

Eléments de base de mécanique quantique

La mécanique quantique a pour objet de décrire les propriétés physiques d'objets de taille atomique ou subatomique. Elle fut développée au début du 20ème siècle dans le but de comprendre des résultats expérimentaux que la mécanique classique échouait à expliquer. L'objectif de ces notes est de rappeler quelques éléments de base (niveau Licence de Physique) de la mécanique quantique en présentant ces deux premières constructions rigoureuses (et quasi-simultanées): la mécanique matricielle de Heisenberg (1925) et la mécanique ondulatoire de Schrödinger (1926).¹

1 La mécanique matricielle

La mécanique matricielle (ou mécanique des matrices) est une formulation de la mécanique quantique construite par Werner Heisenberg, Max Born, et Pascual Jordan en 1925.

L'approche d'Heisenberg peut se résumer comme suit:

- l'utilisation de la mécanique de Hamilton qui décrit une particule de masse m au moyen de sa position q et de son impulsion p (on se place à une dimension pour simplifier),
- une analyse de Fourier du mouvement classique de cette particule supposée décrire une orbite classique de période T ,
- l'application des conditions de quantification de Bohr-Wilson-Sommerfeld:

$$\oint p dq = nh, \quad (1)$$

où n est un nombre entier, dit nombre quantique, et h une constante fondamentale qui, tout comme le produit pq , a les unités d'une action (Energie $\times$ Temps) et vaut:

$$h = 6.626\,069\,57(29) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 4.135\,667\,516(91) \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}, \quad (2)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054\,571\,726(47) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 6.582\,119\,28(15) \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}. \quad (3)$$

La constante fondamentale h est la constante de Planck et $\hbar$ la constante de Planck réduite.

- l'introduction de quantités à deux indices q_{nm} et p_{nm} dont Heisenberg a découvert que l'évolution temporelle peut s'écrire de manière très simple²

$$q_{nm}(t) = e^{i\omega_{nm}t} q_{nm}(0), \quad \omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar, \quad (4)$$

et de même pour $p_{nm}(t)$.

¹**Remarques concernant la bibliographie:** Il existe de nombreux ouvrages de référence en mécanique quantiques. Certains sont cités dans la bibliographie située à la fin de ces notes. En rapport avec les éléments de base abordés dans ces notes on pourra par exemple consulter: Cl. Aslangul [1], Tome 1, chapitres 9 et 10; C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Lalöe [2], Tome 1, Chapitres 1, 2; A. Messiah [4], Tome 1, Chapitres 2, 3, 4 et 5.

²L'équation (4) est la forme originelle de l'équation d'évolution de Heisenberg.

Born et Jordan ont ensuite compris que ces quantités à deux indices sont des éléments de matrice et que les combinaisons du type:

$$\sum_{k=0}^{N-1} q_{nk} p_{km}, \quad \sum_{k=0}^{N-1} p_{nk} q_{km}, \quad (5)$$

trouvées par Heisenberg, correspondent au produit de deux matrices Q et P de taille $N \times N$, $N \in \mathbb{N}^*$.³ Or le produit de deux matrices dépend en général de son ordre. En particulier: QP n'est pas égal à PQ , d'où proviennent les **relations de commutation canoniques**⁴

$$QP - PQ \stackrel{\text{d\'ef}}{=} [Q, P] = i\hbar \mathbf{1}, \quad [Q, Q] = [P, P] = 0, \quad (8)$$

où $\mathbf{1}$ désigne la matrice unité de taille $N \times N$. La relation de commutation (8) traduit l'impossibilité, au niveau microscopique, d'avoir à la fois une position et une impulsion bien définies. Cette relation est à l'origine du principe d'incertitude de Heisenberg qui stipule que la notion classique de trajectoire n'existe pas au niveau microscopique.

Une application spectaculaire de la mécanique matricielle a porté sur la quantification de l'oscillateur harmonique (OH).⁵ Le résultat obtenu concernant le spectre en énergie est donné par:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n \in \mathbb{N} \quad (\text{oscillateur harmonique unidimensionnel}), \quad (9)$$

où ω est la pulsation associée à l'oscillateur et n correspond au nombre de quanta de vibration. A l'époque le succès de l'équation (9) provenait du fait que

- dans la limite $n \gg 1$ la mécanique des matrices permet de retrouver la relation de Planck (1900)

$$E_n \simeq n\hbar\omega = nhf \quad (\text{relation de Planck}), \quad (10)$$

où f est la fréquence des oscillations.

- l'énergie de l'état fondamental, $n = 0$, de l'OH est non nulle

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega. \quad (11)$$

C'est l'**énergie dite de point zéro** de l'oscillateur. Elles sont une conséquence des fluctuations quantiques qui ne permettent jamais à la particule d'être totalement au repos.

2 La mécanique ondulatoire

La mécanique ondulatoire a pour base la fameuse dualité onde-corpuscule et les travaux de Planck, Bohr et de Broglie. Phénoménologiquement:

- la relation de Planck (10) traduit la nature corpusculaire de la lumière (photons),

³Dans toute la suite, les matrices et les opérateurs seront désignés par des lettres majuscules tandis que les variables ordinaires (éléments de matrice, valeurs propres) seront désignés par des lettres minuscules.

⁴La même année 1925, P. A. M. Dirac a remarqué que les relations de commutation de la mécanique quantique peuvent être obtenues à partir de leur équivalent classique au moyen de la transformation:

$$\{\bullet, \bullet\} \rightarrow \frac{[\bullet, \bullet]}{i\hbar}, \quad (6)$$

où $\{\bullet, \bullet\}$ est le crochet de Poisson de la mécanique de Hamilton défini par:

$$\{A, B\} \stackrel{\text{d\'ef}}{=} \frac{\partial A}{\partial q} \cdot \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial B}{\partial q} \cdot \frac{\partial A}{\partial p}. \quad (7)$$

⁵Notons que, dans le cadre de la mécanique des matrices, la quantification de l'OH est un problème essentiellement algébrique qui consiste à diagonaliser la matrice associée au Hamiltonien de ce modèle.

- l'hypothèse de de Broglie (1924) met en avant la nature ondulatoire de la matière en associant une longueur d'onde λ (ou un vecteur d'onde $\vec{k}$) à toute particule de masse m et de vitesse $\vec{v}$ (d'impulsion $\vec{p}$)

$$\lambda = \frac{h}{m|\vec{v}|} = \frac{h}{|\vec{p}|}, \quad \vec{p} = \hbar \vec{k}. \quad (12)$$

Se basant sur ces idées ainsi que sur les équations d'Hamilton-Jacobi⁶, Schrödinger parvient, en 1926, à construire la célèbre équation aux dérivées partielles qui porte son nom:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}, t), \quad (13)$$

où Δ est le Laplacien, $i^2 = -1$ et $\psi(\vec{r}, t)$ est la **fonction d'onde** qui contient toute l'information sur la particule de masse m plongée dans le potentiel $V(\vec{r})$. Elle joue un rôle central en mécanique ondulatoire puisque c'est cet **état dépendant du temps** qui remplace le concept classique de trajectoire. A un instant donné, la description de l'état d'une particule est donc beaucoup plus compliquée en mécanique quantique qu'en mécanique classique. En effet, cette description ne repose plus sur la donnée d'un nombre fini de composantes de la position et de la vitesse mais d'une infinité de paramètres: les valeurs de la fonction d'onde, $\psi(\vec{r}, t)$, en tous les points de l'espace.

Notons que les nombres complexes jouent un rôle de tout premier plan en mécanique quantique. L'équation de Schrödinger les fait intervenir explicitement et la fonction d'onde est ainsi une fonction à valeurs complexes.

On peut définir un espace des fonctions d'ondes et montrer que cet espace a toutes les propriétés d'un espace vectoriel sur le corps des complexes. On peut désigner par $\mathcal{E}$ cet espace qui est lié aux degrés de liberté de translation du système. La linéarité de l'équation de Schrödinger implique alors que

$$\text{Si } \psi_1 \in \mathcal{E} \quad \text{et} \quad \psi_2 \in \mathcal{E} \implies \psi = \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 \in \mathcal{E}, \quad (14)$$

où λ_1 et λ_2 sont des coefficients complexes. On peut définir un produit scalaire sur l'espace $\mathcal{E}$

$$(\phi, \psi) \stackrel{\text{déf}}{=} \int d^3\vec{r} \phi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}). \quad (15)$$

La définition (15) implique que ce produit scalaire est sesquilinéaire

$$(\phi, \psi) = (\psi, \phi)^*, \quad (16a)$$

$$(\phi, \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2) = \lambda_1 (\phi, \psi_1) + \lambda_2 (\phi, \psi_2), \quad (16b)$$

$$(\lambda_1 \phi_1 + \lambda_2 \phi_2, \psi) = \lambda_1^* (\phi_1, \psi) + \lambda_2^* (\phi_2, \psi). \quad (16c)$$

c'est-à-dire linéaire à droite et antilinéaire à gauche.

Deux applications spectaculaires ont permis à Schrödinger (avec l'aide d'Hermann Weyl pour les mathématiques associées aux équations aux dérivées partielles) de confirmer la validité de sa mécanique ondulatoire: ⁷

- l'équation de Schrödinger appliquée au problème de l'oscillateur harmonique unidimensionnel

$$V(x) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (\text{oscillateur harmonique unidimensionnel}), \quad (17)$$

redonne bien le résultat de Heisenberg (9),

- l'équation de Schrödinger appliquée au problème de l'atome d'hydrogène

$$V(r) \stackrel{\text{déf}}{=} -\frac{e'^2}{r}, \quad e'^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (\text{atome d'hydrogène}), \quad (18)$$

⁶La théorie de Hamilton et Jacobi est une formulation de la mécanique classique tentant d'établir une analogie entre la propagation d'une onde et le mouvement d'une particule.

⁷Notons que, dans le cadre de la mécanique ondulatoire, la quantification de l'OH et de l'atome H sont essentiellement des problèmes analytiques qui consistent à résoudre les équations aux dérivées partielles associées à ces modèles.

redonne bien le résultat de Bohr (1913) qui est lui-même en accord avec les expériences de spectroscopie:

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{e'^2}{a_0}, \quad a_0 = \frac{me'^2}{\hbar^2}, \quad n \in \mathbb{N}^* \quad (\text{atome d'hydrogène}), \quad (19)$$

où a_0 est le rayon de Bohr.

3 Lien entre mécanique matricielle et mécanique ondulatoire

Les deux constructions présentées ci-dessus sont deux écritures différentes mais totalement équivalentes de la mécanique quantique. Elles ont rapidement évolué vers une formulation plus unifiée. Pour ce faire, l'idée a été d'associer des **opérateurs** aux grandeurs physiques. Ces opérateurs agissent dans l'espace des états $\mathcal{E}$. On considérera des **opérateurs linéaires**. Soit A un tel opérateur, on a alors

$$A(\lambda_1 \psi_1(\vec{r}) + \lambda_2 \psi_2(\vec{r})) = \lambda_1 A\psi_1(\vec{r}) + \lambda_2 A\psi_2(\vec{r}), \quad (20)$$

où $\psi_i \in \mathcal{E}$ et $\lambda_i \in \mathbb{C}$ ($i = 1, 2$). Pour un opérateur A donné, on peut définir l'**opérateur adjoint**, noté $A^\dagger$, par:

$$(\phi, A\psi) \stackrel{\text{déf}}{=} (A^\dagger \phi, \psi). \quad (21)$$

Les grandeurs physiques sont associés à des **opérateurs auto-adjoints ou hermitiques**. Un opérateur hermitique B est défini par:

$$(\phi, B\psi) \stackrel{\text{déf}}{=} (B\phi, \psi) \Rightarrow B \text{ est hermitique sur la classe des fonctions } \psi \text{ et } \phi. \quad (22)$$

Tout comme pour la définition de l'adjoint, l'apparition explicite des fonctions ψ et ϕ dans la définition d'un opérateur hermitique sous entend que cette définition est relative à une certaine classe d'états de l'espace $\mathcal{E}$.

Pour un opérateur A il existe des fonctions ψ particulières qui sont les **fonctions propres** de A , notées: $\psi_{a_1}, \psi_{a_2}, \dots$, et qui sont telles que:

$$A\psi_{a_n}(\vec{r}) = a_n \psi_{a_n}(\vec{r}), \quad (23)$$

où les a_n sont les **valeurs propres** de A . L'ensemble des $\{a_n\}$ constitue le **spectre** de A (ici considéré comme étant discret).

Exemple 1: plaçons-nous en dimension 1 et considérons une particule de masse m dont l'état classique est décrit par sa position q et son impulsion p . Le passage à la mécanique quantique se fait en associant à q l'opérateur position Q et à p l'opérateur impulsion P . Admettons pour l'instant que ces opérateurs agissent sur des fonctions de $\mathcal{E}$ de la manière suivante

$$Qf(q) = qf(q), \quad Pf(q) = -i\hbar \frac{\partial f(q)}{\partial q}, \quad (\forall f \in \mathcal{E}). \quad (24)$$

L'action de Q est triviale: la fonction $f(q)$ est fonction propre de Q avec pour valeur propre q . L'action de P est moins triviale mais, combinée avec celle de Q , est compatible avec les relations de commutation canoniques (8) de la mécanique des matrices. On peut le voir explicitement en faisant agir le commutateur sur une fonction test $f \in \mathcal{E}$ et en se souvenant qu'un opérateur agit sur tout ce qui se trouve à sa droite

$$[Q, P]f(q) = (QP - PQ)f(q) = -i\hbar \left(q \frac{\partial}{\partial q} - \frac{\partial}{\partial q} q \right) f(q) = +i\hbar f(q). \quad (25)$$

On retrouve alors l'équation (8) sous forme d'une identité opératorielle

$$[Q, P] = i\hbar \mathbf{1}, \quad (26)$$

où $\mathbf{1}$ désigne ici l'opérateur identité dans l'espace des états $\mathcal{E}$.

Exemple 2: toujours en dimension 1, l'équation de Schrödinger (13) d'une particule de masse m plongée dans un potentiel $V(q)$ s'écrit

$$i\hbar \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + V(q) \right) \psi(q, t) = \left(\frac{P^2}{2m} + V(Q) \right) \psi(q, t), \quad (27)$$

où l'on a appliqué les équations (24) à l'envers. On voit ainsi apparaître, dans le dernier membre de droite de l'équation (27), l'opérateur associé au hamiltonien classique d'une particule de masse m plongée dans un potentiel $V(q)$:

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + V(q) \quad (\text{classique}). \quad (28)$$

Le passage à la mécanique quantique se fait en associant à la fonction de Hamilton, $H(q, p)$, un opérateur hamiltonien, $H(Q, P)$, qui est une fonction des opérateurs position et impulsion. L'équation de Schrödinger peut alors s'écrire

$$i\hbar \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} = H\left(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}\right) \psi(q, t). \quad (29)$$

Les considérations précédentes se généralisent directement au cas d'une particule dans $\mathbb{R}^D$

$$\boxed{\begin{aligned} \vec{R} f(\vec{r}) &= \vec{r} f(\vec{r}), & \vec{P} f(\vec{r}) &= -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}} f(\vec{r}) \quad (\forall f(\vec{r}) \in \mathcal{E}), \\ [R_a, P_b] &= i\hbar \delta_{a,b} \mathbf{1} \quad (a, b = 1, \dots, D), \end{aligned}} \quad (30)$$

où $\mathbf{1}$ est l'opérateur identité dans l'espace $\mathcal{E}$ et $\delta_{a,b}$ est le symbole de Kronecker

$$\delta_{a,b} = \begin{cases} 1 & \text{si } a = b; \\ 0 & \text{si } a \neq b. \end{cases} \quad (32)$$

4 Représentation-q et représentation-p

Dans les paragraphes précédents, la coordonnée a joué un rôle de tout premier plan qui fait que la représentation utilisée est la représentation en position ou représentation- q .

Il existe une autre représentation où c'est l'impulsion qui tient le rôle principal. C'est la représentation en impulsion ou représentation- p . En représentation- p , la fonction d'onde dépend de l'impulsion $\phi(\vec{p}, t)$ et on peut montrer que:

$$\boxed{\vec{P} g(\vec{p}) = \vec{p} g(\vec{p}), \quad \vec{R} g(\vec{p}) = +i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{p}} g(\vec{p}) \quad (\forall g \in \mathcal{E}).} \quad (33)$$

Ces deux représentations sont strictement équivalentes. On peut passer de l'une à l'autre au moyen de la transformation de Fourier (TF). Pour une particule dans $\mathbb{R}^D$ on définit la TF et son inverse de la manière suivante

$$\phi(\vec{p}, t) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{D/2}} \int_{\mathbb{R}^D} d^D \vec{r} \psi(\vec{r}, t) e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}, \quad (34)$$

$$\psi(\vec{r}, t) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{D/2}} \int_{\mathbb{R}^D} d^D \vec{p} \phi(\vec{p}, t) e^{+\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}, \quad (35)$$

où l'on a adopté une convention symétrique pour la TF et la TF inverse et des notations différentes pour la fonction et sa TF (une fonction est généralement différente de sa TF).

Remarque: tentons de justifier la forme de la représentation- q de l'opérateur P . Pour cela, on admettra que le lien entre représentation- q et - p est la transformée de Fourier. La preuve est ici donnée en dimension 1 mais se généralise aisément à une dimension quelconque. Partons alors de l'expression de la moyenne de P en représentation- p

$$\langle P \rangle = \int dp \phi(p)^* p \phi(p), \quad (36)$$

où l'on a négligé la dépendance temporelle de la fonction d'onde et supposé qu'en représentation- p l'opérateur P se réduit à la multiplication par p lorsqu'il agit sur une fonction de p . Substituons alors la TF 1D de $\psi(x)$:

$$\phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx \psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} px}, \quad (37)$$

dans l'équation (36) de manière à obtenir

$$\langle P \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \iint dp dx \psi^*(x) e^{\frac{i}{\hbar} px} p \phi(p), \quad (38)$$

où le membre de droite ne fait intervenir que des variables ordinaires. On peut alors réécrire

$$e^{\frac{i}{\hbar} px} p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{\frac{i}{\hbar} px}, \quad (39)$$

et supposer que l'intégrand est suffisamment régulier pour pouvoir inverser les intégrales et sortir la dérivée. En isolant alors l'intégrale sur p , il vient

$$\langle P \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \int dp \phi(p) e^{\frac{i}{\hbar} px}, \quad (40)$$

où la dernière intégrale correspond à la TF inverse de $\psi(x)$. La moyenne se réduit alors à

$$\langle P \rangle = \int dx \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x), \quad (41)$$

ce qui permet d'identifier la représentation- q de l'opérateur P avec $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$.

5 Interprétation probabiliste de la fonction d'onde

L'interprétation probabiliste de la fonction d'onde a été développée dans les années 1925-1927, essentiellement par Born et Heisenberg. De cette interprétation, il résulte que

$$\boxed{\rho(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}, t)^* \psi(\vec{r}, t) \equiv \text{densité de probabilité.}} \quad (42)$$

La fonction d'onde étant complexe, elle ne peut représenter une probabilité. On notera toutefois que

$$\boxed{\psi(\vec{r}, t) \text{ est une amplitude de probabilité.}} \quad (43)$$

On peut alors interpréter

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 d^D \vec{r}, \quad (44)$$

comme la probabilité de trouver la particule décrite par la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$, à la position $\vec{r}$ à $d^D \vec{r}$ près, à l'instant t .

Remarque: la dimension de ψ se déduit directement du fait que $|\psi|^2$ est une densité de probabilité. Pour une particule dans $\mathbb{R}^D$ on a

$$[\psi] = \frac{1}{(\text{longueur})^{D/2}}. \quad (45)$$

Par analogie avec l'hydrodynamique on peut montrer qu'il existe une équation de continuité qui correspond à une équation locale de conservation de la probabilité (grandeur globalement conservée):

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0, \quad (46a)$$

$$\rho(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}, t)^* \psi(\vec{r}, t), \quad (46b)$$

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{2im} \left(\psi(\vec{r}, t)^* \vec{\nabla}_{\vec{r}} \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t) \vec{\nabla}_{\vec{r}} \psi(\vec{r}, t)^* \right), \quad (46c)$$

où ρ est la densité de probabilité de présence de la particule et $\vec{j}$ la densité de courant de probabilité associée.

La somme des probabilités devant être égale à l'unité on a

$$\int_{\mathbb{R}^D} d^D \vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1 \quad (\forall t), \quad (47)$$

qui correspond à la normalisation de la fonction d'onde. Pour qu'une fonction soit normalisable, il faut que cette intégrale converge. C'est le cas des fonctions dites de carré sommable. L'espace des états de la mécanique ondulatoire est donc l'espace des fonctions de carré sommable (ou un sous-espace de cet ensemble), noté L^2 .

Remarque 1: les ondes planes sont l'exemple même de fonctions non normalisables.

Remarque 2: puisque l'équation de Schrödinger est linéaire en temps, il suffit de normaliser ψ à un instant donné pour qu'elle reste normalisée $\forall t$.

Bien entendu, les résultats précédents se généralisent directement au cas de la représentation- p .

6 Probabilités et moyennes

Le dernier paragraphe a mis en avant le caractère intrinsèquement probabiliste de la mécanique quantique. Les grandeurs physiques sont des variables aléatoires soumises à des fluctuations. Comme nous l'avons déjà remarqué, du fait des fluctuations quantiques, même la notion classique de trajectoire disparaît au niveau microscopique.

Plaçons-nous en représentation- q et supposons que la fonction d'onde soit normalisable. On définit alors les moyennes temporelles de fonctions des opérateurs position et/ou impulsion par les formules suivantes

$$\langle f(\vec{R}) \rangle(t) = \int_{\mathbb{R}^D} \psi(\vec{r}, t)^* f(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t), \quad (48)$$

$$\langle g(\vec{P}) \rangle(t) = \int_{\mathbb{R}^D} \psi(\vec{r}, t)^* g(-i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}}) \psi(\vec{r}, t). \quad (49)$$

$$\langle h(\vec{R}, \vec{P}) \rangle(t) = \int_{\mathbb{R}^D} \psi(\vec{r}, t)^* h(\vec{r}, -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}}) \psi(\vec{r}, t). \quad (50)$$

Ces formules assurent que la valeur moyenne d'une grandeur physique, qui est une quantité mesurable expérimentalement, est bien réelle. Elle se généralisent aisément au cas de la représentation- p .

Deux cas particuliers sont importants (on se place en dimension 1 pour simplifier les choses). D'une part, le calcul des moyennes temporelles de X et P

$$\langle X \rangle(t) = \int dx \psi(x, t)^* x \psi(x, t) \quad \langle P \rangle(t) = \int dx \psi(x, t)^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x, t). \quad (51)$$

D'autre part l'estimation des fluctuations de ces grandeurs par rapport à leur valeur moyenne. Ce dernier calcul passe par l'évaluation des moments d'ordre deux des variables aléatoires

$$\langle X^2 \rangle(t) = \int dx \psi(x, t)^* x^2 \psi(x, t) \quad \langle P^2 \rangle(t) = \int dx \psi(x, t)^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \psi(x, t), \quad (52)$$

qu'il faut ensuite centrer afin d'obtenir les écarts quadratiques moyens:

$$\Delta x = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}, \quad \Delta p = \sqrt{\langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2}. \quad (53)$$

On peut alors montrer que

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\forall \psi), \quad (54)$$

qui est le principe d'incertitude de Heisenberg.

Remarques:

- 2 opérateurs qui ne commutent pas sont dits **incompatibles** (c'est le cas de X et P).
- c'est l'incompatibilité (la non-commutativité) des opérateurs qui engendre les relations d'incertitude de Heisenberg.
- de manière générale:

$$\text{pour deux opérateurs (hermitiques) } A \text{ et } B \text{ tels que: } [A, B] = iC, \\ \text{on a: } \Delta a \Delta b \geq \frac{1}{2} |\langle C \rangle|.$$

(la preuve repose sur l'utilisation des inégalités de Schwartz).

7 Particule libre. Onde plane et paquet d'ondes

Considérons une particule libre de masse m dans un espace à une dimension (1D). L'équation de Schrödinger 1D avec $V = 0$ s'écrit

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2}. \quad (55)$$

Cette équation aux dérivées partielles admet une solution du type:

$$\psi(x, t) = C e^{i(kx - \omega t)}, \quad (56)$$

où $C \in \mathbb{C}$, à la condition que k et ω soient reliés par la relation

$$\omega \equiv \omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}. \quad (57)$$

C'est la relation de dispersion de l'onde de matière. La dualité onde-corpuscule nous permet alors de relier ω à $E/\hbar$ et k à $p/\hbar$ ce qui redonne bien l'énergie classique associée à une particule libre $E = p^2/2m$.⁸

L'onde plane est l'exemple type d'une fonction d'onde non-normalisable. Puisque $|\psi|^2 = |C|^2$, la densité de probabilité de présence de la particule est constante dans tout l'espace. On se retrouve donc dans le cas extrême où, semble-t-il, $\Delta x = \infty$ et $\Delta p = 0$, sans pour autant que l'on puisse donner un sens aux intégrales intervenant dans les calculs des moyennes, puisqu'elles sont divergentes. L'onde plane, qui est l'onde la plus simple à laquelle on puisse penser, apparaît donc comme inadaptée à la représentation de l'état physique d'une particule. Afin de remédier à cette pathologie, deux types de "régularisations" sont généralement utilisées:

1. on peut contraindre la particule à se déplacer dans un volume fini; par exemple, une boîte de dimension linéaire L et imposer certaines conditions aux limites (fixes ou périodiques). Les intégrales sont alors de nouveau convergentes. L'idée est alors de faire tous les calculs avec ce paramètre L et, à la fin, de faire tendre $L \rightarrow \infty$, les grandeurs physiques ne devant pas dépendre de L .
2. une autre possibilité est d'appliquer le principe de superposition. En superposant des ondes planes d'impulsion différentes on parvient à introduire un certain $\Delta p \neq 0$, ce qui conduit à une localisation spatiale de la particule: $\Delta x < \infty$. Une telle superposition porte le nom de paquet d'ondes. C'est cette régularisation que nous allons considérer dans ce paragraphe.

⁸Remarquons que le même raisonnement appliqué à une autre solution possible: $\psi(x, t) = C e^{-i(kx - \omega t)}$, conduirait à une énergie négative: $E = -p^2/2m$, et est donc à rejeter.

Superposons donc des ondes planes de manière à obtenir une solution du type:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp A(p) e^{\frac{i}{\hbar}(px - E(p)t)}, \quad (58)$$

où $A(p)$ est une fonction qui peut être complexe et qui est suffisamment régulière pour que l'intégrale converge. La convention adoptée en écrivant l'équation (58) est celle de la TF puisque

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp A(p) e^{\frac{i}{\hbar}px}, \quad (59)$$

et $A(p)$ apparaît comme étant la TF de la fonction d'onde associée à l'état initial, $\psi(x, 0)$. La raison pour laquelle cette convention a été adoptée est que la TF encode la dualité entre l'espace (direct) des positions et l'espace (réciproque) des impulsions. Or cette dualité est équivalente au principe d'incertitude puisque, d'après les propriétés de la TF, à une fonction étendue dans l'espace direct correspond une fonction étroite dans l'espace réciproque, et vice versa. En effet, sachant que

- l'extension spatiale de $\psi(x)$ est donnée par l'écart quadratique sur la position Δx ,
- l'extension spatiale de $\phi(p)$ est donnée par l'écart quadratique sur l'impulsion Δp ,

on retrouve bien le fait qu'une particule est d'autant plus localisée dans l'espace direct que l'incertitude sur son impulsion est grande, et vice versa.

Illustrons les arguments du paragraphe précédent par un exemple. Prenons:

$$A(p) = \left(\frac{a^2}{2\pi\hbar^2} \right)^{1/4} e^{-\frac{a^2}{4\hbar^2}(p-p_0)^2}, \quad (60)$$

qui correspond à un paquet d'ondes gaussien dans l'espace des impulsions, centré autour de p_0 et d'extension $\hbar/a$. Cette fonction est bien régulière et la fonction d'onde de l'équation (60) a été normalisée à l'unité. Toutes les intégrales convergent et le résultat des calculs

$$\langle P \rangle = p_0, \quad \langle P^2 \rangle = p_0^2 + \frac{\hbar^2}{a^2}, \quad \Delta p = \frac{\hbar}{a}, \quad (61)$$

est en accord avec l'allure de la fonction (60). En utilisant la représentation- p de l'opérateur position, on obtient de même:

$$\langle X \rangle = 0, \quad \langle X^2 \rangle = \frac{a^2}{4}, \quad \Delta x = \frac{a}{2}, \quad (62)$$

qui montre que la largeur du paquet d'ondes dans l'espace des positions, Δx , est bien inversement proportionnelle à Δp . Le principe d'incertitude est donc satisfait avec cette particularité du paquet d'onde gaussien qu'il a une incertitude minimale:

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2} \quad (\text{paquet d'ondes gaussien}). \quad (63)$$

A ce point, notons que la particularité de la fonction gaussienne est que sa TF est aussi une gaussienne. Le calcul de la TF inverse de l'équation (60) donne en effet:

$$\psi(x) = \left(\frac{2}{\pi a^2} \right)^{1/4} e^{ik_0 x - \frac{x^2}{a^2}}. \quad (64)$$

La fonction $\psi(x)$ a les dimensions d'une densité de probabilité en dimension 1 et est automatiquement normalisée à l'unité puisque sa TF l'était. Sa largeur est de l'ordre de a et est bien inversement proportionnelle à la largeur de $A(p)$. De plus, $\psi(x)$ est une fonction complexe, ce qui traduit le fait que la particule a une impulsion $p_0 = \hbar k_0$, en accord avec sa TF $A(p)$. Remarquons enfin que le module de $\psi(x)$ est pair, ce qui implique que la particule est, en moyenne, à l'origine à l'instant initial. Ces considérations basées sur l'analyse dimensionnelle et des arguments de symétrie sont confirmées par les calculs. A l'aide du paquet d'ondes (64) il est aisé de retrouver le résultat des équations (62) et (61).

A ce point, il est intéressant de considérer deux cas limites:

- $a \rightarrow \infty$ pour lequel on a: $\Delta x \rightarrow \infty$ et $\Delta p \rightarrow 0$. Dans cette limite $\psi(x)$ doit tendre vers une onde plane d'extension spatiale infinie et de nombre d'onde k_0 tandis que $A(p)$ doit se réduire à une fonction très localisée autour de $p = p_0$.
- $a \rightarrow 0$ pour lequel on a: $\Delta x \rightarrow 0$ et $\Delta p \rightarrow \infty$. Ce cas correspond à un paquet ultra-localisé autour de l'origine dans l'espace des coordonnées et dont l'impulsion est quelconque.

Afin de procéder de manière plus quantitative, réécrivons les paquets d'ondes (60) et (64) en fonction de Δp et Δx , respectivement.

$$A(p) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta p} \right)^{1/2} e^{-\frac{(p-p_0)^2}{4\Delta p^2}} = \left(2\sqrt{2\pi} \Delta p \right)^{1/2} \delta^{(\Delta p)}(p - p_0), \quad (65a)$$

$$\psi(x) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta x} \right)^{1/2} e^{ik_0 x - \frac{x^2}{4\Delta x^2}} = \left(2\sqrt{2\pi} \Delta x \right)^{1/2} e^{ik_0 x} \delta^{(\Delta x)}(x), \quad (65b)$$

où l'on a introduit la fonction

$$\delta^{(\varepsilon)}(z) = \frac{1}{2\sqrt{\pi} \varepsilon} e^{-\frac{z^2}{4\varepsilon^2}}. \quad (66)$$

Dans l'équation (66) le terme en facteur de l'exponentielle est tel que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dz \delta^{(\varepsilon)}(z) = 1. \quad (67)$$

La fonction $\delta^{(\varepsilon)}(z)$ a les dimensions de $1/z$ puisque ε et z ont les mêmes dimensions. Cette fonction a une largeur de l'ordre de ε et une hauteur de l'ordre de $1/\varepsilon$. Lorsque $\varepsilon \rightarrow 0$, la fonction $\delta^{(\varepsilon)}(z)$ devient infiniment haute et étroite. Dans cette limite elle tend vers la "fonction" δ de Dirac:

$$\delta(z) \stackrel{\text{déf}}{=} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \delta^{(\varepsilon)}(z) \quad (\text{"fonction" } \delta \text{ de Dirac}). \quad (68)$$

La "fonction" δ de Dirac est non-analytique comme en témoigne le fait que:

$$\delta(z) = \begin{cases} \infty & \text{si } z = 0; \\ 0 & \text{si } z \neq 0. \end{cases} \quad (69)$$

Elle n'est donc pas véritablement une fonction au sens ordinaire du terme mais plutôt une fonction généralisée ou une distribution. C'est une fonction paire qui est telle que:

$$\delta(cz) = \frac{1}{|c|} \delta(z), \quad \delta(-x) = \delta(x) \quad (\text{fonction paire}). \quad (70)$$

Une autre propriété très importante de la fonction δ est:

$$\int_{z_{\min}}^{z_{\max}} dz f(z) \delta(z - z_0) = \begin{cases} f(z_0) & \text{si } z_{\min} \leq z_0 \leq z_{\max}; \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (71)$$

Revenons alors au cas du paquet d'ondes gaussien en représentation- p (65a). On peut alors définir:

$$\phi(p) = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{1}{(2\sqrt{2\pi} \Delta p)^{1/2}} A(p) = \delta(p - \hbar k_0), \quad (72)$$

qui correspond à la représentation- p de la fonction d'onde d'une particule dont l'impulsion est parfaitement bien déterminée. La fonction d'onde correspondante en représentation- q est donnée par la TF inverse:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \delta(p - \hbar k_0) e^{\frac{i}{\hbar} p x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ik_0 x}, \quad (73)$$

qui est bien une onde plane. Inversement, la TF de ψ permet de visualiser le fait qu'un état d'impulsion parfaitement bien déterminé correspond à une combinaison linéaire d'ondes planes occupant tout l'espace

$$\delta(p - \hbar k_0) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{i}{\hbar}(p - \hbar k_0)x}, \quad (74)$$

ce qui est en accord avec le principe d'incertitude. De la dernière équation, on déduit aussi les formules d'intégration suivantes qui sont très importantes en pratique:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{i}{\hbar}(p - \hbar k_0)x} = 2\pi\hbar \delta(p - \hbar k_0) \quad (75)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-i(k - k_0)x} = 2\pi \delta(k - k_0). \quad (76)$$

Ces formules permettent par exemple de donner un sens au produit scalaire de deux ondes planes $\psi_{k_1}(x)$ et $\psi_{k_2}(x)$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi_{k_1}^*(x) \psi_{k_2}(x) = \delta(k_2 - k_1), \quad (\psi_{k_i}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ik_i x}). \quad (77)$$

On peut bien sûr donner l'équivalent de ces résultats en représentation-p. Par exemple:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar}p(x' - x'')} = 2\pi\hbar \delta(x' - x''). \quad (78)$$

8 Bilan du cours

- La mécanique quantique est intimement liée à la mécanique analytique (la mécanique de Hamilton en particulier). Il faut connaître l'expression des hamiltoniens de l'oscillateur harmonique (OH) et de l'atome d'hydrogène (H).
- Les premiers résultats spectaculaires des mécaniques matricielle et ondulatoire ont porté sur l'OH et l'atome H. Il faut connaître l'expression du spectre de l'OH 1D et de l'atome H. Il faut connaître l'expression de la longueur d'onde de de Broglie.
- L'état d'une particule quantique est représenté par une fonction d'onde qui appartient à un espace (l'espace des fonctions d'ondes ou des états). Il faut savoir qu'il existe des états normalisables et non-normalisables et pouvoir donner des exemples de chaque. Il faut savoir ce qu'est un paquet d'ondes. Il faut savoir normaliser un état.
- Il existe deux représentations ($-p$ et $-q$). Il faut savoir utiliser la représentation la plus adaptée à un calcul donné.
- Les grandeurs physiques sont des opérateurs agissant sur les fonctions de l'espace des états. Il faut connaître l'expression des opérateurs $\vec{R}$ et $\vec{P}$ dans les deux représentations.
- Deux opérateurs qui ne commutent pas sont dits incompatibles. Il faut connaître les relations de commutation canoniques.
- L'incompatibilité entre deux opérateurs est à l'origine du principe d'incertitude (fluctuations quantiques).
- L'incompatibilité entre $\vec{R}$ et $\vec{P}$ est liée à la dualité (au sens de la transformée de Fourier) entre l'espace direct (des positions) et l'espace réciproque (des impulsions). Il faut connaître les définitions de la TF et de la TF inverse et savoir les appliquer.
- La mécanique quantique a un caractère intrinsèquement probabiliste. Il faut savoir calculer des moyennes et écarts quadratiques.
- Il faut savoir ce qu'est une fonction δ de Dirac et en connaître les principales propriétés.

9 Petits exercices

1. La mécanique de Hamilton décrit un système mécanique constitué d'une particule dans $\mathbb{R}^D$ au moyen des composantes de sa coordonnée q_α et de son impulsion p_α ($\alpha = 1, \dots, D$).
 - (a) Evaluer les crochets de Poisson: $\{q_\alpha, p_\beta\}$, $\{q_\alpha, q_\beta\}$ et $\{p_\alpha, p_\beta\}$.
 - (b) Comparer les résultats obtenus à ceux de la mécanique quantique (31).

2. Considérons une particule dans $\mathbb{R}^D$. Evaluer le commutateur: $[\vec{R}, \vec{P}]$, faisant intervenir les *vecteurs* $\vec{R}$ et $\vec{P}$. Comparer le résultat obtenu à celui de: $[R_\alpha, P_\beta]$, faisant intervenir les composantes de ces mêmes vecteurs ($\alpha, \beta = 1, \dots, D$).
3. Justifier la forme du courant de probabilité (46c). Quel est le courant de probabilité associé à une onde plane?
4. Montrer qu'en représentation- p , l'opérateur position $\vec{R}$ est représenté par l'opérateur différentiel $+i\hbar\vec{\nabla}_p$.
5. A partir de l'équation (65b), montrer que, dans la limite $\Delta x \rightarrow 0$, la fonction d'onde en représentation- q peut s'écrire: $\psi(x) = \delta(x)$ et qu'il lui correspond une fonction d'onde en représentation- p $\phi(p) = 1/\sqrt{2\pi\hbar}$. En déduire qu'un état dont la position est parfaitement bien déterminée correspond à une combinaison linéaire d'ondes ayant toutes les impulsions possibles.

Références

- [1] Cl. Aslangul, *Mécanique Quantique*, De Boeck (2012).
- [2] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique Quantique*, Hermann (1997).
- [3] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, John Wiley and Sons (3ème édition 1998).
- [4] A. Messiah, *Mécanique quantique*, Dunod (2003).
- [5] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics, Revised Edition*, Addison Wesley (1994).
J. J. Sakurai, Jim J. Napolitano, *Modern Quantum Mechanics: International Edition*, Pearson (2010).