) = -i\hbar\psi(\vec{r}) - i\hbar x\frac{\partial}{\partial x}\psi(\vec{r})$$

On en déduit  $(\hat{Q}_1 - \hat{Q}_2)\psi(\vec{r}) = \hat{Q}_1\psi(\vec{r}) - \hat{Q}_2\psi(\vec{r}) = i\hbar\psi(\vec{r})$ . Cette relation étant vérifiée quelle que soit la fonction d'onde  $\psi$  il vient  $\hat{Q}_1 - \hat{Q}_2 := \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar$ .

La quantité  $\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} := [\hat{x}, \hat{p}_x]$  est le commutateur de  $\hat{x}$  et  $\hat{p}_x$ . Nous avons donc démontré la relation  $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$ .

De façon générale la difficulté que nous signalons ici surgit lorsqu'on cherche l'opérateur quantique associé à la quantité classique  $ab$  alors que les opérateurs  $A$  et  $B$  associés à  $a$  et  $b$  ne commutent pas. Lorsque  $[A, B] := AB - BA \neq 0$ , on admet

<sup>†</sup>Le passage de la théorie classique à la théorie quantique peut également être assuré par d'autres méthodes que celle exposée ici.

généralement qu'il convient d'exprimer  $ab$  en fonction des variables de position et des composantes de l'impulsion et de retenir la quantité complètement symétrisée relativement aux variables qui ne commutent pas. Ainsi l'opérateur quantique associé à  $xp_x$  sera pris sous la forme  $\frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x}) = \hat{Q}_3$  complètement symétrique. En fin de compte, c'est l'expérience qui permet d'affirmer que la théorie ainsi construite est acceptable.

Parmi les observables, l'hamiltonien joue un rôle important car c'est lui qui régit l'évolution, au cours du temps, des systèmes physique considérés (voir le chapitre suivant). **L'hamiltonien est l'opérateur associé à l'énergie**<sup>†</sup>. En l'absence de champ magnétique l'impulsion classique,  $\vec{p}$ , d'une particule de masse  $m$  et de vitesse  $\vec{v}$ , est égale à sa quantité de mouvement  $m\vec{v}$ . L'énergie cinétique est donc  $\frac{\vec{p}^2}{2m}$ ; il lui correspond l'opérateur  $\hat{E}_{cin} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$  que nous avons déjà introduit. L'hamiltonien,  $H$ , s'exprime sous la forme

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

ou  $V(\vec{r})$  est l'énergie potentiel de la particule considérée.

En présence d'un champ magnétique,  $\vec{B}$ , dérivant du potentiel vecteur  $\vec{A}$  (c'est-à-dire tel que  $\vec{B} = \text{rot}[\vec{A}]$ ), il vient  $E_{cin} = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 = \frac{\vec{\pi}^2}{2m}$  où  $\vec{\pi} = m\vec{v} = \vec{p} - q\vec{A}$ , la charge de la particule étant notée  $q$ . La correspondance  $\vec{p} \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla}$  est maintenue, l'opérateur hamiltonien s'en trouve modifié :  $H = \frac{(\vec{p} - q\vec{A})^2}{2m} + \hat{V}$ .

### 2.3 Les mesures en mécanique quantique.

#### 2.3.1 La théorie de la mesure dans le cas discret

Nous allons énoncer les postulats de la mesure. La justification de ces postulats doit être trouvée dans les multiples mesures effectuées depuis trois quarts de siècle et qui, jamais, n'ont infirmé la théorie présentée ici.

Nous avons vu qu'à toute grandeur physique mesurable correspond un opérateur observable.

**Lorsqu'on effectue une mesure, le résultat est certainement l'une des valeurs propres du spectre de l'observable correspondante (postulat 1).** C'est un nombre réel. La liste des résultats possibles est donc déterminée par la nature de la grandeur que l'on mesure.

Le résultat présente, quant à lui, une indétermination. La mesure est une interaction entre le système physique étudié et l'appareil de mesure. C'est cette interaction qui détermine le résultat. Dans le domaine quantique, seule, la probabilité de chacun des résultats possibles peut être connue *a priori*. Elle dépend de l'état du système sur lequel on effectue la mesure (c'est-à-dire de sa fonction d'onde). Ces probabilités sont accessibles expérimentalement. En effet, en répétant la même mesure sur une population nombreuse de systèmes dans le même état,  $|\psi\rangle$ , on détermine la proportion d'occurrences de chacune des valeurs propres. Selon la loi des grands nombres, cette proportion est presque certainement voisine de la probabilité *a priori* de cette valeur propre.

<sup>†</sup>Plus précisément, l'hamiltonien est l'opérateur quantique qui correspond à la fonction de Hamilton de la mécanique analytique.

Soit  $A$  l'observable associée à la mesure et  $|\psi\rangle$  l'état du système sur lequel on effectue la mesure. On décompose  $|\psi\rangle$  sous la forme donnée par la relation 2.1 :

$$|\psi\rangle = \sum |\varphi_\ell\rangle \quad \text{avec} \quad A|\varphi_\ell\rangle = a_\ell|\varphi_\ell\rangle \quad \text{et} \quad a_\ell \neq a_{\ell'} \quad \text{pour} \quad \ell \neq \ell' \quad (2.2)$$

$A$  étant une observable, une telle décomposition est toujours possible.

La dernière égalité tient aux propriétés du produit scalaire et au fait que  $\langle \varphi_\ell | \varphi_{\ell'} \rangle = 0$  pour  $\ell' \neq \ell$ .

On postule (*postulat 2*), et l'expérience confirme la validité d'un tel postulat, que **la probabilité,  $P(a_\ell)$ , pour que le résultat de la mesure soit  $a_\ell$  est**

$$P(a_\ell) = \frac{\langle \varphi_\ell | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\langle \varphi_\ell | \varphi_\ell \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.3)$$

Remarquons que si le système est initialement dans l'état  $|\psi\rangle = |\varphi_m\rangle$ , le résultat de la mesure est certainement  $a = a_m$ .

L'interaction du système étudié et de l'appareil de mesure provoque une modification de l'état du système. On peut décider de ne pas pousser la mesure jusqu'au point où la valeur,  $a$ , du résultat est connu mais de laisser sortir de l'appareil la seule composante  $|\varphi_\ell\rangle$ , choisie *a priori*. Avant d'effectuer la mesure nous ne savons pas si le système physique sortira de l'appareil mais nous savons que s'il sort, il sera dans l'état  $|\varphi_\ell\rangle$ . La mesure considérée agit ici comme un filtre. Cette opération permet de **préparer des systèmes quantiques** dans un état choisi *a priori*. La probabilité pour qu'immédiatement après la mesure le système soit dans l'état  $|\varphi_\ell\rangle$  est notée  $\pi_\ell$ .

Nous pouvons pousser la mesure jusqu'à en obtenir le résultat  $a$ . Cette opération peut se traduire par un impact sur un écran (voir l'expérience de Stern et Gerlach - fascicule I, chapitre 6). A ce stade le système physique étudié a disparu dans sa collision avec l'écran, mais nous pouvons effectivement lire la valeur de  $a$ . Cette dernière opération constitue la mesure associée à  $A$ , effectuée sur l'état  $|\varphi_\ell\rangle$ . Le résultat en est certainement  $a_\ell$  selon le postulat 2, ci-dessus.

L'opération décrite (filtrage + impact sur l'écran) conduit à observer  $a_\ell$  avec la probabilité  $\pi_\ell$  ou à ne rien observer. Une telle opération ne constitue pas réellement une mesure de  $A$  car le résultat possible ( $a = a_\ell$ ) a été choisi *a priori*.

La mesure associée à  $A$  consiste, par exemple, à proposer le filtrage précédent de l'état initial  $|\psi\rangle$ , sur toutes les composantes  $|\varphi_\ell\rangle$  et à pousser la mesure jusqu'à l'obtention de  $a$ . Dans cette opération, le système sortira par un canal caractérisé par l'un des états  $|\varphi_\ell\rangle$ . Le canal de sortie est inconnu *a priori* mais sa probabilité est  $\pi_\ell$ . Ce canal est le seul qui conduise au résultat  $a = a_\ell$ . La probabilité de  $a = a_\ell$  est donc  $P(a_\ell) = \pi_\ell$ .

**On interprète donc  $P(a_\ell) = \pi_\ell$  comme la probabilité pour le système soit dans l'état  $|\varphi_\ell\rangle$  immédiatement après la mesure (*postulat 3*).**

On remarquera que les "mesures", celle régie par le postulat 2, qui conduit à la valeur  $a = a_\ell$ , et celle régie par le postulat 3, qui consiste à filtrer  $|\psi\rangle$  pour obtenir  $|\varphi_\ell\rangle$ , sont toutes deux des "mesures" associées à l'observable  $A$ , mais qu'elles ne sont pas nécessairement identiques, ni même arrêtées au même stade d'achèvement.

La valeur de  $P(a_\ell)$  ne dépend pas de la norme de  $|\psi\rangle$ . En effet, supposons que l'état soit décrit par la fonction d'onde  $\psi'(\vec{r}) = \xi \times \psi(\vec{r})$  où  $\xi$  est un nombre complexe arbitraire. Il vient  $|\psi'\rangle = \sum_\ell |\varphi'_\ell\rangle$  avec  $|\varphi'_\ell\rangle = \xi \times |\varphi_\ell\rangle$  et par conséquent  $\frac{\langle \varphi'_\ell | \psi' \rangle}{\langle \psi' | \psi' \rangle} =$

$\frac{\langle \xi \varphi_\ell | \xi \psi \rangle}{\langle \xi \psi | \xi \psi \rangle} = \frac{\bar{\xi} \xi \langle \varphi_\ell | \psi \rangle}{\bar{\xi} \xi \langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\langle \varphi_\ell | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = P(a_\ell)$ . Quelle que soit la mesure, deux états décrits par deux fonctions d'ondes proportionnelles donnent les mêmes résultats avec les mêmes probabilités. On en déduit que **deux fonctions d'onde proportionnelles décrivent le même état physique**.

On utilise souvent une base orthonormalisée,  $\{|u_n\rangle\}$  de fonctions propres de  $A$  :  $\langle u_m | u_n \rangle = \delta_{nm}$ . Le vecteur  $|\psi\rangle$  admet la décomposition  $|\psi\rangle = \sum_n C_n |u_n\rangle$ . Le carré de sa norme est  $\langle \psi | \psi \rangle = \sum_n \bar{C}_n C_n = \sum_n |C_n|^2$ .

Considérons un état  $|\psi\rangle$  normalisé :  $\langle \psi | \psi \rangle = \sum_n \bar{C}_n C_n = 1$ .

- Admettons que  $a_k$  n'est pas dégénéré. Il vient  $|\varphi_k\rangle = C_k |u_k\rangle$  et  $\langle \varphi_k | \varphi_k \rangle = |C_k|^2$ . On en déduit  $P(a_k) = |C_k|^2$ . Si la valeur  $a_k$  a été sélectionnée, l'état du système immédiatement après la mesure est  $|u_k\rangle$ .

- Admettons que  $a_k$  soit dégénéré. Pour fixer les idées nous supposons une dégénérescence d'ordre 2 où  $|u_5\rangle$  et  $|u_6\rangle$  sont les deux vecteurs propres de  $A$  associés à la même valeur propre  $a = a_5 = a_6$ . Toutes les autres valeurs propres sont différentes de  $a$ . La projection de  $|\psi\rangle$  sur le sous-espace propre  $\mathcal{E}_a$  est le vecteur  $|\varphi\rangle = C_5 |u_5\rangle + C_6 |u_6\rangle$ . Il vient  $\langle \varphi | \varphi \rangle = |C_5|^2 + |C_6|^2$ . On en déduit  $P(a) = |C_5|^2 + |C_6|^2$ .

Considérons maintenant un vrai filtre : un polariseur optique qui ne laisse filtrer que la lumière polarisée verticalement, par exemple. L'état du système après filtrage est connu. Nous le notons  $|u\rangle$ . L'état  $|u\rangle$  est une caractéristique de l'appareil et résulte de sa construction. Lorsqu'un système physique dans l'état  $|\psi\rangle$  pénètre dans l'appareil, nous ne savons pas *a priori* s'il va en ressortir, mais nous savons que s'il en ressort il sera dans l'état  $|u\rangle$ . L'interaction entre l'appareil et le système physique est une mesure. Les postulats précédents impliquent alors que la probabilité pour que le système physique ressorte est

$$P_{|\psi\rangle \rightarrow |u\rangle} = \frac{\langle \psi | u \rangle \langle u | \psi \rangle}{\langle u | u \rangle \langle \psi | \psi \rangle} = \frac{|\langle u | \psi \rangle|^2}{\langle u | u \rangle \langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.4)$$

En effet, nous associons à la mesure l'observable  $A$  construite ainsi :

le spectre de  $A$  est constitué de deux valeurs propres, 1 et 0 ;

la valeur propre 1 est non dégénérée ; le vecteur propre associé est  $|u\rangle$  ;

le sous espace propre de valeur propre 0 est formé de l'ensemble des vecteurs orthogonaux à  $|u\rangle$ .

On peut vérifier que  $A$ , ainsi défini, est une observable. Nous l'admettons.

Nous décomposons  $|\psi\rangle$  sous la forme  $|\psi\rangle = |\sigma\rangle + |\phi\rangle$  avec  $A|\sigma\rangle = |\sigma\rangle$  et  $A|\phi\rangle = 0$ . La valeur propre 1 n'étant pas dégénérée, il vient  $|\sigma\rangle = C|u\rangle$ , ce qui implique  $\langle u | \psi \rangle = C \langle u | u \rangle$  et par conséquent  $C = \frac{\langle u | \psi \rangle}{\langle u | u \rangle}$ . Selon les postulats de la mesure, il vient

$$P_{|\psi\rangle \rightarrow |u\rangle} = \frac{\langle \sigma | \sigma \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \bar{C} C \times \frac{\langle u | u \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\langle \psi | u \rangle \langle u | \psi \rangle}{\langle u | u \rangle \langle \psi | \psi \rangle} \times \frac{\langle u | u \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}.$$

On en déduit les expressions 2.4 ci-dessus.

### 2.3.2 L'expérience de Stern et Gerlach

Considérons l'expérience de Stern et Gerlach étudiée au chapitre 6 du fascicule I (paragraphes 6-2 et 6-3). Lors d'une mesure, la projection sur l'axe  $Oz$  du spin,  $S_z$ , d'un atome d'argent peut prendre l'une des deux valeurs :  $\pm \hbar/2$ ; ce sont les valeurs propres de l'observable  $S_z$ . A chacune de ces valeurs propres est associé un vecteur propre



normalisé<sup>†</sup> :  $\begin{cases} \hbar/2 & \leftrightarrow |+\rangle \\ -\hbar/2 & \leftrightarrow |-\rangle \end{cases}$ . Au sortir du four, l'atome d'argent est dans l'état  $|\psi\rangle = C_+ |+\rangle + C_- |-\rangle$ , c'est la forme la plus générale possible de  $|\psi\rangle$ . On en déduit  $\langle\psi|\psi\rangle = |C_+|^2 + |C_-|^2$ . L'interaction avec le dispositif (écran inclus) constitue une mesure de  $S_z$ . Les résultats possibles sont donnés dans le tableau ci-dessous

Mesure n°1 : 1<sup>ère</sup> mesure de  $S_z$   
état initial :  $|\psi\rangle = C_+ |+\rangle + C_- |-\rangle$

| résultat           | probabilité                         | vecteur propre |
|--------------------|-------------------------------------|----------------|
| $\frac{\hbar}{2}$  | $\frac{ C_+ ^2}{ C_+ ^2 +  C_- ^2}$ | $ +\rangle$    |
| $-\frac{\hbar}{2}$ | $\frac{ C_- ^2}{ C_+ ^2 +  C_- ^2}$ | $ -\rangle$    |

A chacun des résultats possibles correspond un point d'impact sur l'écran.

Après la mesure de  $S_z$ , nous sélectionnons les atomes dans l'état  $|+\rangle$ . Nous mesurons alors la projection de leur spin suivant  $Oy$ . Les résultats possibles sont encore  $\pm\hbar/2$  car l'isotropie de l'espace nous assure que rien ne distingue la direction  $Oz$  de la direction  $Oy$ . A chacune de ces valeurs propres correspond un vecteur propre normalisé :  $\begin{cases} \hbar/2 & \leftrightarrow |\alpha\rangle \\ -\hbar/2 & \leftrightarrow |\beta\rangle \end{cases}$ . Il faut clairement distinguer les vecteurs  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$  et les vecteurs  $\{|\alpha\rangle, |\beta\rangle\}$ ; chacun de ces ensembles forme une base de l'espace des états du spin de l'atome d'argent, mais le premier ensemble est formé de vecteurs propres de  $S_z$ , tandis que le second ensemble est formé de vecteurs propres de  $S_y$ .

Le vecteur  $|+\rangle$ , état du système à l'issue de la première mesure, se décompose sur la base  $\{|\alpha\rangle, |\beta\rangle\}$  sous la forme  $|+\rangle = a|\alpha\rangle + b|\beta\rangle$  avec  $|a|^2 + |b|^2 = 1$  (car  $|+\rangle, |\alpha\rangle$  et  $|\beta\rangle$  sont normalisés avec  $\langle\alpha|\beta\rangle = 0$ ). La mesure de  $S_y$  donne les résultats suivants :

Mesure n°2 : mesure de  $S_y$   
état initial :  $|+\rangle = a|\alpha\rangle + b|\beta\rangle$

| résultat           | probabilité | vecteur propre   |
|--------------------|-------------|------------------|
| $\frac{\hbar}{2}$  | $ a ^2$     | $ \alpha\rangle$ |
| $-\frac{\hbar}{2}$ | $ b ^2$     | $ \beta\rangle$  |

Nous sélectionnons les mesures dont le résultat est  $-\frac{\hbar}{2}$ . A l'issue de la seconde mesure l'état du système est donc  $|\beta\rangle$ . Nous effectuons alors une mesure de  $S_z$ . Pour en prédire les résultats, nous décomposons l'état du système,  $|\beta\rangle$ , sur la base des vecteurs propres de  $S_z$  (c'est-à-dire  $|\pm\rangle$ ) :  $|\beta\rangle = c_+ |+\rangle + c_- |-\rangle$ . Les vecteurs  $|\beta\rangle, |+\rangle$  et  $|-\rangle$  sont normalisés, les vecteurs  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  sont, en outre, orthogonaux. Les résultats de la mesure sont donc les suivants

Mesure n°3 : 2<sup>ème</sup> mesure de  $S_z$   
état initial :  $|\beta\rangle = c_+ |+\rangle + c_- |-\rangle$

| résultat           | probabilité | vecteur propre |
|--------------------|-------------|----------------|
| $\frac{\hbar}{2}$  | $ c_+ ^2$   | $ +\rangle$    |
| $-\frac{\hbar}{2}$ | $ c_- ^2$   | $ -\rangle$    |

<sup>†</sup>Par souci de simplification, nous admettons sans discussion que le spectre de  $S_z$  n'est pas dégénéré.

Si nous ne préjugeons pas de la valeur des coefficients<sup>†</sup>  $a$ ,  $b$ ,  $c_+$  et  $c_-$ , il est légitime de supposer que le résultat de la seconde mesure de  $S_z$ , fournit soit l'une soit l'autre des deux valeurs  $\pm\hbar/2$  bien que la valeur  $\hbar/2$  ait déjà été sélectionnée à l'issue d'une première mesure de  $S_z$ . Sur un jet contenant de nombreux atomes d'argent, selon toute vraisemblance, les deux valeurs doivent être observées. C'est bien le cas.

### 2.3.3 La théorie de la mesure dans le cas continu

Considérons le cas d'une observable  $A$  dont le spectre est continu. L'observable  $\hat{x}$ , associée à la mesure de l'abscisse d'une particule ponctuelle et l'observable  $\hat{p}_x$  associée à la mesure de la composante de son impulsion suivant l'axe  $Ox$ , en sont deux exemples.

Soit  $\{|u_p\rangle\}$  une base de l'espace des états formée de vecteurs propres de  $A$ . L'indice  $p$  est un indice continu que nous supposons, pour fixer les idées, susceptible de prendre une valeur arbitraire dans  $\mathbb{R}$ . Nous admettons que la base a été orthonormalisée :  $\langle u_q | u_p \rangle = \delta(p - q)$ . La valeur propre associée au vecteur  $|u_p\rangle$  est notée  $\lambda_p$  :  $A |u_p\rangle = \lambda_p |u_p\rangle$ .

L'état du système est décrit par le vecteur  $|\psi\rangle$  qui admet un développement sur la base  $\{|u_p\rangle\}$ , de la forme

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} C(p) |u_p\rangle dp$$

En utilisant les propriétés du produit scalaire ainsi que l'orthonormalisation de la base  $\{|u_p\rangle\}$ , on démontre que le carré de la norme de  $|\psi\rangle$  est  $\langle \psi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} |C(p)|^2 dp$ . Nous supposons que  $|\psi\rangle$  est normalisé :  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ .

Sur la figure 2-1 nous avons représenté le graphe de la fonction  $p \mapsto \lambda_p$ .

Nous effectuons une mesure. Le résultat observé ne conduit pas à une valeur précise de  $\lambda$ , mais à un intervalle de valeurs de  $\lambda$ .

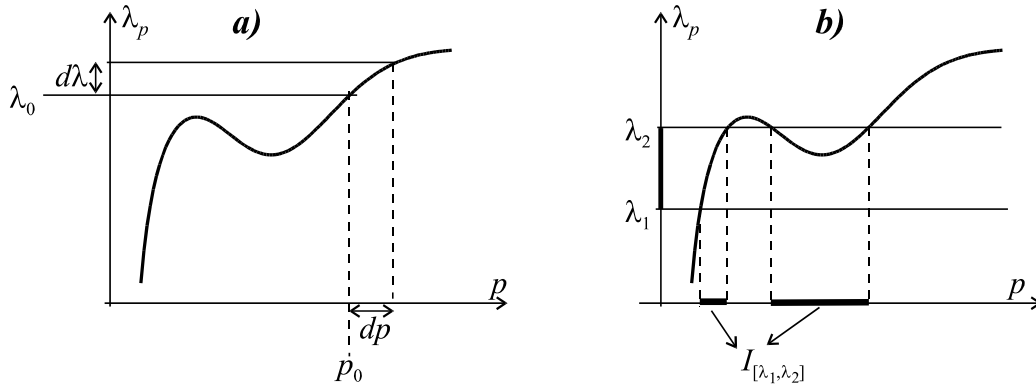


Figure 2-1.

Nous considérons le cas de l'intervalle infinitésimal  $[\lambda_0, \lambda_0 + d\lambda]$ . Pour que le résultat de la mesure appartienne à cet intervalle il faut que  $p$  appartienne à l'intervalle  $[p_0, p_0 + dp]$  où  $p_0$  et  $dp$  sont définis sur la figure 2-1 a). La probabilité de cet intervalle est alors  $|C(p_0)|^2 dp$ .

Pour obtenir la probabilité de l'éventualité  $\lambda \in [\lambda_1, \lambda_2]$ , il faut alors intégrer la probabilité élémentaire précédente sur les valeurs de  $p \in I_{[\lambda_1, \lambda_2]}$  où l'intervalle  $I_{[\lambda_1, \lambda_2]}$  est défini sur la figure 2-1 b).

<sup>†</sup>La théorie du spin 1/2 conduit aux expressions  $|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\rangle - i|\beta\rangle)$  et  $|\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(i|+\rangle + |-\rangle)$ . Les deux résultats possibles de la dernière mesure sont donc équiprobables.

Considérons un problème à une dimension où la fonction d'onde est  $\psi(x)$ . Nous normalisons la fonction  $\psi$  en posant  $\psi' = \xi\psi$  où  $\xi$  est un nombre complexe choisi de telle sorte que  $\langle \psi' | \psi' \rangle = 1$ . Il vient par exemple  $\xi = \frac{1}{\sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}}$ .

Nous posons  $\psi'(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi'(\lambda) \delta(x - \lambda) d\lambda$ , ce que l'on écrit sous forme vectorielle  $|\psi'\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi'(\lambda) |\delta_\lambda\rangle d\lambda$ . Nous avons vu que  $\{|\delta_\lambda\rangle\}$  s'interprète comme une base orthonormalisée de vecteurs propre de  $\hat{x}$  pour les valeurs propres  $\lambda \in \mathbb{R}$ . Effectuons une mesure de position, la probabilité  $P_{(\lambda \in [x, x+dx])}$  pour que le résultat appartienne à l'intervalle élémentaire  $[x, x + dx]$  est, d'après ce qui précède,  $P_{(\lambda \in [x, x+dx])} = |\psi'(x)|^2 dx = \frac{|\psi(x)|^2}{\langle \psi | \psi \rangle} dx$ . C'est l'expression 1.3 dans le cas des problèmes à une dimension.

La fonction d'onde s'écrit aussi sous la forme d'une intégrale de Fourier :  $\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Lambda(p) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} dp$  (voir l'expression 1.15). Rappelons que l'état  $|u_p\rangle$ , décrit par la fonction d'onde  $\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$ , est un état propre de l'opérateur impulsion  $\hat{p}_x$  pour la valeur propre  $p$ . En outre, les vecteurs  $\{|u_p\rangle\}$  forment une base continue, orthonormée, de l'espace des états :  $\langle u_p | u_q \rangle = \delta(p - q)$ . D'après ce qui précède,  $\frac{|\Lambda(p)|^2}{\langle \psi | \psi \rangle} dp$  est la probabilité pour que l'impulsion de la particule décrite par  $\psi$ , appartienne à l'intervalle  $[p, p + dp]$ .

#### 2.3.4 Valeurs moyenne, écart quadratique moyen

Lors d'une mesure, il est souvent suffisant de connaître la moyenne des résultats possibles et l'écart quadratique moyen de leur distribution.

Considérons une observable  $A$  et un état physique  $|\psi\rangle$ . Suivant la relation 2.2, nous décomposons  $|\psi\rangle$  sous la forme  $|\psi\rangle = \sum |\varphi_n\rangle$  avec  $A|\varphi_n\rangle = a_n |\varphi_n\rangle$ . Chaque valeur  $a_n$  peut être observée avec la probabilité  $P(a_n)$ . La valeur moyenne<sup>†</sup> des observations, notée  $\langle A \rangle$  est, par définition  $\langle A \rangle := \sum P(a_n) a_n$ . On démontre les résultats suivants (annexe 1 page 33) :

$$\boxed{\langle A \rangle := \sum_n a_n P(a_n) = \frac{\langle \psi | A \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \text{ avec } P(a_n) = \frac{\langle \varphi_n | \varphi_n \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}} \quad (2.5)$$

Rappelons les propriétés de la moyenne.

L'état  $|\psi\rangle$  étant donné, les moyennes considérées ci-dessous sont toutes des moyennes prises sur l'état  $|\psi\rangle$ . On démontre aisément les relations

$$\boxed{\langle A + B \rangle = \langle A \rangle + \langle B \rangle \text{ et } \langle \xi A \rangle = \xi \langle A \rangle}$$

où  $A$  et  $B$  sont deux observables tandis que  $\xi$  est un nombre complexe arbitraire.

<sup>†</sup>Avant toute mesure, à chaque résultat possible,  $a_n$ , est associée une probabilité *a priori*,  $P(a_n)$ . La quantité  $\sum P(a_n) a_n$  est appelé "espérance mathématique". Lorsqu'on répète l'expérience de nombreuses fois, la proportion de résultats  $a = a_n$  est  $p_n$ . La quantité  $\sum p_n a_n$  est la moyenne des observations. Or, selon la loi des grands nombres,  $p_n$  est presque certainement très proche de  $P(a_n)$ . Nous ne distinguerons donc pas l'espérance mathématique qui se rapporte à des probabilités et la moyenne qui se rapporte à des observations.

Le carré de l'écart quadratique moyen<sup>‡</sup>, noté  $(\Delta A)^2$  est la moyenne de  $(a - \langle A \rangle)^2$  où  $a$  est le résultat de la mesure. Soit  $\{|u_n\rangle\}$  une base de vecteurs propres de  $A$  telle que  $A|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle$ . On vérifie la relation  $(A - \langle A \rangle)|u_n\rangle = (a_n - \langle A \rangle)|u_n\rangle$  et  $(A - \langle A \rangle)^2|u_n\rangle = (a_n - \langle A \rangle)^2|u_n\rangle$ . Ainsi  $\{|u_n\rangle\}$  est une base de vecteurs propres de  $(A - \langle A \rangle)^2$ . En utilisant le résultat précédent il vient  $(\Delta A)^2 = \sum (a_n - \langle A \rangle)^2 \times P(a_n) = \langle \psi | (A - \langle A \rangle)^2 \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$ . On démontre en outre (voir l'annexe 1 page 33)

$$\boxed{(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$

L'écart quadratique moyen,  $\Delta A$ , est une quantité non négative qui croît avec la dispersion des résultats de la mesure. On aurait pu construire beaucoup d'autres indicateurs de dispersion. L'écart quadratique moyen présente certaines propriétés qui le font préférer aux autres, parmi celles-ci, les dimensions physiques et les unités de  $\Delta A$  qui sont les mêmes que celles de  $a_n$  et de  $\langle A \rangle$ .

Lorsque  $\Delta A$  est nul,  $|\psi\rangle$  est un état propre de  $A$  pour la valeur propre  $\langle A \rangle$ . En effet, la quantité  $\sum (a_n - \langle A \rangle)^2 P(a_n)$  est nulle; comme c'est une somme de termes non négatifs, cela signifie que chaque terme,  $(a_n - \langle A \rangle)^2 P(a_n)$ , est nul. Les seuls cas que l'on observe sont ceux pour lesquels  $P(a_n) \neq 0$  (les éventualités de probabilité nulle ne se réalisent pas!). Ce sont donc des cas pour lesquels  $a_n - \langle A \rangle = 0$ . Toutes les observations, *i.e.* tous les  $a_n$ , sont les mêmes. Or les  $a_n$  sont tous différents, cela signifie donc qu'il n'y a qu'une seule observation,  $a_k$  par exemple. Par conséquent  $P(a_k) = 1$  et  $P(a_n) = 0$  pour  $n \neq k$ . L'état quantique s'écrit donc  $|\psi\rangle = |\varphi_k\rangle$ . C'est un état propre de  $A$ .

## 2.4 Les relations d'indétermination.

La discussion de l'expérience de Stern et Gerlach ci-dessus montre que certaines grandeurs,  $S_z$  et  $S_y$  en l'occurrence, ne peuvent pas être définies simultanément. C'est cette question que nous voulons étudier ici.

Considérons deux observables  $A$  et  $B$  dont les spectres sont  $\{a_n\}$  et  $\{b_m\}$ . L'espace des états admet une base de vecteurs propres de  $A$  et une base de vecteurs propres de  $B$ .

**1-** Considérons le cas où ces bases sont identiques. Chaque vecteur de cette base est vecteur propre de  $A$  et vecteur propre de  $B$ . On peut donc le désigner sous la notation  $|a_n, b_m\rangle$ , ce qui signifie  $A|a_n, b_m\rangle = a_n|a_n, b_m\rangle$  et  $B|a_n, b_m\rangle = b_m|a_n, b_m\rangle$ . Cependant il peut arriver que plusieurs vecteurs de la base considérée soient vecteurs propres de  $A$  et  $B$  pour les valeurs propres  $a_n$  et  $b_m$ . Nous devons donc disposer d'un indice supplémentaire,  $r$ , pour désigner tous ces vecteurs. Pour cette raison, nous supposons que la base est de la forme  $\{|a_n, b_m, r\rangle\}$ .

Quel que soit le vecteur de base considéré, on vérifie la relation  $AB|a_n, b_m, r\rangle = a_n b_m |a_n, b_m, r\rangle = b_m a_n |a_n, b_m, r\rangle = BA|a_n, b_m, r\rangle$ . On en déduit la valeur du commutateur  $AB - BA := [A, B] = 0$ .

Réciproquement on peut démontrer que la commutation des observables  $A$  et  $B$ , *i.e.*  $[A, B] = 0$ , implique que l'on peut trouver une base de l'espace des états, formée de vecteurs propres communs à  $A$  et  $B$ . Par conséquent cette base peut être notée

<sup>‡</sup>Dans le langage des probabilités on utilise le terme "écart-type". Le carré de l'écart-type est la "variance" de la loi de probabilité considérée. Si on se réfère à des observations, on utilise l'expression "écart quadratique moyen". Dans le présent cours il n'est pas nécessaire de distinguer ces deux notions car nous nous référons à des observations assez nombreuses pour que la loi des grands nombres nous assure, presque certainement, que l'écart quadratique moyen est pratiquement égal à l'écart type.

$\{|a_n, b_m, r\rangle\}$ . Il en est de même si un ensemble de vecteurs propres de  $B$  constitue une base sans que  $B$  ne soit nécessairement une observable.

Considérons un état  $|\psi\rangle$ , vecteur propre de  $A$  et vecteur propre de  $B$  : par exemple  $|\psi\rangle = \sum_r C_r |a_n, b_m, r\rangle$ . Un tel vecteur satisfait les relations  $A|\psi\rangle = a_n |\psi\rangle$  et  $B|\psi\rangle = b_m |\psi\rangle$ .

En utilisant la théorie de la mesure, il apparaît qu'une mesure de  $A$  donne le résultat certain  $a = a_n$  et laisse l'état inchangé. Si on effectue alors une mesure de  $B$ , on trouve certainement  $b_m$ . Après cette seconde mesure l'état est encore  $|\psi\rangle$ . L'état  $|\psi\rangle$  est donc un état dans lequel les valeurs de  $A$  et  $B$  sont toutes deux très bien définies.

Exemple : Considérons les observables  $\hat{y}$  et  $\hat{p}_x$ . On vérifie la relation  $[\hat{y}, \hat{p}_x] = 0$ . Il existe donc des fonctions d'onde<sup>†</sup> qui sont fonctions propres de  $\hat{y}$  et  $\hat{p}_x$ , la fonction  $\psi = \delta(y - a) e^{ip_x/\hbar}$  par exemple.

Une telle fonction d'onde représente une particule dont l'ordonnée,  $y$ , et l'impulsion  $p_x$  suivant  $Ox$ , sont parfaitement bien définies :  $y = a$  et  $p_x = p$ . Cependant, l'abscisse de la particule est complètement indéterminée.

**2-** Considérons maintenant le cas où les observables  $A$  et  $B$  ne commutent pas. Nous posons

$$[A, B] = iC$$

On vérifie que l'opérateur  $C$ , ainsi défini, est hermitique.

On démontre la relation

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle C \rangle|$$

Cette relation est satisfaite quel que soit l'état  $|\psi\rangle$  sur lequel ont été calculées les diverses quantités. Nous donnons en annexe, page 34, la démonstration de cette propriété.

Exemple : Considérons les observables  $\hat{x}$  et  $\hat{p}_x$ . On vérifie la relation  $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$  (cf. démonstration page 23). Dans ces conditions il vient  $\boxed{\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2}$ . Aucune particule ne peut donc avoir sa position et son impulsion, toutes deux, parfaitement bien définies, relativement à un même axe arbitraire donné.

La relation  $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$  et les relations de même nature concernant les axes  $Oy$  et  $Oz$  sont connues sous le terme de "**relations d'indétermination de Heisenberg**".

Dans le cas général, lorsque  $C$  est un opérateur, il n'est pas exclu que pour un état  $|\psi\rangle$  particulier on ait simultanément  $\Delta A = 0$  et  $\Delta B = 0$ . Dans ce cas,  $A$  et  $B$  sont simultanément bien définis. Ceci se produit nécessairement pour  $\langle C \rangle = 0$ .

Les relations d'indétermination,  $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$ , jouent un rôle important à l'échelle atomique, mais sont sans grand effet à l'échelle macroscopique.

Considérons un petit objet macroscopique, une poussière de dimension de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ , de masse  $m \sim 10^{-15}$  g. L'indétermination sur sa position est donnée :  $\Delta x = 10^{-3} \mu\text{m}$ . L'indétermination sur son impulsion est donc  $\Delta p = \frac{\hbar}{2\Delta x} = m\Delta v$ . L'indétermination sur sa vitesse est donc  $\Delta v = \frac{\hbar}{2m\Delta x} \sim 5 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ , ce qui est complètement négligeable à l'échelle macroscopique. Avec des objets plus massifs l'indétermination de la vitesse est encore plus petite. Pour cette raison on a pu considérer pendant longtemps que la position et l'impulsion d'un objet matériel pouvaient être définis simultanément.

<sup>†</sup>On peut même choisir de telles fonctions pour former une base de l'espace des états.

Dans le domaine microscopique, les relations d'indétermination jouent un rôle essentiel. Le plus souvent l'inégalité y est remplacée par une égalité entre ordres de grandeurs :  $\Delta x \Delta p_x \sim \hbar$ .

Exemple 1 : L'atome d'hydrogène a pour dimension un rayon de l'ordre de  $a = 0,5 \text{ \AA}$ . C'est l'ordre de grandeur de l'indétermination sur la position de l'électron. Il s'en suit une indétermination sur l'impulsion  $\Delta p \sim \frac{\hbar}{a}$ . Les systèmes stables sont ceux dont l'énergie est minimale ; on peut donc admettre que l'impulsion,  $p$ , de l'électron satisfait la relation  $0 < |p| \lesssim \Delta p$  et que l'énergie cinétique est de l'ordre de  $\frac{(\Delta p)^2}{2m}$ . L'énergie cinétique est égale à l'opposé de l'énergie totale d'un système de particules soumises à des forces d'interaction inversement proportionnelles à  $r^2$  où  $r$  est la distance entre les particules : c'est le théorème du viriel qui s'applique aux forces de Coulomb. L'énergie est donc de l'ordre de  $E = -\frac{p^2}{2m} \sim -\frac{(\Delta p)^2}{2m} \sim -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \sim -14 \text{ eV}$  pour  $m = m_e \simeq 9 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ . Cette expression doit être comparée à l'énergie du niveau fondamental  $-13,6 \text{ eV}$ . On ne peut espérer un meilleur accord qualitatif compte tenu de la grossièreté des approximations effectuées.

Exemple 2 : une onde plane de longueur d'onde  $\lambda$ , onde lumineuse ou onde de de Broglie suivant le cas, tombe normalement à un écran  $E$  (figure 2-2 a)). Celui-ci est percé d'un trou de diamètre  $d$ . On obtient ainsi une figure de diffraction. Sur la figure 2-2 a), nous avons représenté l'intensité de l'onde,  $I$ , en fonction de la direction d'observation.

L'onde plane s'interprète statistiquement comme un flux de particules. Celles qui passent par le trou sont déviées. La plupart d'entre elles se dirigent dans toutes les directions à l'intérieur du cône de demi angle au sommet  $\alpha$ .

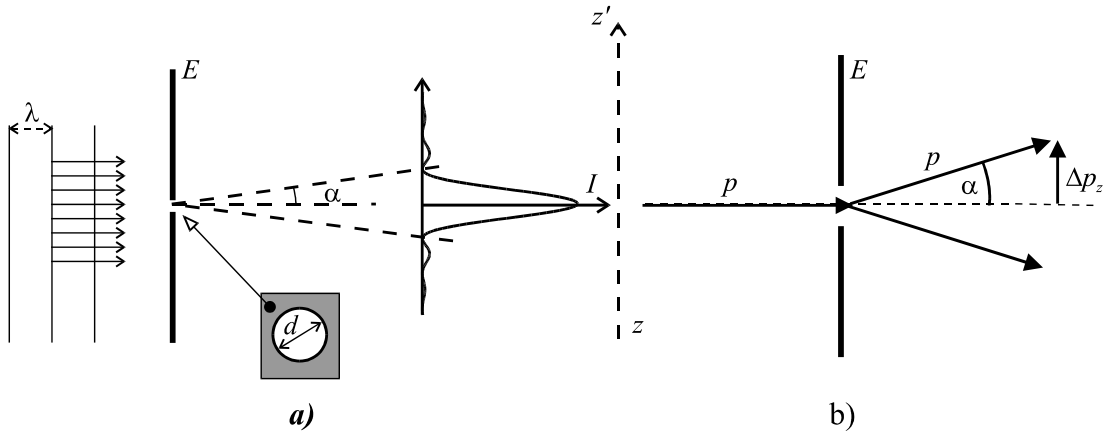


Figure 2-2.

Les particules incidentes ont une impulsion  $p$ . Au niveau du diaphragme, dans la direction  $zz'$  de la figure 2-2, l'impulsion des particules présentent une indétermination  $\Delta p_z \sim \alpha p$ . Sur l'axe  $zz'$ , l'indétermination sur la position des particules au niveau du diaphragme est  $\Delta z \simeq d/2$ . La relation  $\Delta z \Delta p_z \sim \hbar$  devient  $d\alpha p \sim 2\hbar$  avec  $p = 2\pi\hbar/\lambda$ . On en déduit l'ordre de grandeur  $\pi d\alpha/\lambda \sim 1$  soit  $3\alpha \sim \frac{\lambda}{d}$ . L'expression exacte, donnée par la théorie de la diffraction des ondes par un trou circulaire est  $\alpha = 1,22 \frac{\lambda}{d}$ . Ici encore,

un raisonnement grossier, conduit à une estimation convenable de l'ordre de grandeur de l'angle de diffraction.

Ainsi, si on cherche à préciser la position de la particule au niveau du diaphragme, il faut en réduire le diamètre. Ce qui accroît l'angle de diffraction,  $\alpha$ , et par conséquent l'indétermination sur la composante de l'impulsion parallèle à l'écran.

## 2.5 Conclusion

Pour conclure, évoquons le cas de mesures simultanées. Supposons que nous disposions de deux appareils de mesure, destinés à mesurer sur le même système, deux grandeurs dont les observables associées,  $A$  et  $B$ , ne commutent pas.

Effectuons la mesure de  $A$  suivi immédiatement de la mesure de  $B$ . Le résultat possible de cette double mesure est un couple de valeurs  $(a, b)$ , où  $a$  (resp.  $b$ ) est une valeur propre de  $A$  (resp.  $B$ ) résultat éventuel de la première mesure (resp. seconde mesure). Répétons cette opération de nombreuses fois et notons les résultats des mesures avec leur probabilité,  $P(a, b)$ .

Interversons l'ordre des mesures. Le résultat possible de la double mesure, celle de  $B$  suivie de celle de  $A$  est encore notée  $(a, b)$  où  $a$  est le résultat de la seconde mesure (celle de  $A$ ) et  $b$  le résultat de la première mesure (celle de  $B$ ). La probabilité de ce résultat est noté  $P'(a, b)$ .

On vérifie aisément la relation  $P(a, b) \neq P'(a, b)$ , sauf dans des cas exceptionnels. L'ordre dans lequel s'effectue les mesures  $A$  et  $B$  influe donc sur le résultat (plus précisément sur la statistique des résultats possibles). Dans ce cas, il n'est pas possible d'effectuer les deux mesures simultanément. Cependant rien n'empêche de brancher les deux appareils en même temps. Il se produit alors une interaction complexe entre le système étudié et les deux appareils de mesure mais cette interaction ne constitue pas une mesure et ne peut pas être décrite au moyens des postulats précédents.

La situation est différente lorsque les mesures correspondent à des observables qui commutent. Dans ce cas on a  $P(a, b) = P'(a, b)$ ; l'ordre dans lequel on effectue les mesures n'influe pas sur le résultat. Les mesures peuvent être effectuées simultanément. **Lorsque les observables commutent, les mesures "compatibles".**

## Annexe 1 : Démonstrations

$$1- \boxed{\langle A \rangle := \sum_k P(a_k) a_k = \frac{\langle \psi | A \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}}$$

Pour démontrer cette propriété, nous considérons le développement de  $|\psi\rangle$  sous la forme  $|\psi\rangle = \sum_k |\varphi_k\rangle$  avec  $A|\varphi_k\rangle = a_k|\varphi_k\rangle$  et  $a_k \neq a_\ell$  pour  $k \neq \ell$ . Par définition

$$\langle A \rangle := \sum_k P(a_k) a_k, \text{ en utilisant la théorie de la mesure, il vient } \langle A \rangle = \sum_k \frac{\langle \varphi_k | \varphi_k \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} a_k.$$

D'autre part  $\langle \psi | A \psi \rangle = \sum_k \langle \psi | a_k \varphi_k \rangle = \sum_{k,n} a_k \langle \varphi_n | \varphi_k \rangle$ . Cependant,  $|\varphi_k\rangle$  et  $|\varphi_n\rangle$  sont des vecteurs propres de l'observable  $A$  pour des valeurs propres différentes lorsque  $n \neq k$ , ces deux vecteurs sont donc orthogonaux. On en déduit  $\langle \psi | A \psi \rangle = \sum_k a_k \langle \varphi_k | \varphi_k \rangle$  et par

$$\text{conséquent } \frac{\langle \psi | A \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \sum_k \frac{\langle \varphi_k | \varphi_k \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} a_k := \langle A \rangle.$$

$$2- \boxed{\Delta A^2 := \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$

On développe  $(A - \langle A \rangle)^2 = A^2 - 2\langle A \rangle A + \langle A \rangle^2$ . Cependant  $A$  est un opérateur

tandis que  $\langle A \rangle$  est un scalaire (c'est même un nombre réel si  $A$  est hermitique). On utilise les propriétés des valeurs moyennes :  $\langle \lambda \rangle = \lambda$  et  $\langle A + \lambda B \rangle = \langle A \rangle + \lambda \langle B \rangle$  quels que soient les opérateurs  $A$  et  $B$  et le scalaire  $\lambda$ . Il vient

$$\langle A^2 - 2 \langle A \rangle A + \langle A \rangle^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - 2 \langle A \rangle \langle A \rangle + \langle A \rangle^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2.$$

Par conséquent  $\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$ .

$$\mathbf{3-} \quad \boxed{C := -i[A, B] \Rightarrow \Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle C \rangle|}$$

Soit  $A$  et  $B$  deux observables et  $|\psi\rangle$  un état physique normalisé, donné une fois pour toutes. Je pose  $\delta A := A - \langle A \rangle$  et  $\delta B := B - \langle B \rangle$  où  $\langle A \rangle$  est la moyenne de  $A$  et  $\langle B \rangle$  la moyenne de  $B$ .

**3-a.** Les opérateurs  $A$  et  $B$  étant hermitiques, leur valeur moyenne est réelle. En effet  $\langle A \rangle = \langle \psi | A \psi \rangle = \langle A^\dagger \psi | \psi \rangle$  or  $A = A^\dagger$  d'où  $\langle A \rangle = \langle A \psi | \psi \rangle$ . Les propriétés du produit scalaire donnent :  $\langle A \rangle = \langle A \psi | \psi \rangle = \langle \psi | A \psi \rangle$ . Dans cette dernière expression on reconnaît  $\langle A \rangle$ . D'où la relation  $\langle A \rangle = \langle A \rangle$ .

$A$  est hermitique et  $\langle A \rangle$  est réel.

On en déduit que  $A - \langle A \rangle := \delta A$  est un opérateur hermitique. Remarquons en passant que tout vecteur propre de  $A$  pour la valeur propre  $a$ , est vecteur propre de  $\delta A$  pour la valeur propre  $a - \langle A \rangle$ .

On vérifie aisément la relation  $AB - BA := [A, B] = [\delta A, \delta B] := \delta A \delta B - \delta B \delta A$ .

**3-b.** Nous définissons l'opérateur  $C := -i[A, B]$ . On en déduit  $[A, B] = iC = [\delta A, \delta B]$ . On vérifie en outre, que  $C$  est un opérateur hermitique. En effet  $C = -i(AB - BA) \Rightarrow C^\dagger = i(B^\dagger A^\dagger - A^\dagger B^\dagger)$ . Or  $A$  et  $B$  sont hermitiques. On en déduit  $C^\dagger = i(BA - AB) := -i[A, B] = C$ . La valeur moyenne de  $C$  est donc réelle.

**3-c.** Nous définissons  $|\theta\rangle = |(A + \lambda B) \psi\rangle$  où  $\lambda$  est un nombre complexe. Nous formons  $\langle \theta | \theta \rangle$  :

$$\langle \theta | \theta \rangle = \langle A\psi + \lambda B\psi | A\psi + \lambda B\psi \rangle = \langle A\psi | A\psi \rangle + \langle A\psi | \lambda B\psi \rangle + \langle \lambda B\psi | A\psi \rangle + \langle \lambda B\psi | \lambda B\psi \rangle.$$

En utilisant les propriétés du produit scalaire et l'hermiticité de  $A$  et  $B$ , on trouve :

$$\langle \theta | \theta \rangle = \langle \psi | A^2 \psi \rangle + \lambda \langle \psi | AB \psi \rangle + \bar{\lambda} \langle \psi | BA \psi \rangle + \lambda \bar{\lambda} \langle \psi | B^2 \psi \rangle$$

Considérons le cas  $\lambda = iX$  où  $X$  est réel. Il vient

$$\langle \theta | \theta \rangle = \langle \psi | A^2 \psi \rangle + iX \langle \psi | (AB - BA) \psi \rangle + X^2 \langle \psi | B^2 \psi \rangle. \text{ Avec } [A, B] = iC \text{ on obtient}$$

$$\langle \theta | \theta \rangle = \langle \psi | A^2 \psi \rangle - X \langle \psi | C \psi \rangle + X^2 \langle \psi | B^2 \psi \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle C \rangle X + \langle B^2 \rangle X^2 := f(X).$$

Les coefficients du polynôme  $f(X)$  sont réels. En outre, le coefficient de  $X^2$  est positif ou nul car  $\langle B^2 \rangle = \langle \psi | B^2 \psi \rangle = \langle B\psi | B\psi \rangle = \| |B\psi\rangle \|^2$ . La relation  $\langle \theta | \theta \rangle \geq 0$  implique que le polynôme  $f(X)$  est positif ou nul pour tout  $X$ . Par conséquent il vient  $\langle C \rangle^2 - 4 \langle A^2 \rangle \langle B^2 \rangle \leq 0$ . Une relation similaire est valide en effectuant la substitution  $A \rightarrow \delta A$ ,  $B \rightarrow \delta B$ ,  $C = -i[A, B] \rightarrow -i[\delta A, \delta B] = C$ . On obtient  $\langle C \rangle^2 - 4 \langle \delta A^2 \rangle \langle \delta B^2 \rangle \leq 0$  avec  $\langle \delta A^2 \rangle = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \Delta A^2$  où  $\Delta A$  est l'écart quadratique moyen sur les mesures de  $A$  et de même  $\langle \delta B^2 \rangle = \Delta B^2$ . On trouve donc  $\langle C \rangle^2 - 4 \Delta A^2 \Delta B^2 \leq 0$ , soit encore

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle C \rangle|$$



## Annexe 2 : Exemple de mesure

Nous considérons le puits infini du paragraphe 1.8, page 15. A l'extérieure du puits, la fonction d'onde est nulle. Nous nous intéressons donc seulement aux fonctions d'onde dans le puits ( $X \in [0, L]$ )

Dans le puits l'énergie potentielle est nulle; l'énergie totale est donc l'énergie cinétique  $\frac{\hat{p}^2}{2m}$  où  $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dX}$  est l'opérateur impulsion. L'hamiltonien s'écrit sous la forme  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dX^2}$ .

Les états propres de l'énergie satisfont la relation  $\frac{\hat{p}^2}{2m}\varphi(X) = E\varphi(X)$  où  $m$  est la masse de la particule et  $E$  l'énergie de l'état décrit par la fonction d'onde  $\varphi(X)$ . Cette relation est une équation différentielle du second ordre,  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dX^2} = E\varphi$ . Nous distinguons 3 cas

**1-**  $E < 0$  :  $\varphi(X) = Ae^{\sqrt{2mE} X/\hbar} + Be^{-\sqrt{2mE} X/\hbar}$ .

La continuité de  $\varphi(X)$  en  $X = 0$  implique  $A + B = 0$ , soit  $\varphi(X) = 2A \sinh \left[ \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} X \right]$ . La continuité de  $\varphi(X)$  en  $X = L$  implique alors l'une des deux conditions  $A = 0$  ou  $E = 0$ . Dans les deux cas  $\varphi(X) \equiv 0$ . Il n'y a donc pas de particule possédant une énergie négative. Ce résultat est identique à celui de la mécanique classique où l'énergie cinétique n'est jamais négative.

**2-**  $E > 0$  :  $\varphi(X) = Ae^{i\sqrt{2mE} X/\hbar} + Be^{-i\sqrt{2mE} X/\hbar}$ . La continuité de  $\varphi(X)$  en  $X = 0$  implique  $A + B = 0$ , soit  $\varphi(X) = 2iA \sin \left[ \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} X \right]$ . La continuité en  $X = L$  implique l'une des deux conditions  $A = 0$  ou  $\sin \left[ \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} L \right] = 0$ . On ne peut accepter la condition  $A = 0$  pour décrire une particule car, dans ce cas  $\varphi(X) \equiv 0$  (la particule n'est nulle part!). La condition  $\sin \left[ \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} L \right] = 0$  est, par contre, acceptable. L'énergie,  $E$ , est alors telle que  $\frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} L = k\pi$  où  $k$  est un entier arbitraire. L'énergie dépend donc d'un indice entier :  $E_k = k^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L^2}$ . La fonction propre correspondante est alors  $\varphi_k(X) = 2iA \sin \left[ \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_k} X \right] = 2iA \sin \left[ k\pi \frac{X}{L} \right]$ .

Nous n'imposons pas la continuité de la dérivée de  $\varphi_k(X)$  en  $X = 0$  ou  $X = L$ , cela conduirait à  $\varphi_k(X) \equiv 0$ .

On choisit le coefficient  $A$  de telle sorte que l'ensemble des fonctions propres forme une base orthonormée de l'espace des états :  $\varphi_k(X) \rightarrow v_k(X) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left[ k\pi \frac{X}{L} \right]$ . Ces fonctions forment une base parce que l'hamiltonien est une observable.

Nous introduisons la variable sans dimension  $x = X/L$  et nous effectuons le changement de fonction  $\varphi(X) \rightarrow \psi(x) = \frac{\sqrt{L}}{2} \varphi(X)$ . Le puits est caractérisé par l'intervalle  $x \in [0, 1]$ . Les fonctions  $v_\ell(X)$  deviennent les fonctions  $u_\ell(x)$  définies par les relations A2, page 16. Celles-ci constituent une base de l'espace des fonctions d'onde (l'hamiltonien est une observable).

Les fonctions d'onde les plus générales se décomposent sous la forme

$$\psi(x) = \sum c_n u_n(x)$$

La fonction  $\psi$ , définie par les relations A1 page 16 admet les coefficients de développement  $a_{pair} = 0$  et pour les premiers termes  $a_{impair}$  il vient :

$$\begin{array}{cccccc} k = & 1 & 3 & 5 & 7 & 9 & \dots \\ a_k = & 1,3581 & -0,97009 & 0,45271 & -8,8190 \times 10^{-2} & -3,4824 \times 10^{-2} & \dots \end{array}$$

Cette fonction satisfait la relation  $\langle \psi | \psi \rangle = \int_1^3 (1 + \cos(\pi x))^2 dx = 3$ .

Mesurons l'énergie de la particule. Il vient, par exemple,

$$Proba(E = E_1) = \frac{\langle a_1 u_1 | a_1 u_1 \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{|a_1|^2}{3}. \text{ On trouve } Proba(E = E_1) = \frac{|1,3581|^2}{3} \simeq 0,61.$$

Immédiatement après la mesure, le système est dans l'état  $|u_1\rangle$  avec la probabilité 0,61.

Considérons maintenant un appareil qui ne mesure pas l'énergie mais qui sélectionne suivant un premier canal les particules d'énergie  $E_1$ , suivant un second canal celles telles que  $E_3 \leq E \leq E_7$  et suivant un troisième canal les particules telles que  $E_7 < E$ . Cette mesure n'est pas une mesure de l'énergie. L'appareil se contente de filtrer et d'orienter les particules selon qu'elles appartiennent à l'une ou l'autre des trois catégories. Nous décomposons  $|\psi\rangle$  sous la forme

$$|\psi\rangle = (a_1 |u_1\rangle) + (a_3 |u_3\rangle + a_5 |u_5\rangle + a_7 |u_7\rangle) + \left( \sum_{k=9}^{\infty} a_k |u_k\rangle \right).$$

Nous posons  $|\theta_1\rangle = a_1 |u_1\rangle$ ,  $|\theta_2\rangle = a_3 |u_3\rangle + a_5 |u_5\rangle + a_7 |u_7\rangle$  et  $|\theta_3\rangle = \sum_{k=9}^{\infty} a_k |u_k\rangle$ .

Immédiatement après la mesure le système est dans l'un des trois états possibles  $|\theta_1\rangle$ ,  $|\theta_2\rangle$  ou  $|\theta_3\rangle$ . La probabilité pour que le système se trouve dans l'état  $|\theta_2\rangle$  est  $\frac{\langle \theta_2 | \theta_2 \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{1}{3} (0,97009^2 + 0,45271^2 + (8,8190 \times 10^{-2})^2) = 0,38$ . Si nous mesurons l'énergie nous trouverions une valeur comprise entre  $E_3$  et  $E_7$ , bornes incluses. Cependant le système n'est pas dans l'état  $|u_3\rangle$ ,  $|u_5\rangle$  ou  $|u_7\rangle$  mais dans l'état  $|\theta_2\rangle$  où l'énergie présente une certaine indétermination :  $|\theta_2\rangle = a_3 |u_3\rangle + a_5 |u_5\rangle + a_7 |u_7\rangle$ .

**3-**  $E = 0$  :  $\varphi(X) = AX + B$  où  $A$  et  $B$  sont deux constantes d'intégration. La continuité de  $\varphi(X)$  en  $X = 0$  et  $X = L$  implique  $\varphi(X) \equiv 0$ . Il n'existe donc pas de particule d'énergie cinétique nulle. On comprend ce résultat à la lumière des relations d'indétermination. La particule étant localisée dans le puits ( $\Delta X \leq L/2$ ), elle présente un spectre d'impulsion qui ne peut se réduire à une seule valeur car  $\Delta p \geq \frac{\hbar}{L}$ . L'impulsion n'est donc pas nulle et l'énergie cinétique non plus : il est impossible d'immobiliser une particule dans un puits d'énergie potentielle. Ce résultat est spécifique de la théorie quantique, il ne se retrouve pas dans le cadre de la théorie classique.

## Chapitre 3

### EVOLUTION TEMPORELLE D'UN ÉTAT.

A partir de maintenant, lorsqu'aucune ambiguïté n'est à craindre, nous abandonnons l'accent circonflexe sur les opérateurs dépendant de la position, ainsi  $\hat{x}$  sera noté  $x$  et plus généralement  $\hat{V} = V(\hat{\vec{r}})$  sera noté  $V$ ,  $V(\vec{r})$  où  $V(\vec{r})$ .

#### 3.1 Introduction

Considérons une onde plane décrivant une particule libre, de masse  $m$ , d'impulsion  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$  et d'énergie  $E = \hbar \omega$  :

$$\psi = Ae^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (3.1)$$

L'énergie du système considéré est l'énergie cinétique de la particule,  $\frac{\vec{p}^2}{2m}$ . Nous disposons donc de deux expressions différentes de l'énergie. En mécanique quantique, la grandeur  $\frac{\vec{p}^2}{2m}$  devient un opérateur. Appliqué à la fonction d'onde, il donne :

$$\frac{\vec{p}^2}{2m} \psi := \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi = \frac{(\hbar \vec{k})^2}{2m} \psi = E \psi.$$

La quantité  $E = \hbar \omega$  apparaît lorsqu'on dérive par rapport au temps :

$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hbar \omega \psi$ . En identifiant les deux expressions obtenues il vient  $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi$ . Cette équation est satisfaite pour toute combinaison linéaire d'ondes de la forme 3.1 : c'est l'équation d'évolution de la fonction d'onde la plus générale associée à une particule libre de masse  $m$ .

Supposons maintenant que l'énergie potentielle du système,  $V(\vec{r})$ , dépende de la position,  $\vec{r}$ , de la particule. L'énergie est alors la somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique de la particule. La quantité  $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$  est appelée "fonction de Hamilton". En mécanique quantique cette fonction devient l'opérateur hamiltonien :  $\hat{H} := \frac{\vec{p}^2}{2m} + V$ . Appliqué à une fonction d'onde, il donne  $\hat{H} \psi(\vec{r}) = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi$ . Si le système est dans un état d'énergie,  $E$ , bien définie, la pulsation de sa fonction d'onde est  $\omega = E/\hbar$ , celle-ci est donc de la forme  $\psi(t, \vec{r}) = A(\vec{r}) e^{-i\omega t}$ ; c'est aussi une fonction propre de l'hamiltonien :  $\hat{H} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$ . Par conséquent, on obtient les relations

$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hbar \omega \psi = E \psi = \hat{H} \psi$ , soit  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi(\vec{r})$ . Dans le cas général, c'est une équation de ce type qui régit l'évolution de la fonction d'onde d'un système, même lorsqu'il n'est pas dans un état propre de l'énergie.

### 3.2 Evolution d'un état.

#### 3.2.1 Equation d'évolution, hamiltonien

Pour décrire l'évolution temporelle d'un système physique, on admet qu'il existe un opérateur hamiltonien,  $\hat{H}$ , observable tel que l'équation d'évolution se présente sous la forme

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi \Leftrightarrow i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle} \quad (3.2)$$

Cette équation est parfois appelée "équation de Schrödinger dépendante du temps" par opposition à l'équation aux valeurs propre de l'hamiltonien,  $\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$ , que l'on appelle aussi "équation de Schrödinger indépendante du temps".

On remarquera que dans la première égalité 3.2 ci-dessus,  $\psi$  est considérée comme une fonction des 4 variables  $t, x, y$  et  $z$ , ce qui justifie le symbole  $\frac{\partial}{\partial t}$ . Par contre, dans la seconde égalité on considère que  $|\psi\rangle$  représente un état physique qui varie au cours du temps et est donc seulement fonction du temps, ce qui explique la notation  $\frac{d}{dt}$  (voir la figure 3-1).

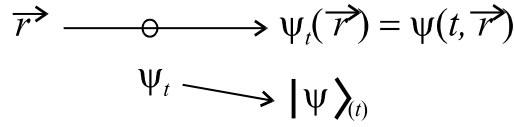


Figure 3-1.

L'hamiltonien s'obtient à partir de l'expression classique de l'énergie, en utilisant le principe de correspondance (voir le chapitre précédent).

En l'absence de champ magnétique, si le système est formé de  $N$  particules de masse  $m_1, m_2, \dots, m_k, \text{ etc.}, m_N$ , il vient

$$\boxed{\psi = \psi(t; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_k, \text{ etc.}, \dots, \vec{r}_N) \text{ et } \hat{H} = \sum_k -\frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k + \hat{V}}$$

où  $\hat{V}$  est l'énergie potentielle :  $\hat{V}\psi = V(t; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_k, \text{ etc.}, \dots, \vec{r}_N) \times \psi(t; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_k, \text{ etc.}, \dots, \vec{r}_N)$ ; tandis que  $\Delta_k$  est l'opérateur de Laplace relatif aux seules coordonnées de  $\vec{r}_k = (x_k, y_k, z_k)$  :

$$\Delta_k \psi = \left( \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \psi.$$

En principe,  $\hat{V}$  est un opérateur qui ne dépend pas du temps. Cependant l'énergie potentielle d'un système physique est fonction des positions des diverses particules et des champs imposés (champs électriques par exemple). Lorsque ces champs varient avec le temps, le système est convenablement décrit en introduisant un opérateur  $\hat{V}$  dépendant du temps. C'est de cette façon que l'on décrit, par exemple, l'évolution d'un atome dans le champ d'une onde électromagnétique. Dans ce cours, nous ne considérons pas ce type de situations.

### 3.2.2 Solution de l'équation d'évolution

L'équation d'évolution est une équation aux dérivées partielles du premier ordre relativement au temps. Par conséquent, étant donnés les conditions initiales  $|\psi\rangle_{(t_0)} = |\psi_0\rangle$ , la solution de l'équation d'évolution 3.2 est unique. Pour l'obtenir on opère ainsi :

**1-** On considère une base de l'espace des états, formée de vecteurs propres de  $\hat{H}$ . Cette base existe car  $\hat{H}$  est une observable. Soit  $\{|u_n\rangle\}$  une telle base, orthonormée :

$$\langle u_m | u_n \rangle = \delta_{mn} \quad \text{et} \quad \hat{H} |u_n\rangle = E_n |u_n\rangle$$

Pour des valeurs  $n$  et  $m$  différentes, les vecteurs  $|u_n\rangle$  et  $|u_m\rangle$  sont différents ; par contre il n'est pas exclu que  $E_n = E_m$  dans le cas où certaines valeurs de l'énergie sont dégénérées.

**2-** On décompose  $|\psi_0\rangle$  sur la base  $\{|u_n\rangle\}$  :

$$|\psi_0\rangle = \sum_n a_n |u_n\rangle \quad \text{avec} \quad a_n = \langle u_n | \psi_0 \rangle$$

**3-** On considère la solution de l'équation d'évolution,  $|\varphi_n\rangle_{(t)}$  qui satisfait la condition initiale  $|\varphi_n\rangle_{(t_0)} = |u_n\rangle$ .

On vérifie aisément la relation  $|\varphi_n\rangle_{(t)} = e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |u_n\rangle$ . En effet, pour  $t = t_0$  la condition initiale est satisfaite et, en outre,

$$\hat{H} |\varphi_n\rangle_{(t)} = e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \hat{H} |u_n\rangle = E_n e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |u_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle_{(t)}$$

or  $i\hbar \frac{d}{dt} |\varphi_n\rangle_{(t)} = E_n e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |u_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle_{(t)}$ .

Par conséquent  $\hat{H} |\varphi_n\rangle_{(t)} = i\hbar \frac{d}{dt} |\varphi_n\rangle_{(t)}$ . La solution au problème posé étant unique,  $|\varphi_n\rangle_{(t)} = e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |u_n\rangle$  est la solution cherchée.

**4-** Chacune des composantes  $a_n |u_n\rangle$  de  $|\psi_0\rangle$  évolue au cours du temps et devient  $a_n |\varphi_n\rangle_{(t)}$ . En additionnant les fonctions  $a_n |\varphi_n\rangle_{(t)}$  on obtient  $|\psi\rangle_{(t)}$

|   |               |  |   |
|---|---------------|--|---|
| $t_0$                                     | $\rightarrow$ | $t$  |   |
| $a_n  u_n\rangle$                         | $\rightarrow$ | $a_n  \varphi_n\rangle_{(t)} :=$                             | $a_n e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}  u_n\rangle$        |
| $\downarrow$                              |               | $\downarrow$   | $\downarrow$                                    |
| $ \psi_0\rangle = \sum_n a_n  u_n\rangle$ | $\rightarrow$ | $ \psi\rangle_{(t)} = \sum_n a_n  \varphi_n\rangle_{(t)} :=$ | $\sum_n a_n e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}  u_n\rangle$ |

(3.3)

En effet, on vérifie que  $|\psi\rangle_{(t)} := \sum_n a_n e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |u_n\rangle$  satisfait l'équation d'évolution,  $i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle_{(t)} = \hat{H} |\psi\rangle_{(t)}$  ainsi que les conditions initiales,  $|\psi\rangle_{(t_0)} = |\psi_0\rangle$ .

Considérons la fonction d'onde  $\varphi_n(t, \vec{r}) = e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} u_n(\vec{r})$  avec  $\hat{H} u_n(\vec{r}) = E_n u_n(\vec{r})$ . Une telle fonction est la solution de l'équation d'évolution qui satisfait la condition initiale  $\varphi_n(t_0, \vec{r}) = u_n(\vec{r})$ . Nous remarquons que l'on obtient  $\varphi_n(t, \vec{r})$  en multipliant  $\varphi_n(t_0, \vec{r})$  par le scalaire  $e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$ . Or nous avons vu que deux fonctions d'onde proportionnelles décrivent le même état physique (paragraphe 2.3.1 page 26). La fonction d'onde  $\varphi_n(t, \vec{r})$  représente donc à chaque instant le même état physique : on dit que l'état est stationnaire, la fonction d'onde  $\varphi_n(t, \vec{r})$  est appelée "**fonction d'onde stationnaire**".

On vérifie aisément que  $|\varphi_n\rangle_{(t)} := e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |u_n\rangle$  forme une base orthonormée de l'espace des états. On en déduit

$$\langle\psi|\psi\rangle_{(t)} = \sum_n |a_n|^2 = \langle\psi|\psi\rangle_{(t_0)}$$

### La norme de la fonction d'onde reste constante au cours du temps.

#### 3.2.3 Mesure de l'énergie, grandeur conservative

A l'instant  $t$ , nous mesurons l'énergie. Le résultat est  $\mathcal{E}$ , c'est un élément  $\mathcal{E}_k$ , du spectre de  $\hat{H}$ . Pour déterminer la probabilité de  $\mathcal{E}_k$  nous devons décomposer  $|\psi\rangle_{(t)}$  sous la forme  $|\psi\rangle_{(t)} = \sum_k |\theta_k\rangle_{(t)}$  où  $|\theta_k\rangle_{(t)}$  est vecteur propre de  $\hat{H}$  pour la valeur propre  $\mathcal{E}_k$  avec  $\mathcal{E}_k \neq \mathcal{E}_\ell$  pour  $k \neq \ell$ .

Pour ce faire, dans le développement  $|\psi\rangle_{(t)} = \sum_n a_n e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |u_n\rangle$  nous regroupons tous les termes de même énergie.

Admettons par exemple que le développement de  $|\psi\rangle_{(t)}$  se limite aux quatre premiers termes. Supposons en outre, que  $E_1 = E_2 = E_3 := \mathcal{E}_1$  est dégénéré d'ordre 3, tandis que  $E_4 := \mathcal{E}_2$  n'est pas dégénéré. Dans ces conditions  $|\psi\rangle_{(t)} = |\theta_1\rangle_{(t)} + |\theta_2\rangle_{(t)}$  avec

$$|\theta_1\rangle_{(t)} = e^{-i\mathcal{E}_1(t-t_0)/\hbar} (a_1 |u_1\rangle + a_2 |u_2\rangle + a_3 |u_3\rangle) \text{ et } |\theta_2\rangle_{(t)} = e^{-i\mathcal{E}_2(t-t_0)/\hbar} a_4 |u_4\rangle.$$

La probabilité de trouver  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_k$  est donnée par la théorie de la mesure exposée au chapitre précédent :

$$P_{[\mathcal{E}=\mathcal{E}_1]} = \frac{\langle\theta_1|\theta_1\rangle_{(t)}}{\langle\psi|\psi\rangle_{(t)}} = \frac{|a_1|^2 + |a_2|^2 + |a_3|^2}{\langle\psi|\psi\rangle_{(t_0)}} \text{ et } P_{[\mathcal{E}=\mathcal{E}_2]} = \frac{|a_4|^2}{\langle\psi|\psi\rangle_{(t_0)}}$$

On constate que **les diverses probabilités des résultats d'une mesure d'énergie sont indépendantes du temps**, que  $\mathcal{E}_k$  soit dégénéré ou non.

Etant donnée une observable  $A$  qui commute avec l'hamiltonien,  $[A, \hat{H}] = 0$ , on démontre (voir l'annexe page 44) que les probabilités des divers résultats de la mesure de  $A$  sont indépendantes du temps. Une telle grandeur est dite "**conservative**".

### 3.3 Evolution des valeurs moyennes de grandeurs observables

Nous considérons le cas d'une particule soumise à l'hamiltonien  $\hat{H}$  dont la fonction d'onde est  $\psi(t, \vec{r})$ . Cette fonction d'onde satisfait l'équation d'évolution

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \tag{3.4}$$

#### 3.3.1 Préalables

Considérons l'opérateur  $A$  et formons la quantité  $\langle\psi|A\psi\rangle$ . Admettons que  $A$  dépende du temps, et posons  $\frac{dA}{dt} = \dot{A}$ . Formons la dérivée de  $\langle\psi|A\psi\rangle$  par rapport au temps. Il vient

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle\psi|A\psi\rangle &= \frac{d}{dt} \iiint \bar{\psi} A \psi d^3x \\ &= \iiint \overline{\left(\frac{\partial}{\partial t} \psi\right)} A \psi dx + \iiint \bar{\psi} \dot{A} \psi d^3x + \iiint \bar{\psi} A \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi\right) d^3x \end{aligned}$$

En utilisant l'équation d'évolution 3.4,  $\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\hat{H}\psi/\hbar$ , on trouve

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \psi | A \psi \rangle &= \iiint \frac{i}{\hbar} \overline{(\hat{H}\psi)} A \psi dx + \iiint \bar{\psi} \dot{A} \psi d^3x + \iiint \frac{-i}{\hbar} \bar{\psi} A (\hat{H}\psi) d^3x \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \hat{H}\psi | A \psi \rangle + \langle \psi | \dot{A} \psi \rangle + \frac{-i}{\hbar} \langle \psi | A \hat{H}\psi \rangle \end{aligned}$$

or  $\hat{H}$  est hermitique car c'est une observable, on en déduit  $\langle \hat{H}\psi | A \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} A \psi \rangle$ , et par conséquent

$$\frac{d}{dt} \langle \psi | A \psi \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | [A, \hat{H}] \psi \rangle + \langle \psi | \dot{A} \psi \rangle$$

Remarquons que  $A = 1$  implique  $\frac{d}{dt} \langle \psi | \psi \rangle = 0$ . On retrouve le résultat précédent : la norme de la fonction d'onde est une constante (paragraphe 3.2.3).

### 3.3.2 Evolution d'une valeur moyenne, théorème d'Ehrenfest

Considérons une observable,  $A$ , dont la valeur moyenne est  $\langle A \rangle = \frac{\langle \psi | A \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ .

Nous avons vu que  $\langle \psi | \psi \rangle$  est une constante, on en déduit  $\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \frac{d}{dt} \langle \psi | A \psi \rangle = \frac{1}{i\hbar} \frac{\langle \psi | [A, \hat{H}] \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} + \frac{\langle \psi | \dot{A} \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$  soit encore

$$\boxed{\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, \hat{H}] \rangle + \langle \dot{A} \rangle}$$

Appliquons cette relation au cas d'une particule de masse  $m$  soumise à l'énergie potentielle  $V(\vec{r})$ . Dans ce cas  $\hat{H} = \frac{\vec{\hat{p}}^2}{2m} + V$ . Posons  $A = x$ . On vérifie la relation  $[x, \hat{H}] = [x, \frac{\hat{p}_x^2}{2m}] = \frac{\hat{p}_x}{2m} [x, \hat{p}_x] + [x, \hat{p}_x] \frac{\hat{p}_x}{2m}$ , avec  $[x, \hat{p}_x] = i\hbar$  on obtient  $[x, \hat{H}] = i\hbar \frac{\hat{p}_x}{m}$ . On en déduit  $\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{1}{m} \langle \hat{p}_x \rangle$

$$\langle \hat{p}_x \rangle = m \frac{d\langle x \rangle}{dt} \text{ et plus généralement } \boxed{\overrightarrow{\langle \hat{p} \rangle} = m \frac{d\overrightarrow{\langle \hat{r} \rangle}}{dt}} \quad (3.5)$$

La particule étant décrite par un paquet d'onde de petite extension,  $\langle \vec{r} \rangle = \langle \vec{r} \rangle_{(t)}$  représente la "position" de la particule à l'instant  $t$ . On assimile alors  $\frac{d\langle \vec{r} \rangle}{dt}$  à la vitesse,  $\vec{v}$  de la particule telle qu'elle est décrite dans la théorie classique (préquantique) du point matériel<sup>†</sup>. De même  $\overrightarrow{\langle \hat{p} \rangle}$  est assimilé à l'impulsion classique,  $\vec{p}$ . La relation 3.5 est donc la relation classique  $\vec{p} = m \vec{v}$ .

<sup>†</sup>Remarquons que les opérateurs  $x$  et  $\hat{p}_x$  ne dépendent pas du temps dans la mesure où, quel que soit l'instant considéré, ce sont les mêmes opérations qui permettent de passer de  $\psi$  à  $x\psi$  et de  $\psi$  à  $\hat{p}_x\psi$ . Par contre  $\langle x \rangle$  et  $\langle \hat{p}_x \rangle$  sont des fonctions du temps parce que ces quantités dépendent de la fonction d'onde qui est elle-même une fonction du temps.

Considérons maintenant le cas  $A = \hat{p}_x$ . En utilisant les relations  $[\hat{p}_x, \vec{p}^2] = 0$  et  $[\hat{p}_x, V] = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}$  on obtient

$$\frac{d\langle \hat{p}_x \rangle}{dt} = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle \text{ et plus généralement } \boxed{\frac{d\langle \vec{p} \rangle}{dt} = - \langle \vec{\nabla} V \rangle}$$

En assimilant  $-\langle \vec{\nabla} V \rangle$  à la force classique,  $\vec{F}$ , on retrouve le principe fondamental de la dynamique :

$$\frac{d\langle \vec{p} \rangle}{dt} = \boxed{m \frac{d^2 \langle \vec{r} \rangle}{dt^2} = \vec{F}} := - \langle \vec{\nabla} V \rangle \quad (3.6)$$

Les résultats démontrées dans ce paragraphe sont connus sous le nom de "**théorème d'Ehrenfest**".

### 3.3.3 Limite classique de la théorie quantique

En théorie classique, la force,  $\vec{F}_c$ , qui s'exerce sur un corpuscule dépend de sa position,  $\vec{r}_c$ . Elle se déduit de l'énergie potentielle par la relation  $\vec{F}_c(\vec{r}_c) = - \left( \vec{\nabla} V \right)_{(\vec{r}_c)}$ . Les équations du mouvement satisfaites par  $\vec{r}_c$  s'écrivent

$$m \frac{d^2 \vec{r}_c}{dt^2} = - \left( \vec{\nabla} V \right)_{(\vec{r}_c)} \quad (3.7)$$

En général la quantité  $\langle \vec{r} \rangle$  ne satisfait pas les équations du mouvement classique, sauf lorsque  $-\langle \vec{\nabla} V \rangle = - \left( \vec{\nabla} V \right)_{(\langle \vec{r} \rangle)}$ . Dans ce cas les équations 3.6 sont identiques aux équations 3.7 (sous réserve de substituer  $\langle \vec{r} \rangle$  à  $\vec{r}_c$ ). Ceci ne se produit que dans le cas où  $V(\vec{r})$  est une fonction des coordonnées de  $\vec{r}$ , du second degré au plus.

Supposons que la fonction d'onde soit un paquet d'ondes  $\psi(t, \vec{r})$  de "petite" extension spatiale. Plus précisément, supposons qu'à chaque instant, le support de  $\psi$  soit contenu dans la sphère de centre  $\langle \vec{r} \rangle = \langle \vec{r} \rangle_{(t)}$  et de rayon  $\rho_{(t)}$ . Il vient

$-\langle \vec{\nabla} V \rangle = - \iiint \bar{\psi}_{(t, \vec{r})} \psi_{(t, \vec{r})} \vec{\nabla} V_{(\vec{r})} d^3x / \iiint \bar{\psi}_{(t, \vec{r})} \psi_{(t, \vec{r})} d^3x$ . Les intégrales triples s'étendent seulement au volume  $V$  de la sphère précédente, car la fonction  $\psi$  est nulle à l'extérieure. L'extension spatiale du paquet d'ondes est dite "petite" dans la mesure où, à chaque instant,  $\vec{\nabla} V_{(\vec{r})} \simeq \vec{\nabla} V_{(\langle \vec{r} \rangle)}$  pour  $\|\vec{r} - \langle \vec{r} \rangle\| \leq \rho$ .

Dans ces conditions il vient  $\iiint_V \bar{\psi}_{(t, \vec{r})} \psi_{(t, \vec{r})} \vec{\nabla} V_{(\vec{r})} d^3x \simeq \vec{\nabla} V_{(\langle \vec{r} \rangle)} \iiint_V \bar{\psi}_{(t, \vec{r})} \psi_{(t, \vec{r})} d^3x$ . On en déduit

$$\langle \vec{\nabla} V \rangle \simeq \left( \vec{\nabla} V \right)_{(\langle \vec{r} \rangle)}$$

et par conséquent,  $\langle \vec{r} \rangle$  satisfait pratiquement les équations classique du mouvement.

Les équations classiques du mouvement d'une particule, apparaissent donc comme les équations satisfaites par les valeurs moyennes des coordonnées de la particule, à la limite où celle-ci est décrite par un paquet d'onde de "petite" extension spatiale. Remarquons que cette condition est précisément celle qui permet d'assimiler la particule à un point matériel.

On comprend pourquoi, pendant si longtemps, la mécanique classique du point matériel n'a pas été mise en défaut.



### 3.4 La densité de courant

Rappelons que la densité de particules,  $\rho$ , et la densité de courant,  $\vec{J}$ , ont été définies précédemment (paragraphe 1.4 page 6) :

$$\rho(t, \vec{r}) = \bar{\psi}\psi \quad \text{et} \quad \vec{J} = \frac{-i\hbar}{2m} (\bar{\psi}\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\bar{\psi})$$

Nous considérons un volume  $V$  qui, à l'instant  $t$ , contient  $\mathcal{N}$  particules :  $\mathcal{N}(t) = \iiint_V \rho d^3x$ . Le nombre de particules,  $d\mathcal{N}_{exit}$ , qui quittent le volume  $V$  pendant le temps  $dt$  peut être calculé de deux manières :

1-  $(d\mathcal{N}_{exit})_V = -\frac{d}{dt}\mathcal{N} \times dt = dt \times \iiint_V -\frac{\partial\rho}{\partial t} d^3x$ . C'est le nombre de particules qui ont quitté le volume  $V$ .

2-  $(d\mathcal{N}_{exit})_{\Sigma_V} = dt \times \iint_{\Sigma_V} \vec{J} \cdot \vec{n} d\Sigma$  : c'est le flux de particules qui traverse la surface  $\Sigma_V$  limitant le volume  $V$ . L'intégrale de surface se transforme en une intégrale de volume au moyen de la formule d'Ostrogradsky :  $(d\mathcal{N}_{exit})_{\Sigma_V} = dt \times \iiint_V \text{div} [\vec{J}] d^3x$ .

On déduit de ce qui précède la relation

$$\iiint_V \left( \text{div} [\vec{J}] + \frac{\partial\rho}{\partial t} \right) d^3x = (d\mathcal{N}_{exit})_{\Sigma_V} - (d\mathcal{N}_{exit})_V.$$

Si aucune particule n'est ni créée, ni annihilée, celles qui quittent le volume  $V$  sont celles qui traversent la surface  $\Sigma_V$  quel que soit le volume  $V$  considéré. Dans ce cas il vient

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \text{div} [\vec{J}] = 0 \quad (3.8)$$

Une telle relation exprime la conservation du nombre de particules.

Nous allons montrer que **l'équation d'évolution assure la conservation du nombre de particules**. En effet,  $\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial t}\psi + \bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial t}$  avec  $\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \left( \frac{-\hbar}{2m}\Delta\psi + V\psi \right)$ .

On en déduit  $\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{\hbar}{2im} (\Delta\bar{\psi}\psi - \bar{\psi}\Delta\psi)$ .

D'autre part on calcule  $\text{div} [\vec{J}] = \frac{-i\hbar}{2m} \vec{\nabla} \cdot (\bar{\psi}\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\bar{\psi}) = \frac{-i\hbar}{2m} (\bar{\psi}\Delta\psi - \psi\Delta\bar{\psi}) = -\frac{\partial\rho}{\partial t}$ . La relation 3.8 est donc satisfaite.

Considérons une population nombreuse de particules toutes identiques et indépendantes, décrites par la fonction d'onde  $\psi$ . Nous pouvons nous représenter une telle population comme un fluide de densité  $\rho(t, \vec{r})$ , animé d'un courant  $\vec{J}(t, \vec{r})$  (*N.B.* il faudrait utiliser "densité de courant" de préférence à courant). A un instant donné ce fluide remplit l'espace comme le ferait un nuage constitué de gouttelettes d'eau. Au cours du temps les particules de fluide se déplacent, le nuage se déforme tandis que le nombre de particules reste constant. La densité du fluide représente la densité moyenne de particules. Cette image constitue **l'interprétation hydrodynamique de la mécanique ondulatoire**.

Lorsqu'on décrit une seule particule, le fluide devient un fluide de probabilité de présence.

L'interprétation hydrodynamique d'un fluide de particules (lorsque celles-ci sont nombreuses) ou d'un fluide de probabilité (lorsqu'on décrit une seule particule) est un

moyen commode pour se représenter un état physique. En réalité, un tel fluide n'existe pas car les particules quantiques ne sont pas localisées avant qu'on ne mesure leur position.

Lorsqu'on considère des particules de charge  $q$ , les densités de charge et de courant qui apparaissent dans les équations de Maxwell comme source du champ électromagnétique sont respectivement  $q\rho$  et  $q\vec{J}$ , comme pour un fluide chargé dont la densité volumique de particules serait  $\rho$  et la densité de courant  $\vec{J}$ .

Lorsque  $\vec{J}$  dépend du temps, le système rayonne de l'énergie électromagnétique sous forme d'ondes. Ce n'est pas le cas lorsque  $\vec{J}$  est constant.

Considérons, à l'instant  $t = 0$ , un état propre de l'énergie. Au cours du temps, lors de son évolution, cet état reste un état propre de l'énergie (voir ci-dessus, page 39, la notion d'état stationnaire) :  $\psi = Ae^{-iE_n t/\hbar} u_n(\vec{r})$  avec  $\hat{H}u_n(\vec{r}) := -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u_n + Vu_n = E_n u_n(\vec{r})$ .

$$\text{Formons } \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} = \frac{-i\hbar}{2m} \left( \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} \vec{\nabla} \psi + \bar{\psi} \vec{\nabla} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{\partial \psi}{\partial t} \vec{\nabla} \bar{\psi} - \psi \vec{\nabla} \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} \right) \text{ avec } \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{E_n}{i\hbar} \psi.$$

On trouve  $\frac{\partial \vec{J}}{\partial t} = \vec{0}$ . On en déduit que *dans un état propre de l'énergie, le système ne rayonne aucune énergie électromagnétique.*

Le modèle de Bohr décrit l'atome d'hydrogène comme un électron en mouvement circulaire autour du proton, tandis que celui-ci peut être considéré comme pratiquement immobile à l'origine d'un repère galiléen. Dans le cadre de l'ancienne théorie des quanta, un tel modèle fournit les premières explications concernant la quantification des énergies et le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Cependant, d'après les lois de l'électromagnétisme, l'atome devrait rayonner, perdre de l'énergie, et l'électron devrait se retrouver rapidement au contact du proton. Or il n'en est rien : les résultats précédents expliquent pourquoi, sur son niveau d'énergie fondamentale, l'atome ne rayonne pas.

### Annexe 1 : Grandeur conservative

Admettons que le commutateur  $[A, \hat{H}]$  est nul. Il y a donc une base de vecteurs propres communs à  $A$  et  $\hat{H}$ . Les vecteurs de cette base<sup>†</sup> sont notés  $|a_n, E_\ell, r\rangle$  avec  $A|a_n, E_\ell, r\rangle = a_n|a_n, E_\ell, r\rangle$  et  $\hat{H}|a_n, E_\ell, r\rangle = E_\ell|a_n, E_\ell, r\rangle$ . A l'instant initial  $t_0$ , l'état du système est  $|\psi_0\rangle = \sum_{n,\ell,r} C_{n,\ell,r} |a_n, E_\ell, r\rangle$ . Le vecteur  $|a_n, E_\ell, r\rangle$  est un vecteur propre de

l'hamiltonien,  $\hat{H}$ ; il évolue pour devenir à l'instant  $t$ , le vecteur  $e^{-iE_\ell(t-t_0)/\hbar} |a_n, E_\ell, r\rangle$ . A l'instant  $t$ , l'état du système est  $|\psi\rangle_{(t)} = \sum_{n,\ell,r} C_{n,\ell,r} e^{-iE_\ell(t-t_0)/\hbar} |a_n, E_\ell, r\rangle$ . Regroupons tous les vecteurs qui admettent la même valeur propre de  $A$  :

$$|\psi\rangle_{(t)} = \sum_n |\varphi_n\rangle_{(t)} \text{ avec } |\varphi_n\rangle_{(t)} = \sum_{\ell,r} C_{n,\ell,r} e^{-iE_\ell(t-t_0)/\hbar} |a_n, E_\ell, r\rangle.$$

Le vecteur  $|\varphi_n\rangle$  apparaît comme une décomposition sur une base de vecteurs orthonormaux. On en déduit  $\langle \varphi_n | \varphi_n \rangle = \sum_{\ell,r} |C_{n,\ell,r} e^{-iE_\ell(t-t_0)/\hbar}|^2 = \sum_{\ell,r} |C_{n,\ell,r}|^2$ . Ainsi  $\langle \varphi_n | \varphi_n \rangle$  est indépendant du temps. Il en est de même pour  $\langle \psi | \psi \rangle_{(t)}$  car nous avons démontré que la norme de  $|\psi\rangle$  est constante. Par conséquent, la probabilité de  $a_n$  est une constante car  $P(a_n) = \frac{\langle \varphi_n | \varphi_n \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ . On dit que  $A$  est une grandeur conservative. La moyenne de  $A$ , l'écart

<sup>†</sup>Voir les notations page 30.

quadratique moyen sur la mesure de  $A$  sont des constantes. En particulier si, à un instant quelconque,  $|\psi\rangle$  est un vecteur propre de  $A$ , il reste vecteur propre de  $A$  pour la même valeur propre.

## Annexe 2 : Un exemple d'évolution

Nous considérons le puits de potentiel étudié en annexe des chapitre précédents (page 15 et suivantes et page 35).

Nous supposons qu'à l'instant  $T = 0$  la fonction d'onde est la fonction  $\varphi_0(X)$ . Cette fonction se décompose sur la base des fonctions propres de l'hamiltonien  $v_n(X)$  :

$$\varphi_0(X) = \sum_k a_k v_k(X)$$

La fonction  $v_k$  est associée à la valeur propre  $E_k = k^2 \times \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L^2}$  (voir la section 2.5 page 35) :  $\hat{H} v_k(X) = E_k v_k(X)$ .

D'après les résultats généraux, à l'instant  $T$ , la fonction d'onde est

$$\varphi(T, X) = \sum_k a_k e^{-in^2 \omega T} v_k(X) \text{ avec } \omega = \frac{\pi^2 \hbar}{2m L^2}$$

Nous posons  $\omega T = \frac{\pi}{8}t$ ,  $\frac{X}{L} = x$ ,  $\frac{\sqrt{L}}{2}\varphi(T, X) = \psi(t, x)$  et  $\frac{\sqrt{L}}{2}v_k(X) = u_k(x)$ . Il vient

$$\begin{aligned} \psi(t, x) &= \sum_k a_k e^{-i\pi n^2 t/8} u_k(x) \text{ avec} \\ u_k(x) &= \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\left(\frac{k\pi x}{4}\right) & \text{pour } x \in [0, 4] \\ 0 & \text{pour } x \notin [0, 4] \end{cases} \end{aligned}$$

On vérifie que la base  $\{|u_k\rangle\}$  est formée de vecteurs orthonormalisés :

$$\langle u_n | u_k \rangle := \int_0^4 \bar{u}_n(x) u_k(x) dx = \delta_{nk}.$$

La fonction  $\varphi_0(X)$  que nous considérons est celle qui correspond à la fonction  $\psi(0, x)$  définie par les relations A1 page 16. Pour une telle fonction il vient

$$a_k = \frac{32\sqrt{2}}{\pi} \frac{\cos\left(\frac{3}{4}k\pi\right) - \cos\left(\frac{1}{4}k\pi\right)}{k(k^2 - 16)} \text{ pour } k \neq 4 \text{ et } a_4 = 0 \text{ (voir le paragraphe 1.8).}$$

Nous considérons l'approximation  $\psi(t, x) \simeq \psi_{10} = \sum_{k=1}^{10} a_k e^{-i\pi n^2 t/8} u_k(x)$  avec  $a_{\text{pair}} = 0$  et  $a_{\text{impair}}$  donné dans le tableau ci-après :

|         |         |           |          |                           |                           |
|---------|---------|-----------|----------|---------------------------|---------------------------|
| $k =$   | 1       | 3         | 5        | 7                         | 9                         |
| $a_k =$ | 1, 3581 | -0, 97009 | 0, 45271 | $-8, 8190 \times 10^{-2}$ | $-3, 4824 \times 10^{-2}$ |

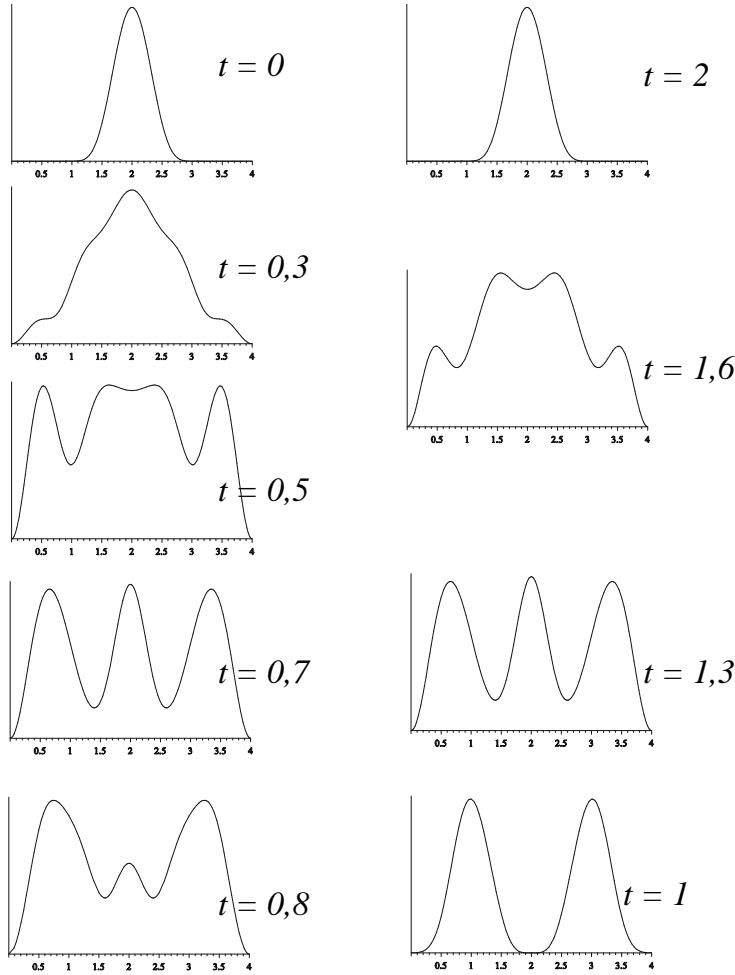
$\psi_{10}(t, x)$  est une approximation convenable de  $\psi(t, x)$ . On peut s'en convaincre qualitativement, pour  $t = 0$ , en considérant le graphique 1.23 de la page 18 représentant  $\psi_{10}(0, x)$ . On peut aussi considérer le problème de la qualité de l'approximation  $\psi(t, x) \simeq$

$\psi_{10}(t, x)$  en remarquant que  $\psi_{10}(t, x)$  est amputé des composantes de l'énergie  $E_n$  pour  $n > 10$  et en posant la question : "Quelle est la probabilité,  $P$ , pour qu'une mesure de l'énergie, donne l'une des valeurs  $E_n$  avec  $n > 10$  ?". L'énergie étant une grandeur conservative, la valeur de  $P$  ne dépend pas du temps. Nous effectuons donc le calcul à l'instant initial. Les postulats de la mesure étudiés au chapitre 2 page 19 conduisent au résultat

$$P = \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \times \sum_{k=11}^{\infty} |a_k|^2 = 1 - \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \times \sum_{k=1}^{10} |a_k|^2 = 1,7 \cdot 10^{-4}$$

Cette probabilité étant assez petite, on peut considérer que  $\psi(t, x)$  est convenablement représenté par  $\psi_{10}(t, x)$ .

Nous représentons à divers instants  $|\psi_{10}(t, x)|^2$ ; cette quantité est pratiquement proportionnelle à la densité de présence de la particule.



On constate une évolution (périodique) de la localisation de la particule dans le puits.

Par exemple, la probabilité de  $1,5 < x < 2,5$  est  $P(t) = \frac{\int_{1,5}^{2,5} |\psi(t, x)|^2 dx}{\int_0^4 |\psi(t, x)|^2 dx} \simeq \frac{\int_{1,5}^{2,5} |\psi_{10}(t, x)|^2 dx}{\int_0^4 |\psi_{10}(t, x)|^2 dx}$ . Un calcul explicite donne

|          |      |      |       |
|----------|------|------|-------|
| $t =$    | 0    | 0,5  | 1     |
| $P(t) =$ | 0,92 | 0,34 | 0,039 |

A l'instant initial,  $t = 0$ , la particule est presque certainement dans l'intervalle considérée ( $1 - P = 1 - 0,92 = 0,08 \ll 1$ ). A l'instant  $t = 1$  la particule a pratiquement quitté cet intervalle ( $P = 0,039 \ll 1$ ).

