

Avant-propos

La mécanique quantique est une source inépuisable de questions et d'observations expérimentales fascinantes. On en trouve des exemples en physique fondamentale comme en physique appliquée, dans des questions mathématiques tout comme dans les débats animés sur son interprétation et ses implications philosophiques.

Un enseignement de mécanique quantique repose avant tout sur un cours théorique, illustré par des exercices simples, souvent formels. Mais réduire la physique quantique à ce type d'activité est frustrant, pour l'élève et pour le maître, car il y a peu d'éléments que l'on puisse comparer à la réalité expérimentale. Pendant longtemps, des années 1950 aux années 1970, les seules applications concrètes de l'enseignement de base de physique quantique semblaient réduites à des exemples liés à la physique atomique et nucléaire, que l'on savait transformer en des problèmes exactement solubles reliés à telle ou telle catégorie de fonctions spéciales.

Dans les vingt dernières années, les choses se sont transformées radicalement. Le développement des hautes technologies en donne de multiples illustrations. Le puits carré à une dimension était longtemps resté un problème académique pour débutants. L'essor des nanotechnologies, des boîtes quantiques et des super-réseaux en physique des semi-conducteurs a considérablement élevé son statut social comme celui de l'oscillateur harmonique. Par voie de conséquence, on a pu donner de plus en plus d'importance à l'aspect physique des phénomènes plutôt qu'à l'habileté technique à manipuler les recueils de fonctions spéciales.

Depuis 1980, de nombreuses questions de fond soulevées dès la naissance de la mécanique quantique ont trouvé des réponses expérimentales. Les expériences d'interférences de neutrons et le problème de la mesurabilité de la phase de la fonction d'onde en sont un exemple. La percée la plus fondamentale dans ce domaine est la violation des inégalités de Bell et la démonstration des propriétés des états intriqués. Plus récemment, les expériences effectuées sur la décohérence et le célèbre paradoxe du chat de Schrödinger ont ravivé de façon quantitative, et pas seulement rhétorique, l'intérêt que l'on pouvait porter sur les fondements et l'interprétation de la mécanique quantique.

Ce livre contient une série de problèmes sur les aspects contemporains de la physique quantique, qu'ils soient théoriques ou expérimentaux. Tous reposent sur des cas concrets, même si nous avons délibérément allégé certains aspects mathématiques ou expérimentaux afin d'aboutir le plus vite possible à une appréhension de la physique elle-même.

La plupart de ces problèmes ont été posés lors d'examens à l'École polytechnique. Le fait que ces examens comptent pour un concours d'accès à la Fonction publique nous a contraints à trouver chaque année un sujet original. La meilleure façon a été de rechercher les thèmes dans la littérature scientifique récente, puis de les adapter à ce que savaient nos élèves. Ce travail, que nous avons mené avec plusieurs de nos collègues, s'est révélé une passionnante source de discussion pour nous-mêmes. Nous y avons appris beaucoup de choses, les uns et les autres, en mêlant les connaissances de nos spécialités respectives.

Une première version de ce livre, dont le contenu diffère de celui-ci pour environ 50%, a été publiée en anglais en 2000 chez Springer-Verlag sous le titre *The Quantum Mechanics Solver*. L'intérêt qu'il a suscité chez nos collègues étrangers nous a poussé à en faire une version, nécessairement modernisée, pour le public de langue française. Pour nos élèves de l'École polytechnique, premiers destinataires de ce texte, cette version remplace le traditionnel « poly » publié chaque année. Nous espérons que le changement de format ne sera pas trop gênant.

Dans cette version française, nous avons inclus un aide-mémoire sur les éléments et formules utiles de mécanique quantique. Nous avons également indiqué dans un tableau les chapitres de notre livre *Mécanique Quantique* (Editions de l'École polytechnique, 2003) auquel chaque problème fait appel. Enfin, nous avons regroupé ces problèmes en trois grands thèmes : A) Particules élémentaires, noyaux et atomes ; B) Intrication quantique et mesure ; C) Systèmes complexes.

Nous remercions tous les collègues qui nous ont aidés, soit en suggérant des thèmes de problèmes, soit en les rédigeant avec nous. Nous saluons la mémoire de Gilbert Grynberg qui avait écrit une première version du problème sur le paradoxe EPR et les inégalités de Bell. Nous sommes particulièrement redevable à Philippe Grangier, auteur d'un grand nombre d'idées ou de problèmes : chat de Schrödinger, mesure quantique idéale, thermomètre quantique. Nous remercions François Jacquet, James Rich et André Rougé pour le problème sur les oscillations des neutrinos, et Gérard Bastard pour celui portant sur les boîtes quantiques.

Palaiseau, Janvier 2004

*Jean-Louis Basdevant
Jean Dalibard*

Constantes physiques

Unités :

Angström	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ (\sim taille d'un atome)
Fermi	$1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$ (\sim taille d'un noyau)
Electron-volt	$1 \text{ eV} = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Constantes fondamentales :

Constante de Planck	$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ $\hbar = h/2\pi = 1,05457 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ $= 6,5821 \cdot 10^{-22} \text{ MeV s}$
Vitesse de la lumière	$c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$ $\hbar c = 197,327 \text{ MeV fm} \simeq 1973 \text{ eV \AA}$
Perméabilité du vide	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$, $\epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = 8,6174 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23}$
Charge de l'électron	$q_e = -q = -1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ et $e^2 = q^2/(4\pi\epsilon_0)$
Masse de l'électron	$m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, $m_e c^2 = 0,51100 \text{ MeV}$
Masse du proton	$m_p = 1,67262 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, $m_p c^2 = 938,27 \text{ MeV}$ $m_p/m_e = 1836,15$
Masse du neutron	$m_n = 1,67493 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, $m_n c^2 = 939,57 \text{ MeV}$
Constante de structure fine (sans dimension)	$\alpha = e^2/(\hbar c) = 1/137,036$
Rayon classique de l'électron	$r_e = e^2/(m_e c^2) = 2,818 \cdot 10^{-15} \text{ m}$
Longueur d'onde de Compton de l'électron	$\lambda_c = h/(m_e c) = 2,426 \cdot 10^{-12} \text{ m}$
Rayon de Bohr	$a_1 = \hbar^2/(m_e e^2) = 0,52918 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Energie d'ionisation de l'hydrogène	$E_I = m_e e^4/(2\hbar^2) = \alpha^2 m_e c^2/2 = 13,6057 \text{ eV}$
Constante de Rydberg	$R_\infty = E_I/(hc) = 1,09737 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
Magnéton de Bohr	$\mu_B = q_e \hbar/(2m_e) = -9,2740 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ $= -5,7884 \cdot 10^{-5} \text{ eV T}^{-1}$
Magnéton nucléaire	$\mu_N = q \hbar/(2m_p) = 5,0508 \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$ $= 3,1525 \cdot 10^{-8} \text{ eV T}^{-1}$

Les valeurs mises à jour peuvent être consultées sur
<http://wulff.mit.edu/constants.html>

Liens avec le cours de mécanique quantique de l'École polytechnique
Jean-Louis Basdevant et Jean Dalibard, Éditions de l'École polytechnique et Ellipses (2003)

	Problèmes (partie A)						Problèmes (partie B)						Problèmes (partie C)						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Chapitre du cours																			
1. Phénomène quantiques	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
2. La fonction d'onde	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
3. Grands nombres	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4. Systèmes simples											•								
5. Principes de la M.Q.	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
6. Systèmes à deux états	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
7. Commutation des observables																			
8. Expérience de Stern et Gerlach	•						•						•						
9. Méthodes d'approximation						•													•
10. Le moment cinétique	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
11. Description des atomes						•													
12. Spin 1/2 et RMN	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
13. Addition des J						•													
14. États intriqués, EPR																			
15. Lagrangien et Hamiltonien																			•
16. Particules identiques						•													
17. Évolution des systèmes																			•

Aide-mémoire

Nous avons regroupé dans les quelques pages qui suivent les résultats essentiels du cours de mécanique quantique. Il va de soi que la lecture de cet aide-mémoire ne saurait remplacer l'étude approfondie du cours lui-même.

1 Principes

1.1. L'espace de Hilbert

La première étape dans le traitement d'un problème physique par la mécanique quantique consiste à identifier l'espace de Hilbert approprié au problème. Un espace de Hilbert est un espace vectoriel sur le corps des nombres complexes, muni d'un produit scalaire. Les vecteurs de l'espace sont appelés kets et notés $|\psi\rangle$. Le produit scalaire est entre le ket $|\psi_1\rangle$ et le ket $|\psi_2\rangle$ est noté $\langle\psi_2|\psi_1\rangle$. Il est linéaire en $|\psi_1\rangle$ et antilinéaire en $|\psi_2\rangle$ et on a :

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle = (\langle\psi_2|\psi_1\rangle)^* .$$

1.2. Définition de l'état d'un système : cas pur

L'état d'un système physique est entièrement défini à tout instant t par un vecteur de l'espace de Hilbert de norme 1, noté $|\psi(t)\rangle$. Le principe de superposition entraîne que si $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ sont deux états possibles pour un système physique donné, alors toute combinaison linéaire

$$|\psi\rangle \propto c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle$$

est également un état possible du système. Le coefficient de proportionnalité doit être choisi pour que $\langle\psi|\psi\rangle = 1$.

1.3. Mesure

À toute grandeur physique A est associé un opérateur \hat{A} auto-adjoint (ou hermitien) de l'espace de Hilbert. Dans une mesure de la quantité physique A , les seuls résultats possibles sont les valeurs propres a_α de \hat{A} .

Considérons un système initialement (juste avant la mesure de A) dans l'état $|\psi\rangle$. La probabilité $\mathcal{P}(a_\alpha)$ de trouver le résultat a_α est

$$\mathcal{P}(a_\alpha) = \left\| \hat{P}_\alpha |\psi\rangle \right\|^2 ,$$

où \hat{P}_α est le projecteur sur le sous-espace propre \mathcal{E}_α associé à la valeur propre a_α .

Après la mesure de \hat{A} ayant donné le résultat a_α , l'état du système est proportionnel à $\hat{P}_\alpha|\psi\rangle$ (projection du paquet d'ondes).

Une mesure unique donne essentiellement un renseignement sur l'état du système après la mesure. Le renseignement qu'on obtient sur l'état avant mesure est très « pauvre » : si la mesure a donné le résultat a_α , l'état $|\psi\rangle$ n'était pas auparavant dans le sous-espace orthogonal à \mathcal{E}_α .

Pour acquérir des informations précises sur l'état avant mesure, il faut disposer de N systèmes indépendants, tous préparés dans le même état $|\psi\rangle$ (avec $N \gg 1$). En effectuant sur N_1 systèmes la mesure d'une observable \hat{A}_1 (valeurs propres $\{a_{1,\alpha}\}$), sur N_2 systèmes la mesure de \hat{A}_2 (valeurs propres $\{a_{2,\alpha}\}$), et ainsi de suite (avec $\sum_{i=1}^p N_i = N$), on peut déterminer la loi de distribution des $a_{i,\alpha}$, et donc les $\|\hat{P}_{i,\alpha}|\psi\rangle\|^2$. Si les p opérateurs \hat{A}_i sont bien choisis, cela détermine de manière non ambiguë l'état de départ $|\psi\rangle$.

1.4. Évolution hamiltonienne

Quand le système n'est soumis à aucune observation, l'évolution de son vecteur d'état est donnée par l'équation de Schrödinger

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

L'opérateur hermitien $\hat{H}(t)$ est l'hamiltonien (opérateur associé à l'énergie) du système à l'instant t .

Plaçons-nous dans le cas d'un système isolé, dont l'hamiltonien est indépendant du temps. Les états propres $|\phi_n\rangle$ de l'hamiltonien, solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle ,$$

forment une base orthogonale de l'espace de Hilbert particulièrement utile. En effet, une fois l'état initial $|\psi(0)\rangle$ décomposé sur cette base, on connaît immédiatement son expression à n'importe quel instant :

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n \alpha_n |\phi_n\rangle \quad \rightarrow \quad |\psi(t)\rangle = \sum_n \alpha_n e^{-iE_n t/\hbar} |\phi_n\rangle .$$

Les coefficients α_n valent $\alpha_n = \langle \phi_n | \psi(0) \rangle$, soit

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n e^{-iE_n t/\hbar} |\phi_n\rangle \langle \phi_n | \psi(0) \rangle .$$

1.5. Ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC)

Un ensemble $\{\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{X}\}$ forme un ECOC si tous les opérateurs commutent deux à deux et si leur base propre commune $\{|\alpha, \beta, \dots, \xi\rangle\}$ est unique (à un facteur de phase près).

La mesure de l'ensemble des quantités physiques $\{A, B, \dots, X\}$ sur un système donné permet de préparer ce système de manière certaine : si ces mesures ont donné les résultats α pour A , β pour B , \dots , ξ pour \hat{X} , alors l'état du système est avec certitude $|\alpha, \beta, \dots, \xi\rangle$.

1.6. États intriqués

Considérons un système quantique \mathcal{S} formé de deux sous-systèmes \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 . L'espace de Hilbert dans lequel on décrit \mathcal{S} est le produit tensoriel des espaces de Hilbert \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 associés respectivement à \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 . Si l'on note $\{|\alpha_m\rangle\}$ une base de \mathcal{S}_1 et $\{|\beta_n\rangle\}$ une base de \mathcal{S}_2 , une base possible de l'espace de Hilbert du système total est $\{|\alpha_m\rangle \otimes |\beta_n\rangle\}$.

Tout vecteur d'état possible du système total s'écrit :

$$|\Psi\rangle = \sum_{m,n} C_{m,n} |\alpha_m\rangle \otimes |\beta_n\rangle .$$

Si ce vecteur peut s'écrire $|\Psi\rangle = |\alpha\rangle \otimes |\beta\rangle$, où $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ sont des vecteurs de \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 respectivement, on dit qu'on a un état factorisé.

Un vecteur d'état $|\Psi\rangle$ quelconque n'est généralement pas factorisé : il y a alors des corrélations quantiques entre les deux sous-systèmes, et $|\Psi\rangle$ est appelé *état intriqué*.

1.7. Mélange statistique et opérateur densité

Quand on a une connaissance imparfaite du système, du fait d'une mesure incomplète par exemple, on ne connaît pas exactement son vecteur d'état. On le décrit alors par un opérateur densité $\hat{\rho}$ dont les propriétés sont les suivantes :

- L'opérateur densité est hermitien et sa trace vaut 1.
- Toutes les valeurs propres Π_n de l'opérateur densité sont positives ou nulles. L'opérateur densité peut donc s'écrire

$$\hat{\rho} = \sum_n \Pi_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| ,$$

où les $|\phi_n\rangle$ sont les états propres de $\hat{\rho}$ et où les Π_n s'interprètent comme une distribution de probabilité. Pour un cas pur, toutes les valeurs propres Π_n sont nulles sauf une qui vaut 1.

- La probabilité de trouver le résultat a_α lors de la mesure de la grandeur physique A est donnée par

$$\mathcal{P}(a_\alpha) = \text{Tr} \left(\hat{P}_\alpha \hat{\rho} \right) = \sum_n \Pi_n \langle \phi_n | \hat{A} | \phi_n \rangle .$$

L'état du système après mesure est $\hat{\rho}' \propto \hat{P}_\alpha \hat{\rho} \hat{P}_\alpha$.

- Tant que le système n'est soumis à aucune observation, l'évolution de son opérateur densité est donnée par

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)] .$$

2 Résultats généraux

2.1. Relations d'incertitude

Considérons $2N$ systèmes physiques identiques et indépendants, tous préparés dans le même état $|\psi\rangle$ (on prend $N \gg 1$). Pour N d'entre eux, on effectue la mesure d'une grandeur physique A ; pour les N autres, on mesure une autre grandeur physique B . Les écarts-type Δa et Δb des deux séries de mesures vérifient l'inégalité

$$\Delta a \Delta b \geq \frac{1}{2} \left| \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle \right| .$$

2.2. Théorème d'Ehrenfest

On considère un système évoluant sous l'effet de l'hamiltonien $\hat{H}(t)$ et une observable $\hat{A}(t)$. La valeur moyenne de cette observable évolue alors selon :

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

En particulier, si \hat{A} est indépendante du temps et si elle commute avec \hat{H} , alors la valeur moyenne $\langle a \rangle$ est constante.

3 Le cas d'une particule ponctuelle : physique ondulatoire

3.1. Fonction d'onde

Pour une particule ponctuelle sans spin, l'espace de Hilbert est constitué par l'ensemble des fonctions de carré sommable. Le vecteur d'état $|\psi\rangle$ est une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$. La quantité $|\psi(\mathbf{r})|^2$ représente la densité de probabilité de trouver la particule au point \mathbf{r} . La transformée de Fourier $\varphi(\mathbf{p})$:

$$\varphi(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \psi(\mathbf{r}) d^3r$$

donne l'amplitude de probabilité pour trouver la particule avec l'impulsion \mathbf{p} .

3.2. Opérateurs

Parmi les opérateurs associés aux quantités physiques usuelles, on trouve :

- L'opérateur position $\hat{r} \equiv (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$, qui consiste à multiplier par \mathbf{r} la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$.
- L'opérateur impulsion \hat{p} dont l'action sur la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ est l'opération $-i\hbar\nabla$.
- L'hamiltonien (ou opérateur énergie) pour une particule placée dans un potentiel $V(\mathbf{r})$:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2M} + V(\hat{r}) \quad \rightarrow \quad \hat{H}\psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) ,$$

où M est la masse de la particule.

3.3. Continuité de la fonction d'onde

Si le potentiel V est continu, les états propres de l'hamiltonien $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ sont continus et de dérivée continue. Ceci reste vrai si on modélise le potentiel $V(\mathbf{r})$ par une fonction en escalier : ψ et ψ' restent continues même en un point où $V(\mathbf{r})$ est discontinu.

On considère également des sauts de potentiel infini (par exemple $V(x) = +\infty$ pour $x < 0$ et $V(x) = 0$ pour $x \geq 0$). En un tel point ($x = 0$ dans notre exemple), $\psi(x)$ reste continue et s'annule ($\psi(0) = 0$); la dérivée première $\psi'(x)$ est alors discontinue.

À une dimension, on utilise enfin des potentiels en distribution de Dirac, par exemple $V(x) = g\delta(x)$. La fonction d'onde est continue en ce point et la discontinuité de la dérivée s'obtient en intégrant l'équation de Schrödinger sur un voisinage du point où se trouve la distribution de Dirac [$\psi'(0_+) - \psi'(0_-) = (2Mg/\hbar^2)\psi(0)$ dans notre exemple].

3.4. Relation d'incertitude position impulsion

En utilisant le résultat général indiqué ci-dessus, on trouve :

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \quad \rightarrow \quad \Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2 ,$$

et de même pour les axes y et z .

4 Le moment cinétique et le spin

4.1. Observable de moment cinétique

On appelle observable de moment cinétique $\hat{\mathbf{J}}$ un ensemble de trois opérateurs $\{\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z\}$ vérifiant les relations de commutation

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z , \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar \hat{J}_x , \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar \hat{J}_y .$$

Le moment cinétique orbital par rapport à l'origine $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ est une observable de moment cinétique.

L'observable $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ commute avec chacune des trois composantes \hat{J}_i . On peut donc trouver une base propre commune à \hat{J}^2 et une de ces trois composantes \hat{J}_i . On choisit traditionnellement $i = z$.

4.2. Valeurs propres du moment cinétique

Les valeurs propres de \hat{J}^2 sont de la forme $\hbar^2 j(j+1)$ avec j entier ou demi-entier. Dans un sous-espace propre correspondant à une valeur de j donnée, les valeurs propres de \hat{J}_z sont de la forme

$$\hbar m , \quad \text{avec } m \in \{-j, -j+1, \dots, j-1, j\} \quad (2j+1 \text{ valeurs}) .$$

Les états propres correspondants sont notés $|\alpha, j, m\rangle$, où α représente les autres nombres quantiques nécessaires pour définir complètement l'état. On

peut passer de $|\alpha, j, m\rangle$ à $|\alpha, j, m \pm 1\rangle$ grâce aux opérateurs $\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$:

$$\hat{J}_{\pm}|\alpha, j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |\alpha, j, m \pm 1\rangle .$$

4.3. Moment cinétique orbital d'une particule ponctuelle

Pour un moment cinétique orbital, seules les valeurs entières de j et m sont permises. On note traditionnellement $\ell = j$ dans ce cas. Les états propres $\psi(\mathbf{r})$ de \hat{L}^2 et \hat{L}_z s'écrivent en coordonnées sphériques $R(r) Y_{\ell, m}(\theta, \varphi)$, où la fonction radiale $R(r)$ est quelconque et où les fonctions $Y_{\ell, m}$ sont les harmoniques sphériques. Les premières d'entre elles sont :

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} , \quad Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta ,$$

$$Y_{1,1}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} , \quad Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} .$$

4.4. Le spin

En plus de son moment cinétique orbital, une particule peut avoir un moment cinétique intrinsèque appelé spin. Le spin, qu'on note traditionnellement $j = s$, peut prendre des valeurs demi-entières ou entières.

L'électron, le proton, le neutron sont des particules de spin $s = 1/2$, pour lesquelles il y a donc deux valeurs de m : $m = \pm 1/2$. Dans la base $|s = 1/2, m = \pm 1/2\rangle$, les opérateurs $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ ont pour matrices :

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} , \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} , \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} .$$

4.5. Addition de moments cinétiques

Considérons un système \mathcal{S} formé de deux sous-systèmes \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 , de moment cinétique $\hat{\mathbf{J}}_1$ et $\hat{\mathbf{J}}_2$. L'observable $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2$ est une observable de moment cinétique. Dans le sous espace correspondant à des valeurs données j_1 et j_2 (de dimension $(2j_1 + 1) \times (2j_2 + 1)$), les valeurs possibles pour le nombre quantique j associé au moment cinétique total $\hat{\mathbf{J}}$ sont :

$$j = |j_1 - j_2| , |j_1 - j_2| + 1 , \dots , j_1 + j_2 ,$$

avec, pour chaque valeur de j , les $2j + 1$ valeurs de m : $m = -j, -j + 1, \dots, j$. Par exemple, en additionnant deux spins $1/2$, on peut obtenir un moment cinétique 0 (état singulet $j = m = 0$) et trois états de moment cinétique 1 (états triplets $j = 1, m = 0, \pm 1$).

Le passage de la base découplée $|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$ à la base couplée $|j_1, j_2 ; j, m\rangle$ se fait par l'intermédiaire des coefficients de Clebsch-Gordan :

$$|j_1, j_2 ; j, m\rangle = \sum_{m_1 m_2} C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, m} |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle .$$

5 Problèmes exactement solubles

5.1. L'oscillateur harmonique

On se limite pour simplifier au cas à une dimension. Le potentiel harmonique s'écrit $V(x) = m\omega^2 x^2/2$. Les échelles naturelles de longueur et d'impulsion sont

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad p_0 = \sqrt{\hbar m\omega}.$$

En introduisant les opérateurs réduits $\hat{X} = \hat{x}/x_0$ et $\hat{P} = \hat{p}/p_0$, on trouve :

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{P}^2 + \hat{X}^2), \quad \text{avec } [\hat{X}, \hat{P}] = i.$$

Il est utile d'introduire les opérateurs d'annihilation et de création \hat{a} et \hat{a}^\dagger :

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} + i\hat{P}), \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} - i\hat{P}), \quad [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1.$$

On a alors

$$\hat{H} = \hbar\omega (\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1/2).$$

Les énergies propres de \hat{H} sont $(n + 1/2)\hbar\omega$, avec n entier positif ou nul. Ces valeurs propres sont non dégénérées et les états propres correspondants sont notés $|n\rangle$. On a :

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$$

et

$$\begin{aligned} \hat{a} |n\rangle &= \sqrt{n} |n-1\rangle \quad \text{si } n > 0, \\ &= 0 \quad \text{si } n = 0. \end{aligned}$$

Les fonctions d'onde correspondant à ces états propres sont les fonctions de Hermite. En particulier, l'état fondamental $|n=0\rangle$ est donné par :

$$\psi_0(x) = \frac{1}{\pi^{1/4} \sqrt{x_0}} \exp(-x^2/2x_0^2).$$

Les problèmes d'oscillateurs harmoniques à un nombre quelconque de dimensions se déduisent de ces résultats.

5.2. Le potentiel coulombien (états liés)

On s'intéresse au mouvement d'un électron dans le champ électrostatique créé par le noyau. On note μ la masse réduite ($\mu = m_e m_p / (m_e + m_p) \simeq m_e$) et on pose $e^2 = q^2 / (4\pi\epsilon_0)$. Comme le potentiel coulombien est invariant par rotation, on peut chercher une base propre commune à l'hamiltonien \hat{H} et à \hat{L}^2 et \hat{L}_z . Les états liés sont caractérisés par les 3 nombres quantiques n, ℓ, m avec :

$$\psi_{n,\ell,m}(\mathbf{r}) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi),$$

où les $Y_{\ell,m}$ sont les harmoniques sphériques. Les énergies propres correspondantes sont de la forme

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2} \quad \text{avec} \quad E_I = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \simeq 13,6 \text{ eV} .$$

Le nombre quantique principal n est un entier strictement positif et ℓ peut prendre toutes les valeurs entières de 0 à $n-1$. La dégénérescence totale (en m et en ℓ) d'un niveau d'énergie est n^2 (sans tenir compte de la dégénérescence de spin). La fonction d'onde radiale $R_{n,\ell}$ est de la forme :

$$R_{n,\ell}(r) = r^\ell P_{n,\ell}(r) \exp(-r/(na_1)) , \quad \text{avec} \quad a_1 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \simeq 0,53 \text{ \AA} .$$

$P_{n,\ell}(r)$ est un polynôme de degré $n - \ell - 1$ appelé polynôme de Laguerre. La longueur a_1 est le rayon de Bohr. L'état fondamental s'écrit en particulier $\psi_{1,0,0}(\mathbf{r}) = e^{-r/a_1} / \sqrt{\pi a_1^3}$.

6 Méthodes d'approximation

6.1. Les perturbations stationnaires

On considère un hamiltonien \hat{H} indépendant du temps, qui s'écrit sous la forme $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$. On suppose connue la solution du problème aux valeurs propres de \hat{H}_0 :

$$\hat{H}_0 |n, r\rangle = E_n |n, r\rangle \quad , \quad r = 1, 2, \dots, p_n$$

où la dégénérescence de la valeur propre E_n est p_n . On suppose également que le terme $\lambda \hat{H}_1$ est suffisamment faible pour n'apporter que de petites perturbations au spectre de \hat{H}_0 .

Cas non dégénéré. Dans ce cas, $p_n = 1$ et l'énergie propre de \hat{H} qui se raccorde à E_n quand $\lambda \rightarrow 0$ vaut :

$$\tilde{E}_n = E_n + \lambda \langle n | \hat{H}_1 | n \rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k | \hat{H}_1 | n \rangle|^2}{E_n - E_k} + O(\lambda^3) .$$

L'état propre correspondant est :

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{\langle k | \hat{H}_1 | n \rangle}{E_n - E_k} |k\rangle + O(\lambda^2)$$

Cas dégénéré. Pour obtenir les énergies propres de \hat{H} à l'ordre 1 en λ , et les états propres à l'ordre 0 en λ , il faut diagonaliser la restriction de $\lambda \hat{H}_1$ au sous-espace propre de \hat{H}_0 associé à la valeur propre E_n , c'est-à-dire rechercher

les p_n solutions de l'équation dite « séculaire » :

$$\begin{vmatrix} \langle n, 1 | \lambda \hat{H}_1 | n, 1 \rangle - \Delta E & \dots & \langle n, 1 | \lambda \hat{H}_1 | n, p_n \rangle \\ \vdots & \langle n, r | \lambda \hat{H}_1 | n, r \rangle - \Delta E & \vdots \\ \langle n, p_n | \lambda \hat{H}_1 | n, 1 \rangle & \dots & \langle n, p_n | \lambda \hat{H}_1 | n, p_n \rangle - \Delta E \end{vmatrix} = 0.$$

Les énergies perturbées sont $\tilde{E}_{n,r} = E_n + \Delta E_r$, $r = 1, \dots, p_n$. La dégénérescence est en général levée (au moins partiellement) par la perturbation.

6.2. Méthode variationnelle pour le niveau fondamental

Soit $|\psi\rangle$ un état normé quelconque ; la valeur moyenne de l'énergie dans cet état est supérieure ou égale à l'énergie E_0 du niveau fondamental : $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0$. Pour déterminer une borne supérieure de E_0 , on se donne donc une classe de fonctions d'essai, dépendant d'un ou plusieurs paramètres, et on cherche le minimum de $\langle E \rangle$ pour ces fonctions. Le minimum obtenu est toujours supérieur à l'énergie E_0 .

7 Particules identiques

Toutes les particules de la nature appartiennent à l'une ou l'autre des deux classes suivantes :

- Les bosons, qui sont des particules de spin entier. Le vecteur d'état d'un système de N bosons identiques est totalement symétrique par rapport à l'échange de deux quelconques de ces particules.
- Les fermions, qui sont de particules de spin demi-entier. Le vecteur d'état d'un système de N fermions identiques est totalement antisymétrique par rapport à l'échange de deux quelconques de ces particules.

Donnons nous une base $\{|n_i\rangle, i = 1, 2, \dots\}$ de l'espace des états à une particule. Considérons un système à N particules identiques, que nous numérotions arbitrairement de 1 à N .

(a) Si les particules sont des bosons, le vecteur d'état décrivant l'état physique avec N_1 particules dans l'état $|n_1\rangle$, N_2 particules dans l'état $|n_2\rangle$, etc., vaut :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{1}{\sqrt{N_1! N_2! \dots}} \sum_P |1 : n_{P(1)} ; 2 : n_{P(2)} ; \dots ; N : n_{P(N)}\rangle,$$

où la somme porte sur les $N!$ permutations d'un ensemble à N éléments.

(b) Si les particules sont des fermions, l'état correspondant à une particule dans l'état $|n_1\rangle$, une particule dans l'état $|n_2\rangle$, etc., est donné par le déterminant de Slater :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |1 : n_1\rangle & |1 : n_2\rangle & \dots & |1 : n_N\rangle \\ |2 : n_1\rangle & |2 : n_2\rangle & \dots & |2 : n_N\rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ |N : n_1\rangle & |N : n_2\rangle & \dots & |N : n_N\rangle \end{vmatrix}.$$

Comme le vecteur d'état est antisymétrique, on ne peut pas mettre deux fermions dans le même état quantique (principe d'exclusion de Pauli).

8 Évolution des systèmes

8.1. Oscillation de Rabi

On considère un système à deux niveaux $|\pm\rangle$, d'hamiltonien $\hat{H}_0 = \hbar\omega_0|+\rangle\langle+|$. On couple ces deux niveaux par un hamiltonien \hat{H}_1 :

$$\hat{H}_1 = \frac{\hbar\omega_1}{2} (e^{-i\omega t}|+\rangle\langle-| + e^{i\omega t}|-\rangle\langle+|) .$$

On suppose le système dans l'état $|-\rangle$ à l'instant 0. La probabilité de trouver le système dans l'état $|+\rangle$ à l'instant t vaut :

$$P(t) = \frac{\omega_1^2}{\Omega^2} \sin^2(\Omega T/2) \quad \text{avec} \quad \Omega^2 = (\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2 .$$

8.2. Perturbations dépendant du temps

On considère un système d'hamiltonien $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$. On suppose connus les états propres $|n\rangle$ de \hat{H}_0 et les énergies propres correspondantes E_n . Le système est à l'instant $t = 0$ dans l'état propre $|i\rangle$ de \hat{H}_0 . À l'ordre 1 en \hat{H}_1 , l'amplitude de probabilité de trouver le système dans un autre état propre $|f\rangle$ à l'instant t est :

$$a(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i(E_f - E_i)t'/\hbar} \langle f|\hat{H}_1(t')|i\rangle dt' .$$

Pour une perturbation H_1 indépendante du temps, la probabilité vaut :

$$P(t) = |a(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\langle f|\hat{H}_1|i\rangle|^2 \frac{\sin^2(\omega t/2)}{(\omega/2)^2} ,$$

où on a posé $\hbar\omega = E_f - E_i$.

8.3. Règle d'or de Fermi et décroissance exponentielle

On considère un système d'hamiltonien non perturbé \hat{H}_0 . Le système est initialement dans un état propre $|i\rangle$ d'énergie E_i . On suppose que cet état est couplé à un continuum $\{|f\rangle\}$ d'états propres de \hat{H}_0 par la perturbation indépendante du temps \hat{V} . On suppose pour simplifier que les éléments de matrice $\langle f|\hat{V}|i\rangle$ dépendent seulement de l'énergie E_f de l'état $|f\rangle$.

À l'ordre le plus bas non nul en \hat{V} , ce couplage confère une durée de vie finie τ au niveau $|i\rangle$: la probabilité de trouver le système dans l'état $|i\rangle$ à l'instant $t > 0$ vaut $e^{-t/\tau}$ avec :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|\hat{V}|i\rangle|^2 \rho(E_i) .$$

L'élément de matrice $\langle f|\hat{V}|i\rangle$ est évalué pour un état $|f\rangle$ d'énergie $E_f = E_i$. La fonction $\rho(E)$ représente la densité d'états finals et vaut respectivement pour des particules non relativistes de masse m ($E = p^2/2m$) ou ultra-relativistes ($E = cp$, par exemple des photons) :

$$\rho_{\text{non rel.}}(E) = \frac{mL^3\sqrt{2mE}}{2\pi^2\hbar^3} \quad \rho_{\text{ultra rel.}}(E) = \frac{L^3E^2}{2\pi^2\hbar^3c^3}.$$

La quantité L^3 représente le volume de quantification. Considérons une transition atomique modélisée par un système à deux niveaux, un état excité $|e\rangle$ et un état fondamental $|g\rangle$, séparés par l'énergie $\hbar\omega$ et couplés par une transition dipolaire électrique. La durée de vie τ conférée au niveau excité par le processus d'émission spontanée est donnée par :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\omega^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} \left| \langle e|\hat{\mathbf{D}}|g\rangle \right|^2,$$

où $\hat{\mathbf{D}}$ est l'opérateur dipole électrique.

9 Processus de collision

9.1. Approximation de Born

On considère la diffusion élastique d'une particule de masse m non relativiste par un potentiel $V(\mathbf{r})$. A l'ordre 2 en V , la section efficace de diffusion d'un état d'impulsion \mathbf{p} vers un état d'impulsion \mathbf{p}' vaut :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\tilde{V}(\mathbf{p} - \mathbf{p}')|^2, \quad \text{avec} \quad \tilde{V}(\mathbf{q}) = \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}/\hbar} V(\mathbf{r}) d^3r.$$

Exemple : potentiel de Yukawa. On prend

$$V(r) = g \frac{\hbar c}{r} e^{-r/a},$$

ce qui donne en posant $p = \hbar k$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{2mgca^2}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{(1 + 4a^2k^2 \sin^2(\theta/2))^2} \quad (\text{Born}),$$

où θ représente l'angle entre \mathbf{p} et \mathbf{p}' . La section efficace totale vaut alors :

$$\sigma(k) = \left(\frac{2mgca}{\hbar} \right)^2 \frac{4\pi a^2}{1 + 4k^2 a^2} \quad (\text{Born}).$$

Dans le cas où la portée a tend vers l'infini, on retrouve le résultat du potentiel coulombien :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{g\hbar c}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \quad (\text{exact}),$$

où $E = p^2/(2m)$.

9.2. Diffusion par un système composé

On considère une particule a de masse m subissant une diffusion élastique sur un système composé de n particules b_1, \dots, b_n . Ces n particules forment un état lié de fonction d'onde $\psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$. La section efficace de diffusion à l'approximation de Born vaut

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\mathcal{V}(\mathbf{p} - \mathbf{p}')|^2 \quad \text{avec} \quad \mathcal{V}(\mathbf{q}) = \sum_j \tilde{V}_j(\mathbf{q}) F_j(\mathbf{q}) .$$

Le potentiel V_j représente l'interaction entre la particule a et la particule b_j . Le facteur de forme F_j est défini par :

$$F_j(\mathbf{q}) = \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j/\hbar} |\psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d^3r_1 \dots d^3r_j \dots d^3r_n .$$

Des phénomènes d'interférences sont généralement observables entre les différents \mathbf{q} contribuant à la somme définissant $\mathcal{V}(\mathbf{q})$. Dans le cas d'une distribution de charge, \tilde{V} est l'amplitude de diffusion Rutherford et le facteur de forme F est la transformée de Fourier de la densité de charge.

9.3. Théorie générale de la diffusion

Pour étudier le problème général de la diffusion d'une particule de masse m par un potentiel $V(\mathbf{r})$, il est utile de chercher les états propres de $\hat{H} = \hat{p}^2/(2m) + V(\mathbf{r})$ d'énergie $E = \hbar^2 k^2/(2m)$ positive, et ayant pour forme asymptotique

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Big|_{r \rightarrow \infty} \sim e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + f(k, \mathbf{u}, \mathbf{u}') \frac{e^{ikr}}{r} ,$$

ce qui correspond à la superposition d'une onde plane incidente $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ et d'une onde diffusée. Un tel état est appelé *état stationnaire de diffusion*. L'amplitude de diffusion f dépend de l'énergie, de la direction incidente $\mathbf{u} = \mathbf{k}/k$, et de la direction d'observation $\mathbf{u}' = \mathbf{r}/r$. La section efficace différentielle est :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(k, \mathbf{u}, \mathbf{u}')|^2 .$$

L'amplitude de diffusion est donnée par l'équation implicite

$$f(k, \mathbf{u}, \mathbf{u}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d^3r' \quad \text{avec} \quad \mathbf{k}' = k\mathbf{u}' .$$

On retrouve l'approximation de Born en prenant $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \simeq e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}$.

9.4. Diffusion à basse énergie

Quand la longueur d'onde de la particule incidente $\lambda \sim k^{-1}$ est grande devant la portée du potentiel, l'amplitude f ne dépend plus de \mathbf{u} et \mathbf{u}' , au moins si le potentiel décroît plus vite que r^{-3} à l'infini. La diffusion est isotrope. La limite réelle $a_s = -\lim_{k \rightarrow 0} f(k)$ est appelée longueur de diffusion.