

# 14

## Mécanique classique et mécanique quantique

La mécanique quantique est une généralisation de la mécanique classique nécessaire afin de rendre compte des phénomènes physiques à l'échelle microscopique. Dans la première section de ce chapitre, on va introduire historiquement et conceptuellement la mécanique quantique. La deuxième section est consacrée au fondements de la mécanique quantique. La troisième section traitera de la chimie quantique. Finalement, dans la quatrième section, on discutera de l'information quantique.

### 14.1 Introduction historique à la mécanique quantique

#### 14.1.1 Loi de Planck et effet photoélectrique

Je vous propose de commencer par une introduction historique à la mécanique quantique qui débute au tournant du XX<sup>e</sup> siècle. En 1900, le célèbre physicien allemand Max Planck introduit la constante fondamentale  $h$  qui porte son nom afin de décrire avec succès le rayonnement du corps noir. Un corps noir est un objet idéal qui absorbe parfaitement tout le rayonnement qu'il reçoit. Cette absorption donne lieu à une agitation thermique qui provoque l'émission d'un rayonnement déterminé par la température  $T$  du corps noir.

Planck a trouvé mathématiquement la loi qui interpole les lois de Rayleigh-Jeans et de Wien décrivant la densité d'énergie interne  $u_\nu$  du rayonnement d'un corps noir de température  $T$  pour de basses et de hautes fréquences  $\nu$  respectivement (Fig. 14.1),

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \quad (\text{loi de Planck})$$
$$u_\nu = \frac{8\pi k_B T \nu^2}{c^3} \quad \text{où} \quad h\nu \ll k_B T \quad (\text{loi de Rayleigh-Jeans}) \quad (14.1)$$

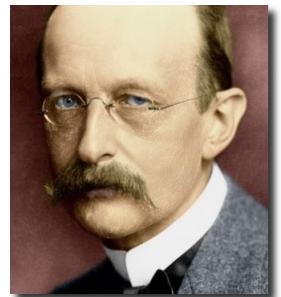
$$u_\nu = \frac{\nu^3}{A} \exp\left(-\frac{B \nu}{T}\right) \quad \text{où} \quad A = \frac{c^3}{8\pi h} \quad \text{et} \quad B = \frac{h}{k_B} \quad \text{et} \quad h\nu \gg k_B T \quad (\text{loi de Wien})$$

où  $c$  est la vitesse de propagation de la lumière dans le vide et  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Initialement, Planck cherchait à faire tendre sa constante  $h$  vers 0 pour retrouver un comportement classique, sans succès... Cette constante lui a valu le prix Nobel de physique en 1918. On peut citer comme exemple de corps noir les étoiles, les lampes à incandescence ou l'univers après le Big Bang. Le rayonnement cosmologique est le meilleur exemple connu de rayonnement de corps noir.

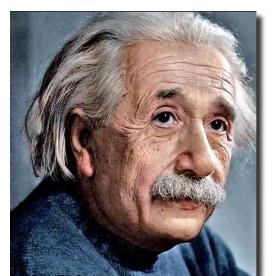
En 1905, Albert Einstein s'est inspiré de cette formule et a postulé que l'énergie du rayonnement  $E$  ne prenait que des valeurs discrètes et qu'elle était proportionnelle à la fréquence  $v$  des ondes électromagnétiques,

$$E = h\nu \quad (14.2)$$

Il a reçu le prix Nobel de physique en 1921 pour cette découverte de l'effet photoélectrique.



Max Planck



Albert Einstein

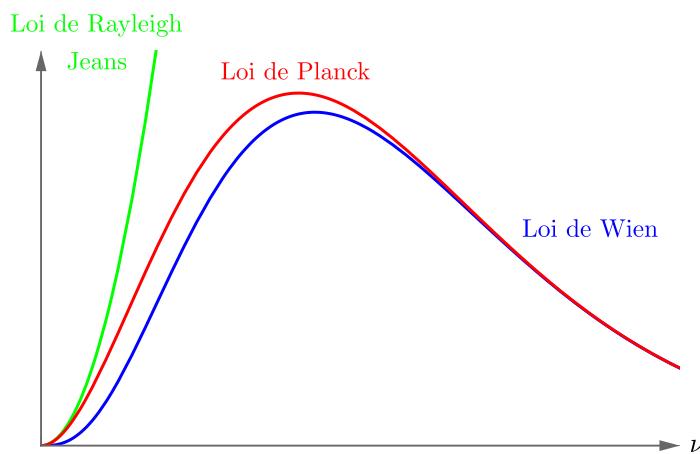


FIGURE 14.1 La loi de Planck interpole la loi de Rayleigh-Jeans à basses fréquences, c'est-à-dire  $h\nu \ll k_B T$ , et la loi de Wien à hautes fréquences, c'est-à-dire  $h\nu \gg k_B T$ .

#### 14.1.2 Modèle atomique de Bohr-Sommerfeld

En 1909, Ernest Rutherford réalise au Cavendish Laboratory de l'université de Cambridge une célèbre expérience où il bombarde une feuille d'or ultra fine de particules  $\alpha$ , qui sont des noyaux d' ${}^4\text{He}$ . Pour la découverte de ces particules, il a reçu le prix Nobel de chimie en 1908. En observant que les particules  $\alpha$  ne sont quasiment pas déviées par la feuille, il en déduit que les atomes sont constituées quasiment entièrement de vide. Cette expérience invalide le modèle du “pain aux raisins” de son directeur de Laboratoire, J.J. Thomson, le physicien qui a découvert l'électron (Fig. 14.2). Rutherford propose en 1911 un nouveau modèle nucléaire de l'atome où les électrons se déplacent autour d'un noyau formé de protons sous l'effet de la force électrique attractive exercée par le noyau (Fig. 14.2).

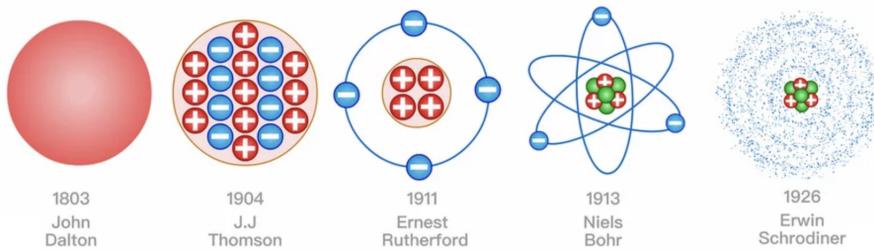


FIGURE 14.2 Modèle atomique monolithique de Dalton (1803), modèle atomique du “pain aux raisins” de Thomson (1904), modèle atomique nucléaire de Rutherford (1911), modèle atomique en orbites quantifiées de Bohr (1913) et modèle atomique en orbitales de Schrödinger (1926).

Ernest Rutherford



J.J. Thomson

Ce modèle a un défaut majeur : les observations des spectres d'émission des atomes révèlent que le rayonnement émis par les atomes a un spectre discret, c'est-à-dire que la fréquence de ce rayonnement ne prend que des valeurs discrètes caractéristiques pour chaque type d'atome. Pour remédier à ce problème, le physicien Niels Bohr, qui avait été postdoctorant dans le laboratoire de Thomson à Cambridge et était postdoctorant dans le laboratoire de Rutherford à Manchester, propose d'améliorer le modèle de Rutherford en postulant que l'énergie des électrons sur les orbites ne peut prendre que des valeurs discrètes ou quantifiées  $E_n$  où  $n \in \mathbb{N}$  (Fig. 14.2). Lorsque qu'un électron effectue une transition d'une orbite d'énergie  $E_{n_2}$  vers une orbite d'énergie  $E_{n_1}$  plus faible, il émet ainsi un quantum de rayonnement électromagnétique, surnommé photon de fréquence spécifique  $\nu$  d'après l'effet photoélectrique (14.2) d'Einstein (Fig. 14.3),

$$E_{n_2} - E_{n_1} = h\nu \quad \text{où} \quad n_2 > n_1 \quad (14.3)$$

L'atome d'hydrogène est un système à deux corps : le noyau constitué du proton et l'électron.

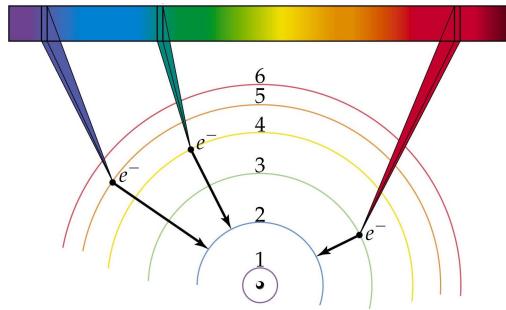


FIGURE 14.3 Dans le modèle de Bohr, la transition d'un électron d'une orbite d'énergie  $E_{n_2}$ , où  $n_2 \in \{3, 4, 5\}$ , vers une autre orbite d'énergie de plus faible  $E_{n_1}$ , où  $n_1 = 2$ , donne lieu à l'émission d'un photon de fréquence caractéristique  $\nu$ .

Etant donné que la masse du proton  $m_p$  est trois ordres de grandeur supérieure à la masse de l'électron  $m_e$ , la masse réduite  $\mu$  de l'atome d'hydrogène est quasiment celle de l'électron,

$$\frac{m_p}{m_e} = 1836.15 \quad \text{ainsi} \quad \mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} \simeq m_e \quad (14.4)$$

Le mouvement réduit de l'atome d'hydrogène est donc celui de l'électron autour du proton qu'on peut dorénavant considérer comme fixe. L'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre l'électron et le proton est le potentiel électrique de Coulomb,

$$V_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_p q_e}{r} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (14.5)$$

où  $q_e = e < 0$  est la charge électrique de l'électron,  $q_p = -e > 0$  est la charge électrique du proton et  $\epsilon_0$  est la permittivité électrique du vide. L'énergie potentielle de Coulomb (14.5) a une structure analogue à l'énergie potentielle gravitationnelle (9.53). En remplaçant les masses par les charges et la constante de la gravitation  $G$  par  $-1/4\pi\epsilon_0$  dans l'énergie potentielle gravitationnelle  $V_G$ , on obtient l'énergie potentielle de Coulomb. Ainsi, par analogie avec l'énergie mécanique du mouvement gravitationnel (9.51), l'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène s'écrit,

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 + V_C = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (14.6)$$

La force électrique de Coulomb exercée par le proton sur l'électron a la forme suivante,

$$\mathbf{F}_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_p q_e}{r^2} \hat{\mathbf{r}} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \hat{\mathbf{r}} \quad (14.7)$$

où  $\hat{\mathbf{r}}$  est le vecteur radial unitaire orienté du proton vers l'électron. La force de Coulomb  $\mathbf{F}_C$  a une structure analogue à la force de la gravitation universelle  $\mathbf{F}_G$  où les masses ont été remplacées par les charges et la constante de la gravitation  $G$  par  $-1/4\pi\epsilon_0$ . Pour un électron, qui se déplace sur une orbite circulaire de rayon  $r$  à vitesse  $v$  et subit une accélération centripète  $\mathbf{a}_c$  due à la force de Coulomb  $\mathbf{F}_C$  exercée par le noyau, la loi du mouvement s'écrit,

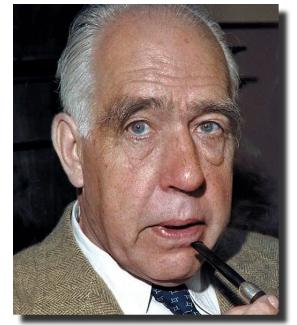
$$\mathbf{F}_C = m_e \mathbf{a}_c = - m_e \frac{v^2}{r} \hat{\mathbf{r}} \quad (14.8)$$

En identifiant les forces de Coulomb dans les équations (14.7) et (14.8), on obtient l'équation scalaire du mouvement de l'électron,

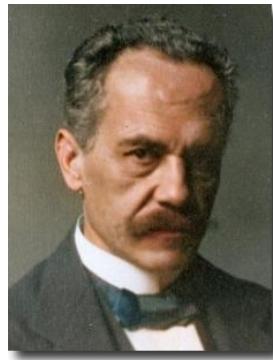
$$m_e \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad (14.9)$$

Dans le modèle atomique de Bohr, l'énergie quantifiée (14.158) de l'électron sur la  $n^e$  orbite s'écrit,

$$E_n = \frac{1}{2} m_e v_n^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_n} \quad (14.10)$$



Niels Bohr



Arnold Sommerfeld

où  $v_n$  est la vitesse de l'électron et  $r_n$  est le rayon de cette orbite circulaire. Dans ce modèle, l'équation quantifiée du mouvement de l'électron (14.9) s'écrit,

$$m_e \frac{v_n^2}{r_n} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r_n^2} \quad (14.11)$$

Bohr quantifie le moment cinétique de l'électron  $L_n$  sur une orbite circulaire en termes des coordonnées de position  $r_n$  et de quantité de mouvement  $p_n$ ,

$$L_n = r_n p_n = m_e v_n r_n = n \hbar \quad (14.12)$$

où  $\hbar = h/2\pi$  est la constante de Planck réduite. En 1916, la condition de quantification (14.12) du moment cinétique de Bohr est généralisée par Arnold Sommerfeld au cas des orbites elliptiques. Les équations quantifiées (14.10), (14.10) et (14.12) de Bohr-Sommerfeld forment un système de trois équations à trois inconnues, à savoir  $r_n$ ,  $v_n$  et  $E_n$ . Les solutions de ce système sont les suivantes,

$$\begin{aligned} r_n &= n^2 a_0 = n^2 \left( \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \right) \\ v_n &= \frac{\alpha c}{n} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{n \hbar} \\ E_n &= -\frac{E_I}{n^2} = -\frac{\alpha^2 m_e c^2}{2n^2} = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \end{aligned} \quad (14.13)$$

où  $c$  est la vitesse de propagation de la lumière dans le vide,  $\alpha$  est la constante de structure fine de Sommerfeld,

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137} \quad (14.14)$$

$a_0$  est le rayon atomique de Bohr,

$$a_0 = \frac{\hbar}{\alpha m_e c} = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.52 \text{ \AA} \quad (14.15)$$

et  $E_I$  est l'énergie d'ionisation de l'électron,

$$E_I = -E_1 = \frac{\alpha^2 m_e c^2}{2} = \frac{m_e e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} = 13.6 \text{ eV} \quad (14.16)$$

qui est l'énergie nécessaire pour arracher un électron de l'orbite fondamentale. Bohr a reçu le prix Nobel de physique en 1922 pour son modèle, une année après Albert Einstein. Ce modèle prédit correctement les longueurs d'onde des lignes d'émission spectrale. Compte tenu des niveaux d'énergie (14.13) pour des photons de vitesse  $c$  et de fréquence  $\nu$ ,

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (14.17)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde, la formule de Bohr (14.3) donnant l'énergie  $h\nu$  d'un photon émis lors d'une transition d'un électron d'une orbite d'énergie  $E_{n_2}$  vers une orbite d'énergie  $E_{n_1}$  s'écrit,

$$E_{n_2} - E_{n_1} = -E_I \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = \frac{\alpha}{2} m_e c^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{hc}{\lambda} \quad (14.18)$$

On en déduit la formule de Rydberg,

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (14.19)$$

où la constante de Rydberg est,

$$R_H = \frac{\alpha m_e c}{2 h} = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c} = 1.097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (14.20)$$

Compte tenu de l'inégalité  $n_2 > n_1$ , la formule de Rydberg (14.19) donne la série de raies d'émission de Lyman pour  $n_1 = 1$ . Elle rend compte de la série de Balmer pour  $n_1 = 2$ . La formule de Rydberg prédit la série de Paschen pour  $n_1 = 3$ . Elle rend compte de la série



Johannes Rydberg

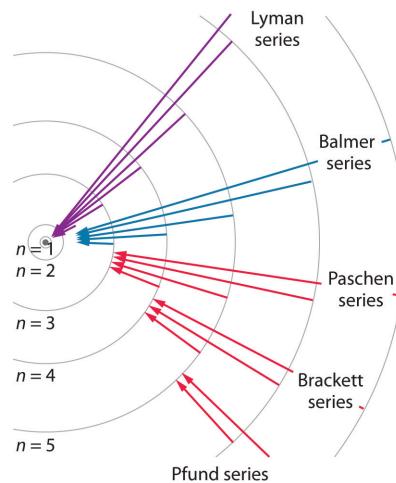


FIGURE 14.4 Séries de raies d'émission de Lyman  $n_1 = 1$ , de Balmer  $n_1 = 2$ , de Paschen  $n_1 = 3$ , de Brackett  $n_1 = 4$  et de Pfund  $n_1 = 5$ .

de Brackett pour  $n_1 = 4$ . La formule de Rydberg donne la série de Pfund pour  $n_1 = 5$  (Fig. 14.4).

Le modèle de Bohr a un défaut majeur : d'après les lois de l'électromagnétisme, toute particule chargée qui subit une accélération donne lieu à un rayonnement. C'est le cas des électrons chargés négativement qui subissent une accélération centripète due à la force électrique attractive générée par leur interaction avec le noyau chargé positivement. Ce rayonnement conduit à une perte d'énergie et les électrons devraient alors suivre une trajectoire spirale avant d'entrer en collision avec le noyau. Pour l'atome d'hydrogène H constitué d'un électron et d'un proton, ce temps de vol est d'environ  $10^{-11}$  s (Fig. 14.5).

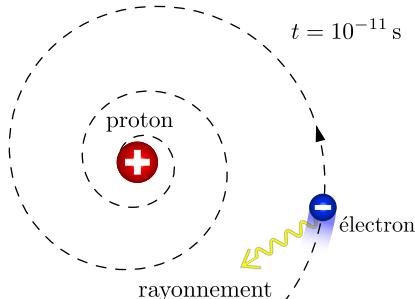


FIGURE 14.5 Dans le modèle de Rutherford, pour l'atome d'hydrogène, un électron perd de l'énergie par rayonnement dû à l'accélération centripète de son mouvement orbital ce qui donne lieu à une trajectoire spirale où l'électron entre en collision avec le proton après environ  $10^{-11}$  s.

Comme les atomes d'hydrogène H sont stables depuis la nucléosynthèse primordiale qui a suivi le Big Bang, force est de constater que cela n'est pas le cas ! Il faudra donc abandonner la notion de trajectoire comme le dit si pertinemment Werner Heisenberg : "Le concept de trajectoire est importé de la physique classique. Il convient de l'abandonner en physique quantique." En créant son modèle de l'atome, Bohr a cherché à décrire la physique atomique en termes des grandeurs accessibles à l'observation, c'est-à-dire les fréquences des raies d'émission. Cette recherche des "observables" a donné lieu à la mécanique quantique. Les deux acteurs majeurs de cette révolution sont le physicien allemand Werner Heisenberg et le physicien autrichien Erwin Schrödinger qui ont suivi des chemins complètement différents. Ils ont tous les deux élaborés des théories afin de rendre compte des énergies quantifiées du modèle de Bohr-Sommerfeld.

### 14.1.3 Mécanique matricielle

A l'âge de 23 ans, le jeune Werner Heisenberg s'est rendu en cure pour le traitement de son asthme sur l'île de Helgoland dans le mer du Nord. Sur cette île déserte, il a laissé libre court à ses réflexions sur le modèle atomique de Bohr. Dans un trait de génie, il a réalisé qu'il pouvait modéliser les raies spectrales d'émission des atomes de manière matricielle. En effet, en numérotant les orbites atomiques, les émissions de photons peuvent alors être décrites à l'aide d'une matrice où l'indice de ligne se réfère à l'orbite initiale et l'indice de colonne à l'orbite finale. Werner Heisenberg, Max Born et Pascual Jordan, se sont alors rendu compte que pour décrire la physique atomique, il fallait remplacer les grandeurs usuelles de la physique classique par des matrices. C'est ainsi qu'est née la mécanique matricielle. Cette mécanique est non commutative par construction. En effet, si les espaces propres de matrices sont différents, les matrices ne commutent pas. Heisenberg a montré que ceci est en particulier le cas pour les matrices associées à la position et à la quantité de mouvement. La non-commutation des coordonnées de position  $r_i$  et de quantité de mouvement  $p_j$  donne lieu aux relations de commutation canonique,

$$[r_i, p_j] = r_i p_j - p_j r_i = i \hbar \delta_{ij} \quad (14.21)$$

où  $i$  est le nombre imaginaire. En appliquant l'inégalité de Cauchy-Schwarz aux écarts-type  $\Delta r_i = r_i - \langle r_i \rangle$  et  $\Delta p_i = p_i - \langle p_i \rangle$ , Heisenberg lie les variances des coordonnées de position et de quantité de mouvement aux relations de commutation canonique (14.21),

$$(\Delta r_i)^2 (\Delta p_j)^2 \geq \frac{1}{4} |\langle [r_i, p_j] \rangle|^2 \quad (14.22)$$

Ainsi, il a obtenu les relations d'inégalité ou le principe d'incertitude,

$$\Delta r_i \Delta p_j \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{ij} \quad (14.23)$$

qui portent son nom et affirment qu'il y a une incompatibilité de mesure entre les composantes de la position et celles de la quantité de mouvement. Cette incompatibilité se traduit par des incertitudes  $\Delta r_i$  et  $\Delta p_j$  sur les mesures simultanées des composantes de la position  $r_i$  et de la quantité de mouvement  $p_j$ .

### 14.1.4 Mécanique ondulatoire

Erwin Schrödinger, a été fortement influencé par la thèse de Louis de Broglie qui étudié le comportement ondulatoire de l'électron et lui a attribué une longueur d'onde. Ce travail a valu à Louis de Broglie d'être le lauréat du prix Nobel de physique en 1929. Schrödinger était persuadé qu'il fallait trouver une équation qui régisse le comportement ondulatoire de l'électron afin d'expliquer les niveaux quantifiés du modèle de Bohr. Durant l'hiver 1925, alors qu'il était professeur de l'ETH de Zurich, il s'est rendu en vacances de neige avec l'une de ses maîtresses à Arosa dans les alpes grisonnes. Les abondantes chutes de neige l'ont contraint à rester au chaud dans son chalet... C'est alors qu'il a appliqué le formalisme de la mécanique analytique pour en déduire la très célèbre équation qui décrit la dynamique d'un électron et porte son nom. En mécanique analytique, l'hamiltonien  $H$  est la somme de l'énergie cinétique  $T$  et de l'énergie potentielle totale  $V$  alors que le lagrangien  $L$  est la différence de ces énergies,

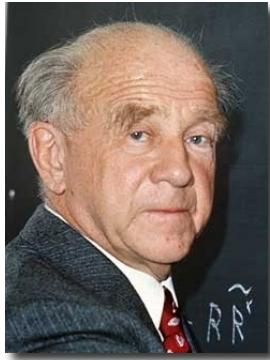
$$H = T + V \quad \text{et} \quad L = T - V \quad (14.24)$$

L'action  $S$  est définie comme l'intégrale du lagrangien par rapport au temps,

$$S = \int L dt \quad (14.25)$$

L'action a donc la même unité physique que le moment cinétique. Le formalisme de Hamilton-Jacobi permet de lier la dérivée temporelle de l'action à l'hamiltonien  $H$ ,

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = H \quad (14.26)$$



Werner Heisenberg



Helgoland



Louis de Broglie

c'est l'équation d'Hamilton-Jacobi qui décrit l'évolution d'un système. Pour retrouver les niveaux d'énergies du modèle de Bohr, l'idée géniale de Schrödinger a été de décrire le comportement de l'électron par une fonction d'onde,

$$\psi = \psi_0 \exp(-i\varphi) = \psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar} S} \in \mathbb{C} \quad (14.27)$$

où  $\psi_0 = \text{cste}$ , en termes de son action qui est un multiple quantifié de sa phase,

$$S = \hbar \varphi \quad (14.28)$$

En inversant la fonction d'onde (14.27), Schrödinger a décrit l'action comme,

$$S = i\hbar \ln \left( \frac{\psi}{\psi_0} \right) \quad (14.29)$$

En substituant l'action (14.28) dans l'équation d'Hamilton-Jacobi (14.26), il a obtenu le résultat suivant,

$$-i\hbar \frac{\psi_0}{\psi} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\psi}{\psi_0} \right) = H \quad (14.30)$$

qui multiplié par la fonction d'onde  $\psi$  donne l'équation qui porte son nom,

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (14.31)$$

Schrödinger étudie les solutions de cette équation et en extrait les énergies quantifiées du modèle de Bohr : impressionnant ! La mécanique ondulatoire de Schrödinger paraît tellement plus simple que la mécanique matricielle d'Heisenberg ! Pourtant, ces deux théories qui prédisent les mêmes valeurs sont complémentaires. Heisenberg recevra le prix Nobel de physique en 1932 et il sera décerné à Schrödinger en 1933.



Erwin Schrödinger

## 14.2 Fondements de la mécanique quantique

La mécanique matricielle et la mécanique ondulatoire sont comme les deux faces d'une mécanique plus générale appelée la mécanique quantique. Schrödinger et Dirac ont montré indépendamment cette équivalence et le grand mathématicien hongrois John von Neumann a proprement formalisé cette théorie sur le plan mathématique. L'équivalence entre ces théories peut se comprendre de la manière suivante : Les matrices d'Heisenberg sont des représentations d'applications linéaires par rapport à une base d'un espace vectoriel abstrait. Elles ont des valeurs propres et des vecteurs propres. De même, les opérateurs différentiels par rapport au temps et à l'espace qui apparaissent dans l'équation détaillée de Schrödinger sont une généralisation d'applications linéaires qui ont des valeurs propres et des vecteurs propres dans un espace vectoriel abstrait de fonctions. Pour réconcilier les deux théories, il faut donc décrire les grandeurs physiques, les observables, par des opérateurs différentiels  $\hat{A}$  qui agissent sur des vecteurs caractérisant l'état du système. Ces vecteurs d'état, notés  $|\psi\rangle$ , sont les fonctions d'onde  $\psi$ . Ils appartiennent à un espace vectoriel de dimension infinie appelé l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}$ . Le spectre  $\sigma(\hat{A})$  des opérateurs  $\hat{A} \in \mathcal{L}(\mathcal{H})$ , c'est-à-dire l'ensemble de leurs valeurs propres, représente les valeurs discrètes ou continues que peut prendre l'observable  $\hat{A}$ . Il s'agit par exemple des niveaux d'énergie  $E_n$  du modèle de Bohr où  $n \in \mathbb{N}$  de l'atome d'hydrogène pour l'observable hamiltonien  $\hat{H}$ .

### 14.2.1 Espace d'Hilbert et vecteur d'état

En mécanique quantique, l'état d'un point matériel, comme un électron par exemple, est décrit par la fonction d'onde  $\psi$  à valeurs complexes, appelée vecteur d'état et notée  $|\psi\rangle : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}$ . Les vecteurs d'état prennent comme argument tout point de l'espace à trois dimensions et ils appartiennent à l'espace vectoriel de Hilbert des fonctions de carré intégrable, c'est-à-dire  $|\psi\rangle \in \mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$ , comme on le montrera ci-dessous. On peut définir une base orthonormée continue (non-dénombrable) de vecteurs  $\{|x, y, z\rangle\}$  de l'espace vectoriel de fonctions  $\mathbb{R}^3 \rightarrow \mathcal{H}$  paramétrisé par des coordonnées cartésiennes. D'après le



John von Neumann

théorème de représentation de Fréchet-Riesz, une base orthonormée continue de vecteurs notée  $\{\langle x', y', z' |\}\}$  peut alors être associée à l'espace vectoriel dual de fonctions  $\mathcal{H} \rightarrow \mathbb{R}^3$ . Le produit scalaire des vecteurs de la base et de la base duale satisfait la relation d'orthonormalité,

$$\langle x', y', z' | x, y, z \rangle = \delta(x' - x) \delta(y' - y) \delta(z' - z) \quad (14.32)$$

exprimée en fonction des distributions de Dirac sur les coordonnées définies comme,

$$\begin{aligned} \delta(x' - x) &= \begin{cases} 1 & \text{si } x' = x \\ 0 & \text{si } x' \neq x \end{cases} & \text{et} & \delta(y' - y) = \begin{cases} 1 & \text{si } y' = y \\ 0 & \text{si } y' \neq y \end{cases} \\ \delta(z' - z) &= \begin{cases} 1 & \text{si } z' = z \\ 0 & \text{si } z' \neq z \end{cases} \end{aligned} \quad (14.33)$$

Dirac a appelé le vecteur  $|x, y, z\rangle$  un vecteur "ket" et son dual  $\langle x, y, z|$  un vecteur "bra". Le produit scalaire (14.32) est donc un "bra-ket". Les vecteurs "bra" peuvent être considérés comme des vecteurs lignes abstraits et les vecteurs "ket" comme des vecteurs colonnes abstraits. Compte tenu des distributions (14.33), l'intégration de la relation d'orthonormalité (14.32) sur l'espace à trois dimensions est le carré de la norme du vecteur normé  $|x, y, z\rangle$ ,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \langle x', y', z' | x, y, z \rangle = \langle x, y, z | x, y, z \rangle = 1 \quad (14.34)$$

En permutant l'ordre des vecteurs "bra" et "ket" dans le produit scalaire (14.32), on obtient un "ket-bra" qui est un projecteur dans l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}$ . La somme continue des projecteurs est l'opérateur identité qui est le projecteur sur l'ensemble de l'espace de Hilbert,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz |x, y, z\rangle \langle x, y, z| = \hat{1} \quad (14.35)$$

La fonction d'onde complexe  $\psi(x, y, z) \in \mathbb{C}$  évaluée au point  $(x, y, z)$  est la représentation de position du vecteur d'état "ket"  $|\psi\rangle$ ,

$$\psi(x, y, z) = \langle x, y, z | \psi \rangle \quad (14.36)$$

et satisfait l'identité,

$$\langle \psi | x, y, z \rangle = \langle x, y, z | \psi \rangle^* \quad (14.37)$$

Le conjugué complexe de la fonction d'onde complexe  $\psi(x, y, z) \in \mathbb{C}$  évaluée au point  $(x, y, z)$  est la représentation de position du vecteur d'état "bra"  $\langle \psi |$ ,

$$\psi^*(x, y, z) = \langle x, y, z | \psi \rangle^* = \langle \psi | x, y, z \rangle \quad (14.38)$$

Compte tenu du projecteur identité (14.35), le vecteur d'état "ket"  $|\psi\rangle$  s'écrit,

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz |x, y, z\rangle \langle x, y, z | \psi \rangle \quad (14.39)$$

A l'aide du produit scalaire (14.36), le vecteur d'état ket  $|\psi\rangle$  est une combinaison linéaire continue des vecteurs "ket" propres  $|x, y, z\rangle$  de la base orthonormée continue,

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \psi(x, y, z) |x, y, z \rangle \quad (14.40)$$

Compte tenu du projecteur identité (14.35), le vecteur d'état "bra"  $\langle \psi |$  s'écrit,

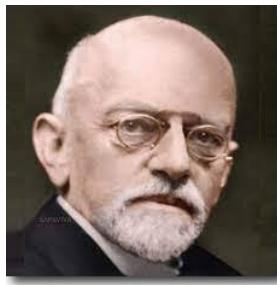
$$\langle \psi | = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \langle \psi | x, y, z \rangle \langle x, y, z | \quad (14.41)$$

A l'aide du produit scalaire (14.36), le vecteur d'état "bra"  $\langle \psi |$  est une combinaison linéaire continue des vecteurs "bra" propres  $\langle x, y, z |$  de la base orthonormée continue,

$$\langle \psi | = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \psi^*(x, y, z) \langle x, y, z | \quad (14.42)$$



Paul Dirac



David Hilbert

Compte tenu des relations intégrales (14.40) et (14.42) et de la relation d'orthonormalité (14.32), la norme au carré du vecteur d'état normé  $|\psi\rangle$  s'écrit,

$$\begin{aligned}\|\psi\|^2 &= \langle\psi|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \psi^*(x, y, z) \psi(x, y, z) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz |\psi(x, y, z)|^2 = 1\end{aligned}\quad (14.43)$$

ce qui montre que le vecteur d'état normé  $|\psi\rangle$  appartient à l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}$  des fonctions de carré sommable, c'est-à-dire  $|\psi\rangle \in \mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$ .

### 14.2.2 Interprétation statistique de la mesure

La structure probabiliste du processus de mesure en mécanique quantique et l'interprétation statistique qui en découlent sont l'oeuvre du physicien allemand Max Born qui a reçu le prix Nobel de physique pour ses travaux en 1954. Afin de comprendre l'origine de cette interprétation statistique, on introduit une base discrète orthonormée infinie (dénombrable)  $\{|\phi_i\rangle\}_{i \geq 1} \in \mathcal{H}$  de vecteurs "ket" propres associées à un opérateur linéaire quelconque  $\hat{A} \in \mathcal{L}(\mathcal{H})$  qui agit dans l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}$  des états. Cette opérateur correspond à une observable quelconque qui décrit une grandeur physique en mécanique quantique. L'équation aux valeurs propres pour l'opérateur  $\hat{A}$  est,

$$\hat{A}|\phi_i\rangle = A_i|\phi_i\rangle \quad (14.44)$$

où  $A_i \in \mathbb{R}$  sont les valeurs propres réelles de l'opérateur  $\hat{A}$ . L'ensemble des valeurs propres  $A_i$  de l'opérateur  $\hat{A}$  constituent son spectre,

$$\sigma(\hat{A}) = \{A_1, A_2, A_3, \dots\} \quad (14.45)$$

Comme les vecteurs de base  $|\phi_i\rangle$  sont normés, le produit scalaire d'un vecteur avec son conjugué complexe est le carré de sa norme qui vaut,

$$\|\phi_i\|^2 = \langle\phi_i|\phi_i\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \phi_i^*(x, y, z) \phi_i(x, y, z) = 1 \quad (14.46)$$

La relation orthonormalité entre un vecteur propre "bra" et un vecteur propre "ket" s'écrit,

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \phi_i^*(x, y, z) \phi_j(x, y, z) = \delta_{ij} \quad (14.47)$$

Un vecteur d'état quelconque  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  est une combinaison linéaire des vecteurs propres de la base orthonormée,

$$|\psi\rangle = \sum_{i \geq 1} \langle\phi_i|\psi\rangle |\phi_i\rangle \quad (14.48)$$

où le produit scalaire d'un deux vecteur "bra" et d'un vecteur "ket"  $\langle\phi_i|\psi\rangle \in \mathbb{C}$  est un nombre complexe,

$$\langle\phi_i|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \phi_i^*(x, y, z) \psi(x, y, z) \quad (14.49)$$

qui satisfait l'identité suivante,

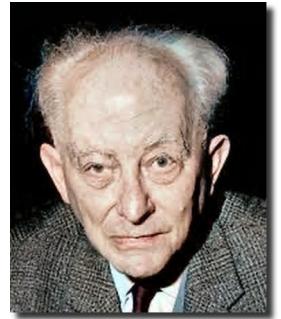
$$\langle\psi|\phi_i\rangle = \langle\phi_i|\psi\rangle^* \quad (14.50)$$

A l'aide de l'équation aux valeurs propres (14.44) et de la combinaison linéaire (14.48), on en déduit,

$$\hat{A}|\psi\rangle = \sum_{i \geq 1} \langle\phi_i|\psi\rangle \hat{A}|\phi_i\rangle = \sum_{i \geq 1} \langle\phi_i|\psi\rangle A_i |\phi_i\rangle = \sum_{i \geq 1} A_i \langle\phi_i|\psi\rangle |\phi_i\rangle \quad (14.51)$$

Compte tenu du vecteur "ket" (14.40) du vecteur "bra" (14.42), la valeur moyenne réelle d'une observable  $\hat{A}$  dans un état  $|\psi\rangle$  est la forme hermitienne  $\mathcal{H} \times \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{R}$  de l'opérateur  $\hat{A}$  agissant sur le vecteur d'état  $|\psi\rangle$  qui s'écrit,

$$\langle\hat{A}\rangle_\psi = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \psi^*(x, y, z) \hat{A}(x, y, z) \psi(x, y, z) \quad (14.52)$$



Max Born

A l'aide de l'équation aux valeurs propres (14.51) et de l'identité (14.50), la valeur moyenne (14.52) de l'opérateur  $\hat{A}$  dans l'état  $|\psi\rangle$  devient,

$$\langle \hat{A} \rangle_{\psi} = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_{i \geq 1} A_i \langle \phi_i | \psi \rangle \langle \psi | \phi_i \rangle = \sum_{i \geq 1} \langle \phi_i | \psi \rangle^* \langle \phi_i | \psi \rangle A_i = \sum_{i \geq 1} |\langle \phi_i | \psi \rangle|^2 A_i \quad (14.53)$$

Compte tenu des conditions de normalisation (14.49) et (14.43) pour les vecteurs  $|\psi\rangle$  et  $|\phi_i\rangle$ , on déduit de l'inégalité de Cauchy-Schwarz que,

$$0 \leq |\langle \phi_i | \psi \rangle|^2 \leq \|\phi_i\|^2 \|\psi\|^2 = 1 \quad (14.54)$$

De plus, compte tenu de la combinaison linéaire (14.48) et de l'identité (14.50), on en déduit la propriété suivante,

$$\sum_{i \geq 1} |\langle \phi_i | \psi \rangle|^2 = \sum_{i \geq 1} \langle \phi_i | \psi \rangle^* \langle \phi_i | \psi \rangle = \sum_{i \geq 1} \langle \phi_i | \psi \rangle \langle \psi | \phi_i \rangle = \langle \psi | \left( \sum_{i \geq 1} \langle \phi_i | \psi \rangle |\phi_i\rangle \right) = \langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (14.55)$$

Sur le plan physique, lors d'une mesure, le système ne peut être observé que dans un état propre  $|\phi_i\rangle$  de la base orthonormée  $\{|\phi_i\rangle\}_{i \geq 1}$ . Les propriétés (14.54) et (14.55) de la norme au carré du produit scalaire du vecteur  $|\psi\rangle$  avec le vecteur propre  $|\phi_i\rangle$  permettent d'interpréter ce résultat comme la probabilité  $p_i(\psi)$  d'observer le système dans l'état propre  $|\phi_i\rangle$  lors d'une mesure s'il est initialement dans l'état  $|\psi\rangle$ ,

$$p_i(\psi) = |\langle \phi_i | \psi \rangle|^2 \quad (14.56)$$

qui satisfait alors les deux propriétés,

$$0 \leq p_i(\psi) \leq 1 \quad \text{et} \quad \sum_{i \leq 1} p_i(\psi) = 1 \quad (14.57)$$

Le processus de mesure est donc un processus irréversible décrit mathématiquement par une projection d'un vecteur d'état  $|\psi\rangle$  sur un vecteur propre  $|\phi_i\rangle$  dans l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}$ . Cette projection de la fonction d'onde  $\psi$  s'appelle la réduction du paquet d'onde. Sur le plan physique, l'irréversibilité du processus de mesure signifie qu'après la mesure, le système se trouve dans l'état propre  $|\phi_i\rangle$ . Ainsi, si la même mesure est refaite une seconde fois, le système sera alors observé dans l'état propre  $|\phi_i\rangle$  avec une probabilité  $p_i(\phi_i) = 1$ .

La valeur moyenne réelle (14.53) d'une observable  $\hat{A}$  dans un état  $|\psi\rangle$  est son espérance quantique qui s'interprète comme la somme des valeurs propres réelles  $A_i$  pondérées par les probabilités (14.57),

$$\langle \hat{A} \rangle_{\psi} = \sum_{i \geq 1} p_i(\psi) A_i \quad (14.58)$$

L'équation aux valeurs propres (14.53) peut être mise sous la forme suivante,

$$\hat{A} |\psi\rangle = \hat{A} \left( \sum_{i \geq 1} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \right) |\psi\rangle = \left( \sum_{i \geq 1} A_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \right) |\psi\rangle \quad (14.59)$$

Le projecteur  $\mathcal{P}_i \in \mathcal{L}(\mathcal{H})$  sur le sous-espace propre de l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}$  engendré par le vecteur propre  $|\phi_i\rangle$  est défini comme,

$$\mathcal{P}_i = |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (14.60)$$

Compte tenu de l'équation aux valeurs propres (14.53), on en déduit que la somme des projecteurs est l'opérateur identité qui est un projecteur sur l'ensemble de l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}$ ,

$$\sum_{i \geq 1} \mathcal{P}_i = \sum_{i \geq 1} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = \hat{\mathbb{1}} \quad (14.61)$$

A l'aide du projecteur (14.60) et de l'équation aux valeurs propres (14.59), on obtient la décomposition spectrale de l'opérateur  $\hat{A}$  dans l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}$ ,

$$\hat{A} = \sum_{i \geq 1} A_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = \sum_{i \geq 1} A_i \mathcal{P}_i \quad (14.62)$$

Compte tenu de l'identité (14.50) du produit scalaire, l'opérateur adjoint  $\hat{A}^\dagger$  à l'opérateur  $\hat{A}$  est défini par la forme hermitienne,

$$\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle \equiv \langle \phi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \phi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A}^\dagger \phi \rangle^* \equiv \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \phi \rangle^* \quad (14.63)$$

où  $|\psi\rangle$  et  $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$ . A l'aide de la décomposition (14.53) du vecteur  $|\psi\rangle$  dans la base orthonormée  $\{|\phi_i\rangle\}_{i \geq 1}$  et de l'identité (14.50) du produit scalaire, la forme hermitienne de l'opérateur  $\hat{A}$  devient,

$$\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_{i \geq 1} A_i \langle \phi | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \psi \rangle = \left( \sum_{i \geq 1} A_i^* \langle \psi | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \phi \rangle \right)^* \quad (14.64)$$

Par comparaison des formes hermitiennes (14.63) et (14.64), on en conclut que,

$$\langle \psi | \hat{A}^\dagger | \phi \rangle = \sum_{i \geq 1} A_i^* \langle \psi | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \phi \rangle \quad (14.65)$$

ce qui donne l'équation aux valeurs propres,

$$\hat{A}^\dagger | \phi \rangle = \sum_{i \geq 1} A_i^* \langle \phi_i | \phi \rangle | \phi_i \rangle \quad (14.66)$$

En comparant les équations aux valeurs propres (14.59) et (14.66), on en déduit que les valeurs propres  $A_i^*$  de l'opérateur adjoint  $\hat{A}^\dagger$  sont les conjugués complexes des valeurs propres  $A_i$  de l'opérateur  $\hat{A}$ . La description des phénomènes physique impose que les valeurs propres soient réelles,

$$A_i = A_i^* \in \mathbb{R} \quad \forall i \geq 1 \quad (14.67)$$

Par conséquent, les opérateurs qui décrivent des observables physiques sont hermitiens ou autoadjoints,

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \in \mathcal{L}(\mathcal{H}) \quad (14.68)$$

Ainsi, la forme hermitienne (14.63) se réduit à,

$$\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \phi \rangle^* \quad (14.69)$$

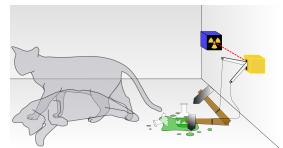
### 14.2.3 Chat de Schrödinger

Les physiciens ont toujours entretenus des sentiments ambivalents envers les chats. Les pionniers de l'électrostatique ont récupéré les peaux de leurs félin de compagnies préférés afin de charger en électricité des baguettes par friction. Erwin Schrödinger ne fait pas exception à la règle puisqu'il a proposé en 1935 une expérience de pensée particulièrement cruelle mettant en scène un chat. L'expérience que Schrödinger a proposée est la suivante : un chat est enfermé dans un boîte qui contient une source radioactive. Si un compteur Geiger détecte un certain seuil critique de radiation, un dispositif mécanique active la chute d'un marteau qui brise une fiole contenant du cyanure. Le cyanure se répand alors dans la boîte et tue instantanément le chat. La probabilité que la radiation émise par la source radioactive soit suffisante pour atteindre ce seuil critique est de 0.5. La probabilité que le chat reste vivant est donc égale à celle qu'il meurt, c'est-à-dire  $p_{\text{vivant}}(\text{chat}) = p_{\text{mort}}(\text{chat}) = 0.5$ . On peut le comprendre de la manière suivante, le vecteur d'état normé du chat  $|\text{chat}\rangle$  est la combinaison linéaire (14.48) des vecteurs états propres  $|\text{vivant}\rangle$  et  $|\text{mort}\rangle$  dans l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}$  du chat,

$$|\text{chat}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\text{vivant}\rangle \pm |\text{mort}\rangle) \quad (14.70)$$

où la base orthonormée à deux états satisfait les relations d'orthonormalité,

$$\langle \text{vivant} | \text{vivant} \rangle = \langle \text{mort} | \text{mort} \rangle = 1 \quad \text{et} \quad \langle \text{vivant} | \text{mort} \rangle = \langle \text{mort} | \text{vivant} \rangle^* = 0 \quad (14.71)$$

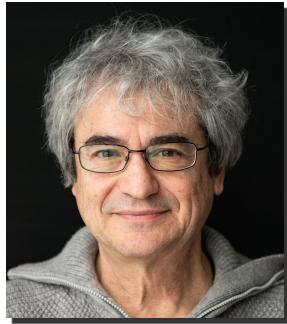


Chat de Schrödinger

Compte tenu de la définition (14.57), lors du processus de mesure qui consiste à ouvrir la boîte, les probabilités que le chat soit trouvé dans un état  $|\text{vivant}\rangle$  ou un état  $|\text{mort}\rangle$  sont,

$$\begin{aligned} p_{\text{vivant}}(\text{chat}) &= |\langle \text{vivant} | \text{chat} \rangle|^2 = \frac{1}{2} |\langle \text{vivant} | \text{vivant} \rangle \pm \langle \text{vivant} | \text{mort} \rangle|^2 = \frac{1}{2} \\ p_{\text{mort}}(\text{chat}) &= |\langle \text{mort} | \text{chat} \rangle|^2 = \frac{1}{2} |\langle \text{mort} | \text{vivant} \rangle \pm \langle \text{mort} | \text{mort} \rangle|^2 = \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (14.72)$$

Après avoir effectué la mesure, c'est-à-dire après avoir vérifié l'état propre du chat en ouvrant la boîte, il se trouve dans l'état propre  $|\text{vivant}\rangle$  ou  $|\text{mort}\rangle$  avec certitude. Le processus de mesure revient ici à examiner le chat pour voir dans quel état propre il se trouve. Ce processus est irréversible. Une fois qu'on a obtenu l'information sur l'état du chat, on ne peut pas revenir en arrière. Erwin Schrödinger était-il un psychopathe ? Clairement, non ! Il cherchait à mettre en évidence d'une part les lacunes de l'interprétation de Copenhague de la mécanique quantique, proposée par Bohr, Heisenberg et Born, et à illustrer d'autre part le processus de mesure. Selon l'interprétation de Copenhague, le chat est à la fois vivant et mort. Pourtant, en effectuant la mesure de l'état du chat, c'est-à-dire en ouvrant la boîte, on peut clairement observer que le chat est soit vivant, soit mort. Selon l'interprétation relationnelle de la mécanique quantique, proposée par Carlo Rovelli en 1996 et popularisée dans son ouvrage intitulé "Helgoland", publié en 2020, le vecteur d'état du  $|\text{chat}\rangle$  encode l'information sur l'histoire de l'interaction du chat avec son environnement. Le processus de mesure qui est effectué en ouvrant la boîte revient à actualiser cette information, ce qui paraît plus raisonnable...



Carlo Rovelli

Le concept d'information est clé en physique. Schrödinger l'avait bien saisi. Il avait aussi bien compris que l'essentiel de l'information faisant la beauté et la richesse de l'existence humaine échappe hélas au champ d'investigation de la science. Dans ouvrage intitulé "La nature et les grecs" publié en 1954, il affirme la chose suivante : "Je suis stupéfait de découvrir que notre vision scientifique du monde est vraiment déficiente. Elle nous donne beaucoup d'informations précises, ordonne magnifiquement bien nos expériences du réel, mais reste terriblement muette et tristement étrangère à nos coeurs et à tout ce qui compte réellement pour nous. Elle ne peut ni nous renseigner sur le rouge ni sur le bleu, ni sur l'amer ni sur le sucré, ni sur la douleur ni sur le plaisir. Elle ne connaît rien de la beauté ou de la laideur, du bien ou du mal, de Dieu ou de l'éternité. La science prétend parfois répondre à des questions dans ces domaines, mais les réponses sont très souvent si stupides que nous ne sommes pas enclins à les prendre au sérieux."

#### 14.2.4 Observables physiques

Afin de déterminer la structure des observables physiques, on commence par une équation d'onde pour la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(x, y, z, t)$ ,

$$-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} + \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (14.73)$$

où l'opérateur scalaire laplacien est le carré de l'opérateur vectoriel gradient,

$$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (14.74)$$

La solution complexe générale de l'équation d'onde (14.73) est la fonction d'onde,

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E t)} \in \mathbb{C} \quad (14.75)$$

En substituant la solution générale (14.75) dans l'équation d'onde (14.73), on obtient la relation suivante,

$$E^2 - p^2 c^2 = 0 \quad (14.76)$$

qui décrit l'énergie d'une particule relativiste de masse nulle. Le rayonnement d'une onde électromagnétique est constitué de photons qui sont des particules relativistes de masse nulle. Par conséquent, la fonction d'onde (14.75) décrit l'état quantique des photons. Dans

l'espace à trois dimensions à un temps donné, l'équation aux valeurs propres d'un opérateur  $\hat{A}$  est,

$$\hat{A} \psi(\mathbf{r}, t) = A \psi(\mathbf{r}, t) \quad (14.77)$$

où  $A \in \mathbb{R}$  est la valeur propre de l'opérateur  $\hat{A} \in \mathcal{L}(\mathcal{H})$  si la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r}, t) \in \mathbb{C}$  est une fonction propre de cet opérateur. Pour des photons, la fonction d'onde générale devient

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \in \mathbb{C} \quad (14.78)$$

où  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde du photon et  $\omega$  est sa pulsation appelée aussi sa fréquence angulaire. En substituant la solution particulière (14.78) dans l'équation d'onde (14.73), on obtient la relation de dispersion,

$$\omega^2 - k^2 c^2 = 0 \quad (14.79)$$

#### 14.2.5 Quantité de mouvement

La quantité de mouvement décrit une variation spatiale rectiligne, c'est-à-dire un mouvement de translation dans l'espace. Afin de déterminer l'opérateur linéaire quantité de mouvement  $\hat{\mathbf{p}} \in \mathcal{L}(\mathcal{H})$ , on fait donc agir l'opérateur de dérivée spatiale, c'est-à-dire le gradient, sur la fonction d'onde générale (14.75),

$$\nabla \psi(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E t)} = \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (14.80)$$

qui est remise en forme comme,

$$-i\hbar \nabla \psi(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (14.81)$$

L'équation aux valeurs propres (14.77) de l'opérateur vectoriel quantité de mouvement s'écrit,

$$\hat{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (14.82)$$

En comparant les équations aux valeurs propres (14.81) et (14.82) pour la quantité de mouvement, on en déduit l'opérateur quantité de mouvement en mécanique quantique,

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla \quad (14.83)$$

En appliquant l'opérateur quantité de mouvement (14.83) sur la fonction d'onde du photon (14.78), on obtient le résultat suivant,

$$\hat{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{r}, t) = -i\hbar \nabla \left( \psi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right) = \hbar \mathbf{k} \left( \psi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right) = \hbar \mathbf{k} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (14.84)$$

En comparant les équations aux valeurs propres (14.82) et (14.84) de l'opérateur quantité de mouvement pour un photon, on en conclut que la quantité de mouvement d'un photon est quantifiée,

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad (14.85)$$

#### 14.2.6 Hamiltonien

L'énergie décrit une variation temporelle, c'est-à-dire une translation dans le temps. Afin de déterminer l'opérateur linéaire hamiltonien  $\hat{H} \in \mathcal{L}(\mathcal{H})$  associé à l'énergie  $E$ , on fait donc agir l'opérateur de dérivée temporelle, sur la fonction d'onde générale (14.75),

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{i}{\hbar} E \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E t)} = -\frac{i}{\hbar} E \psi(\mathbf{r}, t) \quad (14.86)$$

qui est remise en forme comme,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = E \psi(\mathbf{r}, t) \quad (14.87)$$

L'équation aux valeurs propres (14.77) de l'opérateur scalaire hamiltonien s'écrit,

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) = E \psi(\mathbf{r}, t) \quad (14.88)$$

En comparant les équations aux valeurs propres (14.87) et (14.88) pour l'hamiltonien, on en déduit l'opérateur hamiltonien en mécanique quantique,

$$\hat{H} = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (14.89)$$

En appliquant l'opérateur hamiltonien (14.2.10) sur la fonction d'onde du photon (14.78), on obtient le résultat suivant,

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \left( \psi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right) = \hbar \omega \left( \psi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right) = \hbar \omega \psi(\mathbf{r}, t) \quad (14.90)$$

En comparant les équations aux valeurs propres (14.88) et (14.90) de l'opérateur hamiltonien pour un photon, on en conclut que l'énergie d'un photon est quantifiée,

$$E = \hbar \omega \quad (14.91)$$

ce qui est l'effet photoélectrique (14.2) d'Einstein.

### 14.2.7 Opérateur position

L'équation aux valeurs propres de l'opérateur position en représentation de position s'écrit,

$$\hat{\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}, t) = \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (14.92)$$

On en déduit l'opérateur position en mécanique quantique,

$$\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r} \hat{\mathbb{1}} \quad (14.93)$$

où  $\hat{\mathbb{1}}$  est le projecteur identité dans l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}$ .

### 14.2.8 Relations de commutation canoniques

Les relations de commutation canoniques sont obtenues en commutant l'ordre des composantes cartésiennes des opérateurs de position (14.93) et de quantité de mouvement (14.83),

$$\hat{r}_i = \hat{\mathbf{x}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}} = x_i \hat{\mathbb{1}} \quad \text{et} \quad \hat{p}_j = \hat{\mathbf{x}}_j \cdot \hat{\mathbf{p}} = -i \hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \quad (14.94)$$

dans leur action sur la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(x_1, x_2, x_3, t)$ ,

$$\begin{aligned} [\hat{r}_i, \hat{p}_j] \psi(x_1, x_2, x_3, t) &= \hat{r}_i \hat{p}_j \psi(x_1, x_2, x_3, t) - \hat{p}_j \hat{r}_i \psi(x_1, x_2, x_3, t) \\ &= -i \hbar \left( x_i \frac{\partial \psi(x_1, x_2, x_3, t)}{\partial x_j} - \frac{\partial (x_i \psi(x_1, x_2, x_3, t))}{\partial x_j} \right) \\ &= i \hbar \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \psi(x_1, x_2, x_3, t) = i \hbar \delta_{ij} \psi(x_1, x_2, x_3, t) \end{aligned} \quad (14.95)$$

Ainsi, les relations de commutation canonique s'écrivent,

$$[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i \hbar \delta_{ij} \hat{\mathbb{1}} \quad \text{ou} \quad \hat{r}_i, \hat{p}_j = \hat{p}_j \hat{r}_i + i \hbar \delta_{ij} \hat{\mathbb{1}} \quad (14.96)$$

### 14.2.9 Principe d'incertitude d'Heisenberg

La variance de l'observable  $\hat{A}$  est la valeur moyenne du carré de la déviation par rapport à la valeur moyenne  $\langle \hat{A} \rangle$ ,

$$(\Delta A)^2 = \left\langle \left( \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle \hat{\mathbb{1}} \right)^2 \right\rangle \quad (14.97)$$

En écrivant la valeur moyenne comme une forme linéaire (14.52) du vecteur d'état  $|\psi\rangle$  et en tenant compte du fait que l'opérateur  $\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle \hat{\mathbb{1}}$  est hermitien (14.69), on obtient le résultat suivant,

$$(\Delta A)^2 = \left\langle \psi \left| \left( \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle \hat{\mathbb{1}} \right)^2 \right| \psi \right\rangle = \left\langle \left( \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle \hat{\mathbb{1}} \right) \psi \left| \left( \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle \hat{\mathbb{1}} \right) \psi \right. \right\rangle \quad (14.98)$$

Ainsi,

$$(\Delta A)^2 = \left\| \left( \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle \hat{\mathbb{1}} \right) \psi \right\|^2 \quad (14.99)$$

L'inégalité de Cauchy-Schwarz pour le produit des variances des composantes de position et de quantité de mouvement s'écrit,

$$\begin{aligned} (\Delta r_i)^2 (\Delta p_j)^2 &= \left\| (\hat{r}_i - \langle \hat{r}_i \rangle \hat{\mathbb{1}}) \psi \right\|^2 \left\| (\hat{p}_j - \langle \hat{p}_j \rangle \hat{\mathbb{1}}) \psi \right\|^2 \\ &\geq \left| \langle \psi | (\hat{r}_i - \langle \hat{r}_i \rangle \hat{\mathbb{1}}) | (\hat{p}_j - \langle \hat{p}_j \rangle \hat{\mathbb{1}}) | \psi \rangle \right|^2 = \left| \langle (\hat{r}_i - \langle \hat{r}_i \rangle \hat{\mathbb{1}}) (\hat{p}_j - \langle \hat{p}_j \rangle \hat{\mathbb{1}}) \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (14.100)$$

Cette inégalité est remise en forme de la manière suivante,

$$(\Delta r_i)^2 (\Delta p_j)^2 \geq \left| \langle \hat{r}_i \hat{p}_j \rangle - \langle \hat{r}_i \rangle \langle \hat{p}_j \rangle \right|^2 \quad (14.101)$$

De plus, l'inégalité,

$$\left| \langle \hat{r}_i \hat{p}_j \rangle - \langle \hat{r}_i \rangle \langle \hat{p}_j \rangle \right|^2 \geq \left| \text{Im} \left( \langle \hat{r}_i \hat{p}_j \rangle - \langle \hat{r}_i \rangle \langle \hat{p}_j \rangle \right) \right|^2 \quad (14.102)$$

et les identités,

$$\langle \hat{r}_i \rangle = \langle \hat{r}_i \rangle^* \quad \text{et} \quad \langle \hat{p}_j \rangle = \langle \hat{p}_j \rangle^* \quad \text{et} \quad \langle \hat{p}_j \hat{r}_i \rangle = \langle \hat{r}_i \hat{p}_j \rangle^* \quad (14.103)$$

permettent d'établir l'égalité,

$$\begin{aligned} \left| \text{Im} \left( \langle \hat{r}_i \hat{p}_j \rangle - \langle \hat{r}_i \rangle \langle \hat{p}_j \rangle \right) \right|^2 &= \left| \frac{1}{2i} \left( \langle \hat{r}_i \hat{p}_j \rangle - \langle \hat{r}_i \rangle \langle \hat{p}_j \rangle - \langle \hat{r}_i \hat{p}_j \rangle^* + \langle \hat{r}_i \rangle^* \langle \hat{p}_j \rangle^* \right) \right|^2 \\ &= \frac{1}{4} \left| \langle \hat{r}_i \hat{p}_j \rangle - \langle \hat{p}_j \hat{r}_i \rangle \right|^2 = \frac{1}{4} \left| \langle \hat{r}_i \hat{p}_j - \hat{p}_j \hat{r}_i \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (14.104)$$

Ainsi, compte tenu des relations de commutation canoniques (14.96) et des relation (14.102)-(14.104), l'inégalité de Cauchy-Schwarz (14.101) devient,

$$(\Delta r_i)^2 (\Delta p_j)^2 \geq \frac{1}{4} \left| \langle \hat{r}_i \hat{p}_j - \hat{p}_j \hat{r}_i \rangle \right|^2 = \frac{1}{4} \left| \langle [\hat{r}_i, \hat{p}_j] \rangle \right|^2 = \frac{\hbar^2}{4} \delta_{ij} \quad (14.105)$$

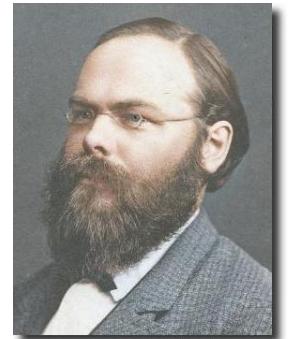
La racine carrée de l'inégalité de Cauchy-Schwarz (14.105) donne le principe d'incertitude d'Heisenberg, aussi appelé les relations d'inégalité d'Heisenberg,

$$\Delta r_i \Delta p_j \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{ij} \quad (14.106)$$

Ces relations peuvent s'interpréter de la manière suivante : l'incompatibilité de mesure entre les mêmes composantes des observables de position et de quantité de mouvement, due au fait que leurs espaces propres sont différents, donne lieu à des incertitudes de mesure lors d'une mesure simultanée dont le produit est toujours supérieur à  $\hbar/2$ .



Augustin Cauchy



Hermann Schwarz

#### 14.2.10 Équation de Schrödinger

En mécanique classique, l'énergie mécanique d'un point matériel de masse  $m$  est décrit comme la somme de l'énergie cinétique  $T$  du centre de masse et l'énergie potentielle  $V$  c'est-à-dire,

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (14.107)$$

D'après le principe de correspondance établi par Niels Bohr, les fonctions classiques sont les valeurs propres des opérateurs quantiques. Pour effectuer la transition de la mécanique classique vers la mécanique quantique, on peut donc remplacer l'énergie mécanique  $E$  par l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$ , la quantité de mouvement  $\mathbf{p}$  par l'opérateur quantité de mouvement  $\hat{\mathbf{p}}$  et l'énergie potentielle  $V(\mathbf{r})$  fonction de la position par l'énergie potentielle  $\hat{V}$  fonction de l'opérateur position  $\hat{\mathbf{r}}$ ,

$$E \rightarrow \hat{H} \quad \text{et} \quad \mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} \quad \text{et} \quad V(\mathbf{r}) \rightarrow \hat{V} \quad (14.108)$$

Par conséquent, en appliquant le principe de correspondance à l'énergie mécanique (14.107) on obtient une équation opératorielle pour l'hamiltonien d'un point matériel,

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (14.109)$$

Compte tenu des définitions de l'opérateur quantité de mouvement (14.83) et de l'opérateur hamiltonien, l'équation opératorielle (14.160) devient,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\hat{\mathbf{r}}) \quad (14.110)$$

En faisant agir l'équation opératorielle (14.110) sur la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r}, t) \in \mathbb{C}$ , on obtient l'équation de Schrödinger à valeurs complexes,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + V(\hat{\mathbf{r}}) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (14.111)$$

De manière équivalente, en faisant agir l'équation opératorielle (14.110) sur le vecteur d'état  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ , on obtient l'équation de Schrödinger à valeurs dans l'espace de Hilbert,

$$i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\psi\rangle + V(\hat{\mathbf{r}}) |\psi\rangle \quad (14.112)$$

### 14.2.11 Moment cinétique

Le moment cinétique décrit une variation spatiale angulaire, c'est-à-dire un mouvement de rotation dans l'espace. En physique classique, le moment cinétique est le produit vectoriel de la position et de la quantité de mouvement,

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (14.113)$$

D'après le principe de correspondance, pour effectuer la transition de la rotation classique vers la rotation quantique, on peut donc remplacer la position  $\mathbf{r}$  par l'opérateur position  $\hat{\mathbf{r}}$ , la quantité de mouvement  $\mathbf{p}$  par l'opérateur quantité de mouvement  $\hat{\mathbf{p}}$  et le moment cinétique  $\mathbf{L}$  par l'opérateur moment cinétique  $\hat{\mathbf{L}}$ ,

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (14.114)$$

Compte tenu des opérateurs quantité de mouvement (14.83) et position (14.93), l'opérateur moment cinétique (14.114) devient,

$$\hat{\mathbf{L}} = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla \quad (14.115)$$

A l'aide du vecteur position en coordonnées sphériques,

$$\mathbf{r} = r \hat{\mathbf{r}} \quad (14.116)$$

et du gradient en coordonnées sphériques,

$$\nabla = \hat{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{\phi} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (14.117)$$

on exprime l'opérateur moment cinétique (14.115) dans le repère sphérique,

$$\hat{\mathbf{L}} = -i\hbar(r \hat{\mathbf{r}}) \times \left( \hat{\mathbf{r}} \cancel{\frac{\partial}{\partial r}} + \hat{\theta} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{\phi} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) = -i\hbar \left( \hat{\phi} \frac{\partial}{\partial \theta} - \hat{\theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (14.118)$$

Pour caractériser l'amplitude de rotation, on détermine le carré de l'opérateur moment cinétique (14.118) qui s'écrit,

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}^2 &= \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = -\hbar^2 \left( \hat{\phi} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \cdot \left( \hat{\phi} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \hbar^2 \left( \hat{\theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \cdot \left( \hat{\theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ &\quad + \hbar^2 \left( \hat{\phi} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \cdot \left( \hat{\theta} \cancel{\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}} \right) + \hbar^2 \left( \hat{\theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \cdot \left( \hat{\phi} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \end{aligned} \quad (14.119)$$

Les dérivées angulaires partielles des vecteurs unitaires (5.14) s'écrivent,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\theta}(\theta, \phi)}{\partial \theta} &= -\hat{\mathbf{r}}(\theta, \phi) \quad \text{et} \quad \frac{\partial \hat{\theta}(\theta, \phi)}{\partial \phi} = \cos \theta \hat{\phi}(\phi) \\ \frac{\partial \hat{\phi}(\phi)}{\partial \theta} &= \mathbf{0} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \hat{\phi}(\phi)}{\partial \phi} = -\sin \theta \hat{\mathbf{r}}(\theta, \phi) - \cos \theta \hat{\theta}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (14.120)$$

Ainsi, le carré de l'opérateur moment cinétique devient,

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \quad (14.121)$$

Compte tenu de l'identité opératorielle,

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) = \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} \quad (14.122)$$

le carré de l'opérateur moment cinétique se réduit à,

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) \quad (14.123)$$

Il faut encore caractériser l'orientation de la rotation. A l'aide du vecteur position en coordonnées cylindriques,

$$\mathbf{r} = \rho \hat{\rho} + z \hat{z} \quad (14.124)$$

et du gradient en coordonnées cylindriques,

$$\nabla = \hat{\rho} \frac{\partial}{\partial\rho} + \hat{\phi} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial\phi} + \hat{z} \frac{\partial}{\partial z} \quad (14.125)$$

on obtient la composante verticale de l'opérateur moment cinétique (14.115),

$$\hat{L}_z = \hat{z} \cdot \hat{\mathbf{L}} = -i\hbar \hat{z} \cdot \left( (\rho \hat{\rho} + z \hat{z}) \times \left( \hat{\rho} \cancel{\frac{\partial}{\partial\rho}} + \hat{\phi} \frac{1}{\rho} \cancel{\frac{\partial}{\partial\phi}} + \hat{z} \cancel{\frac{\partial}{\partial z}} \right) \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \quad (14.126)$$

#### 14.2.12 Relations de commutation du moment cinétique

Les composantes cartésiennes de l'opérateur moment cinétique (14.114) s'écrivent,

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= \hat{x} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \hat{r}_y \hat{p}_z - \hat{r}_z \hat{p}_y \\ \hat{L}_y &= \hat{y} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \hat{r}_z \hat{p}_x - \hat{r}_x \hat{p}_z \\ \hat{L}_z &= \hat{z} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \hat{r}_x \hat{p}_y - \hat{r}_y \hat{p}_x \end{aligned} \quad (14.127)$$

Compte tenu des relations de commutation canoniques (14.96), on déduit le commutateur entre les composantes de l'opérateur moment cinétique  $\hat{L}_x$  et  $\hat{L}_y$ ,

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [(\hat{r}_y \hat{p}_z - \hat{r}_z \hat{p}_y), (\hat{r}_z \hat{p}_x - \hat{r}_x \hat{p}_z)] \\ &= [\hat{r}_y \hat{p}_z, \hat{r}_z \hat{p}_x] - [\hat{r}_y \hat{p}_z, \hat{r}_x \hat{p}_z] - [\hat{r}_z \hat{p}_y, \hat{r}_z \hat{p}_x] + [\hat{r}_z \hat{p}_y, \hat{r}_x \hat{p}_z] \end{aligned} \quad (14.128)$$

Compte tenu des relations de commutation canoniques (14.96),

$$\begin{aligned} [\hat{r}_y \hat{p}_z, \hat{r}_z \hat{p}_x] &= \hat{r}_y \hat{p}_z \hat{r}_z \hat{p}_x - \hat{r}_z \hat{p}_x \hat{r}_y \hat{p}_z = \hat{r}_y \hat{p}_z \hat{r}_z \hat{p}_x - \hat{r}_y \hat{r}_z \hat{p}_z \hat{p}_x = \hat{r}_y [\hat{p}_z, \hat{r}_z] \hat{p}_x = -i\hbar \hat{r}_y \hat{p}_x \\ [\hat{r}_y \hat{p}_z, \hat{r}_x \hat{p}_z] &= \hat{r}_y \hat{p}_z \hat{r}_x \hat{p}_z - \hat{r}_x \hat{p}_z \hat{r}_y \hat{p}_z = \hat{p}_z \hat{r}_y \hat{r}_x \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{r}_x \hat{r}_y \hat{p}_z = \hat{p}_z [\hat{r}_y, \hat{r}_x] \hat{p}_z = 0 \\ [\hat{r}_z \hat{p}_y, \hat{r}_z \hat{p}_x] &= \hat{r}_z \hat{p}_y \hat{r}_z \hat{p}_x - \hat{r}_z \hat{p}_x \hat{r}_z \hat{p}_y = \hat{r}_z \hat{p}_y \hat{p}_x \hat{r}_z - \hat{r}_z \hat{p}_x \hat{p}_y \hat{r}_z = \hat{r}_z [\hat{p}_y, \hat{p}_x] \hat{r}_z = 0 \\ [\hat{r}_z \hat{p}_y, \hat{r}_x \hat{p}_z] &= \hat{r}_z \hat{p}_y \hat{r}_x \hat{p}_z - \hat{r}_x \hat{p}_z \hat{r}_z \hat{p}_y = \hat{r}_x \hat{r}_z \hat{p}_z \hat{p}_y - \hat{r}_x \hat{p}_z \hat{r}_z \hat{p}_y = \hat{r}_x [\hat{r}_z, \hat{p}_z] \hat{p}_y = i\hbar \hat{r}_x \hat{p}_y \end{aligned} \quad (14.129)$$

le commutateur (14.128) se réduit à

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar (\hat{r}_x \hat{p}_y - \hat{r}_y \hat{p}_x) = i\hbar \hat{L}_z \quad (14.130)$$

Comme les composantes cartésiennes de l'opérateur moment cinétique (14.127) sont liées par une permutation cyclique des coordonnées cartésiennes  $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$ , la permutation cyclique des indices dans la relation de commutation (14.130) donne trois relations de commutation,

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= i\hbar \hat{L}_z & \text{ou} & \hat{L}_x \hat{L}_y = \hat{L}_y \hat{L}_x + i\hbar \hat{L}_z \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= i\hbar \hat{L}_x & \text{ou} & \hat{L}_y \hat{L}_z = \hat{L}_z \hat{L}_y + i\hbar \hat{L}_x \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= i\hbar \hat{L}_y & \text{ou} & \hat{L}_z \hat{L}_x = \hat{L}_x \hat{L}_z + i\hbar \hat{L}_y \end{aligned} \quad (14.131)$$

L'opérateur moment cinétique au carré s'écrit en composantes cartésiennes,

$$\hat{L}^2 = \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (14.132)$$

Compte tenu des relations de commutation (14.131), on déduit le commutateur entre les opérateurs  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_x$ ,

$$\begin{aligned} [\hat{L}^2, \hat{L}_x] &= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_x] \\ &= \hat{L}_y \hat{L}_y \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_y \hat{L}_y + \hat{L}_z \hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z \hat{L}_z \\ &= \hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_y - i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_y - i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y \\ &\quad + \hat{L}_z \hat{L}_x \hat{L}_z + i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y - \hat{L}_z \hat{L}_x \hat{L}_z + i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z = 0 \end{aligned} \quad (14.133)$$

La permutation cyclique des indices  $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$  dans la relation de commutation (14.133) donne trois relations de commutation,

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = 0 \quad \text{et} \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0 \quad \text{et} \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (14.134)$$

Les opérateurs d'échelle pour le moment cinétique sont définis comme,

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad \text{et} \quad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \quad (14.135)$$

Compte tenu des relations de commutation (14.131) et des opérateurs d'échelle (14.135), on obtient les relations de commutation suivantes,

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{L}_+] &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x] + i[\hat{L}_z, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_y + \hbar \hat{L}_x = \hbar \hat{L}_+ \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_-] &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x] - i[\hat{L}_z, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_y - \hbar \hat{L}_x = -\hbar \hat{L}_- \end{aligned} \quad (14.136)$$

#### 14.2.13 Nombres quantiques associés à la rotation

La fonction d'onde liée à la rotation  $\psi_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi)$  est exprimée en coordonnées sphériques  $\theta$  et  $\phi$  en fonction des nombres quantiques  $\ell$  et  $m_\ell$  comme on va le démontrer dans cette section. L'équation aux valeurs propres de la composante verticale de l'opérateur moment cinétique (14.126) s'écrit,

$$\hat{L}_z \psi_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \psi_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi) = L_z \psi_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi) \quad (14.137)$$

La solution de cette équation est la fonction d'onde,

$$\psi_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi) = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar} L_z \phi} \quad (14.138)$$

Etant donné que l'angle azimutal  $\phi \in [0, 2\pi]$ , la fonction d'onde (14.138) est équivalente à la fonction d'onde,

$$\psi_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi) = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar} L_z (\phi + 2\pi)} \quad (14.139)$$

L'identification des solutions (14.138) et (14.139) impose la condition,

$$e^{i2\pi \frac{L_z}{\hbar}} = 1 \quad (14.140)$$

qui est satisfaite si la composante verticale du moment cinétique est quantifiée,

$$L_z = \hbar m_\ell \quad (14.141)$$

où  $m_\ell \in \mathbb{Z}$  est le nombre quantique magnétique qui caractérise l'orientation de la rotation. Compte tenu de la valeur propre (14.141), l'équation aux valeurs propres (14.137) devient,

$$\hat{L}_z \psi_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi) = \hbar m_\ell \psi_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi) \quad (14.142)$$

La valeur moyenne du carré de l'opérateur moment cinétique (14.132) s'écrit,

$$\langle \hat{L}^2 \rangle = \langle \hat{L}_x^2 \rangle + \langle \hat{L}_y^2 \rangle + \langle \hat{L}_z^2 \rangle \quad \text{où} \quad \langle \hat{L}_y^2 \rangle \geq 0 \quad \text{et} \quad \langle \hat{L}_z^2 \rangle \geq 0 \quad (14.143)$$

La valeur moyenne de la composante verticale de l'opérateur moment cinétique s'écrit (14.142),

$$\langle \hat{L}_z^2 \rangle = \hbar^2 m_\ell^2 \quad (14.144)$$

Compte tenu de la relation (14.144), l'inégalité (14.143) devient,

$$\langle \hat{L}^2 \rangle - \langle \hat{L}_z^2 \rangle = \langle \hat{L}^2 \rangle - \hbar^2 m_\ell^2 \geq 0 \quad (14.145)$$

Par conséquent, le nombre magnétique  $m_\ell$  se trouve dans un intervalle borné inférieurement et supérieurement par l'inégalité (14.145). Afin d'en rendre compte, on introduit le nombre quantique azimutal  $\ell \in \mathbb{N}$  qui caractérise l'amplitude de rotation. Ce nombre est associé au carré de l'opérateur moment cinétique et défini comme la borne supérieure positive du nombre magnétique  $m_\ell$ ,

$$\ell = \max(|m_\ell|) \quad (14.146)$$

Ainsi, les nombres quantiques azimutal  $\ell \in \mathbb{N}$  et magnétique  $m_\ell \in \mathbb{Z}$  satisfont l'inégalité suivante,

$$-\ell \leq m_\ell \leq \ell \quad (14.147)$$

A l'aide des relations de commutations (14.136) et de l'équation aux valeurs propres (14.142), on obtient le résultat suivant,

$$\hat{L}_z \hat{L}_+ \psi_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi) = (\hat{L}_+ \hat{L}_z + \hbar \hat{L}_+) \psi_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi) = \hbar(m_\ell + 1) \psi_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi) \quad (14.148)$$

L'équation aux valeurs propres (14.142) pour  $m_\ell + 1$  s'écrit,

$$\hat{L}_z \psi_{\ell, m_\ell + 1}(\theta, \phi) = \hbar(m_\ell + 1) \psi_{\ell, m_\ell + 1}(\theta, \phi) \quad (14.149)$$

On en conclut donc que l'opérateur d'échelle  $\hat{L}_+$  permet de passer de la fonction d'onde  $\psi_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi)$  à la fonction d'onde  $\psi_{\ell, m_\ell + 1}(\theta, \phi)$ ,

$$\hat{L}_+ \psi_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi) = c_{\ell, m_\ell + 1} \psi_{\ell, m_\ell + 1}(\theta, \phi) \quad (14.150)$$

où  $c_{\ell, m_\ell + 1}$  est une constante de normalisation. En vertu de l'inégalité (14.147), le nombre quantique  $m_\ell$  ne peut pas être supérieur au nombre quantique  $\ell$ . Par conséquent, pour  $m_\ell = \ell$ , la relation (14.150) devient,

$$\hat{L}_+ \psi_{\ell, \ell}(\theta, \phi) = 0 \quad (14.151)$$

Compte tenu des opérateurs d'échelle (14.135) et de la relation de commutation, on obtient l'identité opératorielle,

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ = (\hat{L}_x - i \hat{L}_y) (\hat{L}_x + i \hat{L}_y) = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i (\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x) = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - \hbar \hat{L}_z \quad (14.152)$$

A l'aide de cette identité opératorielle, l'opérateur moment cinétique au carré (14.132) peut être entièrement exprimé en termes des opérateurs  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{L}_+$  et  $\hat{L}_-$  comme,

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = \hat{L}_- \hat{L}_+ + \hbar \hat{L}_z + \hat{L}_z^2 \quad (14.153)$$

Compte tenu de la condition (14.151), l'équation aux valeurs propres pour le carré de l'opérateur moment cinétique s'écrit,

$$\hat{L}^2 \psi_{\ell, \ell}(\theta, \phi) = (\hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z + \hat{L}_- \hat{L}_+) \psi_{\ell, \ell}(\theta, \phi) = \hat{L}_z (\hat{L}_z + \hbar \hat{\mathbb{1}}) \psi_{\ell, \ell}(\theta, \phi) \quad (14.154)$$

Au vu de l'équation aux valeurs propres (14.142) évaluée en  $m = \ell$ ,

$$\hat{L}_z \psi_{\ell, \ell}(\theta, \phi) = \hbar \ell \psi_{\ell, \ell}(\theta, \phi) \quad (14.155)$$

l'équation aux valeurs propres du carré de l'opérateur moment cinétique (14.154) devient,

$$\hat{L}^2 \psi_{\ell, \ell}(\theta, \phi) = \hbar^2 \ell (\ell + 1) \psi_{\ell, \ell}(\theta, \phi) \quad (14.156)$$



Pauli et Bohr  
toupie tippe-top

## 14.3 Chimie quantique

### 14.3.1 Ensemble complet d'observables compatibles

Un ensemble d'observables compatibles, ou qui commutent, souvent abrégé ECOC, est une ensemble d'observables qui satisfont deux conditions :

1. Les observables commutent toutes entre elles : leurs commutateurs sont nuls.
2. Leurs espaces propres sont égaux : il existe une base orthonormée unique de vecteurs propres communs à l'ensemble des observables qui décrit complètement l'état.

Etant donné que les observables d'un ECOC commutent, elles sont compatibles. On peut ainsi les mesurer simultanément, contrairement à la position et la quantité de mouvement. Les vecteurs d'état faisant partie de la base de l'ECOC sont entièrement caractérisés par les valeurs propres  $A_1, \dots, A_n$  des  $n$  opérateurs  $\hat{A}_1, \dots, \hat{A}_n$  qui sont les observables de l'ECOC.

L'exemple le plus célèbre d'ECOC, qu'on examinera dans la section suivante, est celui qui décrit la dynamique de l'électron dans un atome d'hydrogène. L'hamiltonien  $\hat{H}$ , l'opérateur moment cinétique au carré  $\hat{L}^2$  et la composante vertical du moment cinétique  $\hat{L}_z$  de l'électron forment un ECOC si on ignore le spin de l'électron.

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0 \quad \text{et} \quad [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \quad \text{et} \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (14.157)$$

On montrera que les vecteurs  $|n, \ell, m\rangle$  de la base orthonormée de cet ECOC ou les fonctions d'ondes  $\psi_{n,\ell,m}$  sont indicés par le nombre quantique principal  $n$ , le nombre azimutal  $\ell$  et le nombre magnétique  $m$ .

### 14.3.2 Atome d'hydrogène

Par analogie avec l'énergie mécanique du mouvement gravitationnel (9.50), l'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène s'écrit,

$$E = \frac{p_r^2}{2m_e} + \frac{L^2}{2m_e r^2} + V_C = \frac{p_r^2}{2m_e} + \frac{L^2}{2m_e r^2} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (14.158)$$

où  $V_C$  est l'énergie potentielle de potentiel de Coulomb (14.5) et  $p_r$  est la composante radiale de la quantité de mouvement. Pour effectuer la transition de la mécanique classique vers la mécanique quantique, on peut remplacer l'énergie mécanique  $E$  par l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$ , la composante radiale de la quantité de mouvement  $p_r$  par l'opérateur  $\hat{p}_r$ , et 1 par le projecteur identité  $\hat{\mathbb{1}}$ ,

$$E \rightarrow \hat{H} \quad \text{et} \quad p_r \rightarrow \hat{p}_r \quad \text{et} \quad 1 \rightarrow \hat{\mathbb{1}} \quad (14.159)$$

Par conséquent, en appliquant le principe de correspondance à l'énergie de l'électron (14.159) on obtient une équation opératorielle pour l'hamiltonien de l'électron au sein de l'atome d'hydrogène,

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m_e} + \frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r} \hat{\mathbb{1}} \quad (14.160)$$

A l'aide du gradient en coordonnées scalaires (14.117), l'opérateur de quantité de mouvement radiale  $\hat{p}_r$  s'écrit,

$$\hat{p}_r = \hat{\mathbf{r}} \cdot (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) = -i\hbar \hat{\mathbf{r}} \cdot (\hat{\mathbf{r}} \cdot \nabla) = -i\hbar \hat{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial r} \quad (14.161)$$

Compte tenu des opérateurs (14.83) et (14.161) et du gradient en coordonnées sphériques (14.117), le carré de l'opérateur de quantité de mouvement radiale a pour expression,

$$\hat{p}_r^2 = \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{p}_r = -\hbar^2 \left( \hat{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{\phi} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \cdot \left( \hat{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (14.162)$$

Les dérivées partielles du vecteur unitaire radial (5.14) s'écrivent,

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{r}}(\theta, \phi)}{\partial r} = \mathbf{0} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \hat{\mathbf{r}}(\theta, \phi)}{\partial \theta} = \hat{\theta}(\theta, \phi) \quad \text{et} \quad \frac{\partial \hat{\mathbf{r}}(\theta, \phi)}{\partial \phi} = \sin \theta \hat{\phi}(\phi) \quad (14.163)$$

Ainsi, le carré de l'opérateur quantité de mouvement radiale devient,

$$\hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) = -\frac{\hbar^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (14.164)$$

Comme le carré de l'opérateur quantité de mouvement radiale (14.164) ne dépend que de la coordonnée sphérique radiale  $r$  et que les opérateurs moment cinétique au carré (14.2.11) et

moment cinétique radial ne dépendent que des coordonnées sphériques angulaires  $\theta$  et  $\phi$ , ils commutent,

$$[\hat{p}_r^2, \hat{L}^2] = 0 \quad \text{et} \quad [\hat{p}_r^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (14.165)$$

Compte tenu de l'hamiltonien de l'électron (14.160) dans un atome d'hydrogène et des relations de commutation (14.134) et (14.165), on obtient les relations de commutation,

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0 \quad \text{et} \quad [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \quad (14.166)$$

On en conclut que l'ensemble des opérateurs  $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$  sont des observables compatibles qui forment un ECOC. Le nombre quantique associé à l'opérateur Hamiltonien est le nombre quantique principal  $n$ . Compte tenu du fait que le nombre quantique principal  $n$  rend compte du mouvement radial et du mouvement angulaire de l'électron, décrit par le nombre quantique azimutal  $\ell$ , le nombre quantique principal doit être supérieur au nombre quantique azimutal,

$$n \geq \ell + 1 \quad \text{ainsi} \quad n \in \mathbb{N}^* \quad (14.167)$$

Dans un état stationnaire où les grandeurs physiques sont indépendantes du temps, l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien de l'électron, appelée l'équation de Schrödinger stationnaire s'écrit,

$$\hat{H} \psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \phi) = E_n \psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \phi) \quad (14.168)$$

où  $E_n$  est le niveau d'énergie de la  $n^e$  couche atomique. La fonction d'onde de l'électron se factorise en une partie radiale  $R_n(r)$  et une partie angulaire  $Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi)$ ,

$$\psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi) \quad (14.169)$$

La partie angulaire  $Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi)$ , appelée harmonique sphérique, est solution des équations aux valeurs propres (14.156) et (14.142),

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi) &= \hbar^2 \ell (\ell + 1) Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi) \\ \hat{L}_z Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi) &= \hbar m_\ell Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (14.170)$$

Compte tenu de l'équation aux valeurs propres du carré de l'opérateur moment cinétique (14.156) et de l'hamiltonien (14.160), en substituant l'opérateur quantité de mouvement radiale au carré (14.164) et la fonction d'onde (14.169) dans l'équation de Schrödinger stationnaire (14.171) et en divisant par l'harmonique sphérique  $Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi)$ , on obtient,

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 \ell (\ell + 1)}{2m_e r^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right) R_{n,\ell}(r) = E_n R_{n,\ell}(r) \quad (14.171)$$

On peut montrer que la partie radiale  $R_{n,\ell}(r)$  qui satisfait l'équation aux valeurs propres (14.171) s'écrit,

$$R_{n,\ell}(r) = \sqrt{\left( \frac{2}{n a_0} \right)^3 \frac{(n - \ell - 1)!}{2n(n + \ell)!}} L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)} \left( \frac{2r}{n a_0} \right) \left( \frac{2r}{n a_0} \right)^\ell e^{-\frac{r}{n a_0}} \quad (14.172)$$

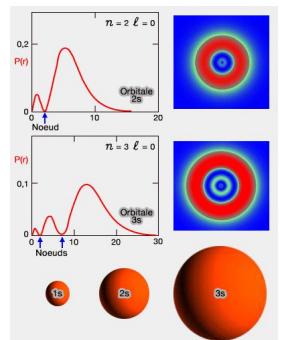
où  $a_0$  est le rayon de Bohr et les fonctions  $L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)} \left( \frac{2r}{n a_0} \right)$  sont les polynômes de Laguerre généralisés,

$$L_k^{(\alpha)}(x) = \frac{x^{-\alpha} e^x}{k!} \frac{d^k}{dx^k} (e^{-x} x^{k+\alpha}) \quad \text{où} \quad x = \frac{2r}{n a_0} \quad (14.173)$$

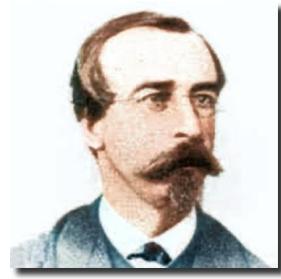
$k = n - \ell - 1$  et  $\alpha = 2\ell + 1$ . Les états de l'électron qui sont liés au noyau sur les différentes couches électroniques ont une énergie négative quantifiée  $E_n$  qui est un multiple de l'énergie d'ionisation, comme dans le modèle de Bohr-Sommerfeld (14.13),

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2} \quad (14.174)$$

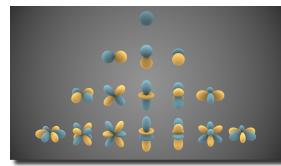
En substituant le carré de l'opérateur moment cinétique (14.123) et la composante verticale



Partie radiale



Edmond Laguerre



Harmoniques sphériques

de l'opérateur moment cinétique (14.126) dans les équations aux valeurs propres (14.170), celles-ci deviennent,

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi) &= \hbar^2 \ell (\ell + 1) Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi) \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi) &= \hbar m_\ell Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (14.175)$$

On peut montrer que les harmoniques sphériques qui satisfont les équations aux valeurs propres (14.175) s'écrivent,

$$Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi) = (-1)^{m_\ell} \sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi} \frac{(\ell-m_\ell)!}{(\ell+m_\ell)!}} P_\ell^{m_\ell}(\cos \theta) e^{im_\ell \phi} \quad (14.176)$$

où les fonctions  $P_\ell^{m_\ell}(\cos \theta)$  sont les polynômes associés de Legendre exprimés en termes des polynômes de Legendre  $P_\ell(\cos \theta)$  comme,

$$P_\ell^{m_\ell}(x) = (-1)^m (1-x^2)^{m_\ell/2} \frac{d^{m_\ell}}{dx^{m_\ell}} P_\ell(x) \quad \text{où} \quad x = \cos \theta \quad (14.177)$$

et les polynômes de Legendre  $P_\ell(x)$  sont définis comme,

Adrien-Marie  
Legendre

$$P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dx^\ell} (x-1)^\ell \quad \text{où} \quad x = \cos \theta \quad (14.178)$$



### 14.3.3 Orbitales atomiques

La fonction d'onde propre  $\psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \phi) \in \mathbb{C}$  de l'électron de l'atome d'hydrogène est la représentation en coordonnées sphériques du vecteur d'état  $|n, \ell, m_\ell\rangle \equiv \psi_{n,\ell,m_\ell} \in \mathcal{H}$  de l'électron :

$$\psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \phi) = \langle r, \theta, \phi | n, \ell, m_\ell \rangle \quad (14.179)$$

Le vecteur d'état  $|n, \ell, m_\ell\rangle \equiv \psi_{n,\ell,m_\ell}$  décrit les orbitales sur lesquelles peuvent se trouver l'électron. Le niveau d'énergie, ou la couche électronique est décrit par le nombre quantique principal  $n$ , le type d'orbitale est décrit par le nombre quantique azimutal  $\ell$  et l'orientation de l'orbitale est décrite par le nombre magnétique  $m_\ell$ . Les orbitales sont classées pour les trois premiers niveaux d'énergie (Tab. 14.1) et illustrées (Fig. 14.6).

TABLE 14.1 *Classifications des orbitales en termes des nombres quantiques*

Principal $n$	Azimutal $\ell$	Magnétique $m_\ell$	Type
1	0	0	s
2	0	0	s
2	1	-1,0,1	p
3	0	0	s
3	1	1,0,1	p
3	2	-2,-1,0,1,2	d

### 14.3.4 Effet Zeeman

En physique classique, le vecteur moment dipolaire magnétique  $\mu_e$  d'un électron est le produit du courant électrique  $I$  généré par le mouvement de l'électron sur son orbite et du vecteur aire  $\mathbf{A}$  de l'orbite de Bohr orienté orthogonalement à l'orbite selon la règle de la main droite. Compte tenu du moment cinétique (14.113), le moment magnétique d'un électron sur une orbite horizontale s'écrit au premier ordre comme,

$$\mu_e = I \mathbf{A} = -e \dot{\mathbf{A}} = -\frac{e}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{v} = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{r} \times \mathbf{p} = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \quad (14.180)$$

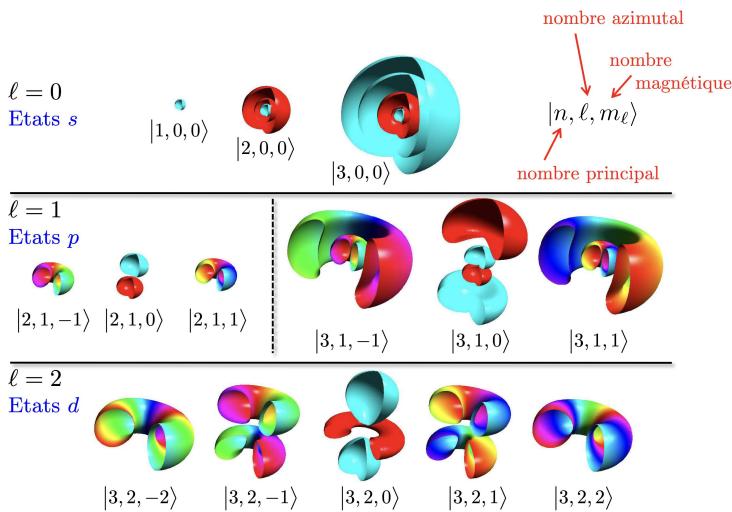


FIGURE 14.6 Orbitalles de l'électron de l'atome d'hydrogène décrites par le vecteur d'état  $|n, \ell, m_\ell\rangle$ .

L'énergie potentielle d'interaction entre le moment dipolaire magnétique de l'électrique  $\mu_e$  et un champ magnétique extérieur vertical  $\mathbf{B} = B \hat{\mathbf{z}}$  s'écrit,

$$E_{\text{int}} = -\mu_e \cdot \mathbf{B} = \frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} = \frac{eB}{2m_e} L_z \quad (14.181)$$

D'après le principe de correspondance, afin d'effectuer la transition de la mécanique classique vers la mécanique quantique, on peut remplacer l'énergie d'interaction  $E$  par l'opérateur hamiltonien d'interaction  $\hat{H}$  et la composante verticale du moment cinétique  $L_z$  par la composante verticale de l'opérateur moment cinétique,

$$E_{\text{int}} \rightarrow \hat{H}_{\text{int}} \quad \text{et} \quad L_z \rightarrow \hat{L}_z \quad (14.182)$$

Ainsi, l'hamiltonien d'interaction entre le moment magnétique de l'électron et le champ magnétique extérieur s'écrit,

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{eB}{2m_e} \hat{L}_z \quad (14.183)$$

A présent, on considère l'interaction de l'électron d'un atome d'hydrogène avec un champ magnétique extérieur vertical. Comme l'hamiltonien d'interaction  $\hat{H}_{\text{int}}$  est un multiple de l'opérateur  $\hat{L}_z$ , alors compte tenu de la relation de commutation (14.166), l'hamiltonien d'interaction (14.183) commute avec l'hamiltonien libre (14.160),

$$[\hat{H}_{\text{int}}, \hat{H}_0] = 0 \quad (14.184)$$

où  $\hat{H}_0$  est l'hamiltonien libre. Ainsi, l'hamiltonien d'interaction préserve l'ECOC de l'atome d'hydrogène libre  $|n, \ell, m_\ell\rangle$ . L'équation aux valeurs propres pour l'hamiltonien total  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}$  s'écrit,

$$\hat{H} |n, \ell, m_\ell\rangle = E_{n, m_\ell} |n, \ell, m_\ell\rangle \quad (14.185)$$

où l'énergie totale est  $E_{n, m_\ell} = E_n + E_{\text{int}}$ . De manière équivalente, cette équation est,

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}) |n, \ell, m_\ell\rangle = (E_n + E_{\text{int}}) |n, \ell, m_\ell\rangle \quad (14.186)$$

Compte tenu des équations aux valeurs propres pour l'hamiltonien (14.171) et pour la composante verticale de l'opérateur moment cinétique (14.142), et de l'hamiltonien d'interaction (14.183), on obtient,

$$\hat{H}_{\text{int}} |n, \ell, m_\ell\rangle = \frac{eB}{2m_e} \hat{L}_z |n, \ell, m_\ell\rangle = \frac{e\hbar}{2m_e} m_\ell B |n, \ell, m_\ell\rangle \quad (14.187)$$

où l'énergie d'interaction s'écrit,

$$E_{\text{int}} = -\frac{|e|\hbar}{2m_e} m_\ell B = -\mu_B m_\ell B \quad (14.188)$$

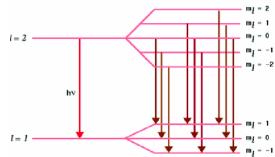
où  $\mu_B$  est le magnétron de Bohr défini comme,

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_e} \quad (14.189)$$

Ainsi, compte tenu des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène libre (14.174), en présence d'un champ magnétique extérieur, il y a une séparation des niveaux d'énergie  $E_n$  en sous-niveaux distincts pour des nombres magnétiques  $m_\ell$  différents,

$$E_{n,m_\ell} = -\frac{E_I}{n^2} - \mu_B m_\ell B \quad (14.190)$$

Ce processus de séparation des niveaux d'énergie sous l'effet d'un champ magnétique s'appelle l'effet Zeeman normal. Le nombre  $2\ell+1$  de sous-niveaux est impair. Expérimentalement, on observe que le nombre de sous-niveaux est pair. En particulier, pour les orbitales de type  $s$  pour lesquelles  $\ell = 0$ , on observe deux sous-niveaux ce qui est contraire à l'effet Zeeman normal. Pour remédier, Wolfgang Pauli postule en 1924 l'existence d'une nombre quantique supplémentaire qui peut prendre que deux valeurs.



Effet Zeeman normal



Pieter Zeeman

### 14.3.5 Spin

En 1925, George Uhlenbeck et Samuel Goudsmit qui étaient postdoctorant et docteur dans le laboratoire de Paul Ehrenfest à Leiden proposent que ce nombre quantique supplémentaire est dû à l'existence d'un moment cinétique intrinsèque  $\mathbf{S}$  de l'électron qu'ils ont appelé le spin. Uhlenbeck a ensuite réalisé que la vitesse tangentielle due à la rotation propre de l'électron sur lui-même correspondant au spin serait supérieure à la vitesse de propagation de la lumière dans le vide  $c$ . Il a donc demandé à Paul Ehrenfest de ne pas publier l'article sur le spin de l'électron en argumentant que "l'hypothèse du spin n'est pas physique est ne devrait pas être publiée". Ehrenfest lui a rétorqué : "J'ai déjà soumis l'article en vue de sa publication. Il sera publié dans deux semaines". Puis, il a ajouté : "Vous êtes tous les deux jeunes et pouvez vous permettre de faire quelque chose de stupide." Pas si stupide que cela en fin de compte, heureusement qu'Ehrenfest a persisté... Afin de tenir compte du spin  $\mathbf{S}$  de l'électron, le moment cinétique orbital  $\mathbf{L}$  de l'électron doit donc être remplacé par le moment cinétique total,

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (14.191)$$

Par conséquent, le moment magnétique de l'électron (14.180) devient,

$$\boldsymbol{\mu}_e = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{J} = -\frac{e}{2m_e} (\mathbf{L} + \mathbf{S}) \quad (14.192)$$

et l'énergie d'interaction devient,

$$E_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu}_e \cdot \mathbf{B} = \frac{e}{2m_e} (\mathbf{L} + \mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} = \frac{eB}{2m_e} (L_z + S_z) \quad (14.193)$$

D'après le principe de correspondance, afin d'effectuer la transition de la mécanique classique vers la mécanique quantique, on peut remplacer l'énergie d'interaction  $E$  par l'opérateur hamiltonien d'interaction  $\hat{H}$  et la composante verticale du moment cinétique  $L_z$  par la composante verticale de l'opérateur moment cinétique,

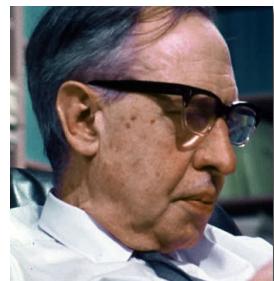
$$E_{\text{int}} \rightarrow \hat{H}_{\text{int}} \quad \text{et} \quad L_z \rightarrow \hat{L}_z \quad \text{et} \quad S_z \rightarrow \hat{S}_z \quad (14.194)$$

Ainsi, l'hamiltonien d'interaction entre le moment magnétique de l'électron et le champ magnétique extérieur s'écrit,

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{eB}{2m_e} (\hat{L}_z + \hat{S}_z) \quad (14.195)$$

Par analogie avec les équations aux valeurs propres (14.142) et (14.149) pour les opérateurs moment cinétique orbital au carré  $\hat{L}^2$  et moment cinétique orbital vertical  $\hat{L}_z$ , Uhlenbeck et Goudsmit font l'hypothèse raisonnable que l'opérateur de spin au carré  $\hat{S}^2$  et l'opérateur de spin vertical  $\hat{S}_z$  satisfont les équations aux valeur propres suivantes,

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |s, m_s\rangle &= \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle \\ \hat{S}_z |s, m_s\rangle &= \hbar m_s |s, m_s\rangle \end{aligned} \quad (14.196)$$



Samuel Goudsmit



George Uhlenbeck

où  $s$  est le nombre quantique de spin et  $m_s$  est le nombre quantique magnétique de spin. Par analogie avec le moment cinétique orbital (14.147), le spin  $s$  et le spin magnétique  $m_s$  satisfont l'inéquation suivante,

$$-s \leq m_s \leq s \quad (14.197)$$

Les opérateurs de spin au carré  $\hat{S}^2$  et de spin vertical  $\hat{S}_z$  commutent entre eux et avec l'Hamiltonien total  $\hat{H}$ ,

$$[\hat{H}, \hat{S}^2] = 0 \quad \text{et} \quad [\hat{H}, \hat{S}_z] = 0 \quad \text{et} \quad [\hat{S}, \hat{S}_z] = 0 \quad (14.198)$$

Ainsi, l'hamiltonien d'interaction (14.195) commute avec l'hamiltonien libre (14.160),

$$[\hat{H}_{\text{int}}, \hat{H}_0] = 0 \quad (14.199)$$



Paul Ehrenfest

Afin de tenir compte du spin, l'ECOC de l'atome d'hydrogène doit être élargi afin d'inclure l'opérateur de spin au carré  $\hat{S}^2$  et la composante verticale de l'opérateur de spin  $\hat{S}_z$ . Ainsi, l'ECOC est le suivant :  $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ . Les vecteurs propres de cet ECOC, sont alors déterminés par cinq nombres quantiques : le nombre principal  $n$ , le nombre azimutal  $\ell$ , le nombre magnétique  $m_\ell$ , le spin  $s$ , le spin magnétique  $m_s$ . Ces vecteurs appartenant à l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}$  s'écrivent,

$$|n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle = |n, \ell, m_\ell\rangle \otimes |s, m_s\rangle \quad (14.200)$$

où  $|n, \ell, m_\ell\rangle$  est le vecteur d'état de la partie orbitale et  $|s, m_s\rangle$  est le vecteur d'état de spin et le symbole  $\otimes$  représente le produit tensoriel entre ces vecteurs. En présence du spin, l'équation aux valeurs propres pour l'hamiltonien total  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}$  de l'électron s'écrit,

$$\hat{H} |n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle = E_{n, m_\ell, m_s} |n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle \quad (14.201)$$

où l'énergie totale est  $E_{n, m_\ell, m_s} = E_n + E_{\text{int}}$ . De manière équivalente, cette équation est,

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}) |n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle = (E_n + E_{\text{int}}) |n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle \quad (14.202)$$

Compte tenu des équations aux valeurs propres pour l'hamiltonien (14.201), pour les composantes verticales de l'opérateur moment cinétique orbital (14.142) et de l'opérateur de spin (14.196), et de l'hamiltonien d'interaction (14.195), on obtient,

$$\hat{H}_{\text{int}} |n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle = \frac{eB}{2m_e} (\hat{L}_z + \hat{S}_z) |n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle = \frac{e\hbar}{2m_e} (m_\ell + m_s) B |n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle \quad (14.203)$$

où l'énergie d'interaction s'écrit,

$$E_{\text{int}} = -\mu_B m_\ell B \quad (14.204)$$

Ainsi, compte tenu des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène libre (14.174), en présence d'un champ magnétique extérieur, il y a une séparation des niveaux d'énergie  $E_n$  en sous-niveaux distincts pour des nombres magnétiques  $m_\ell$  et des nombres magnétiques de spin  $m_s$  différents,

$$E_{n, m_\ell, m_s} = -\frac{E_I}{n^2} - \mu_B (m_\ell + m_s) B \quad (14.205)$$

Afin de rendre compte de l'observation de l'effet anormal de Zeeman avec un nombre pair de sous-niveaux, compte tenu de l'inégalité (14.206), le nombre magnétique de spin pour l'électron peut donc prendre uniquement deux valeurs qui diffèrent d'une unité,

$$m_s \in \left\{ -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\} \quad \text{ainsi} \quad s = \frac{1}{2} \quad (14.206)$$

On montrera que l'électron est un fermion de spin  $s = 1/2$ .

### 14.3.6 Matrices de Pauli

Il y a donc deux vecteurs d'état propres  $|s, m_s\rangle$  pour le spin de l'électron : le vecteur "spin up" et le vecteur "spin down",

$$|\uparrow\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad \text{et} \quad |\downarrow\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (14.207)$$

qui forment une base de l'espace de Hilbert de la partie spin  $\mathcal{H}_S = \mathbb{C}^2$ . Dans la base orthonormée  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ , les vecteurs propres s'écrivent en composantes comme,

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (14.208)$$

Les opérateurs de spin  $\hat{S}_x \in \mathcal{L}(\mathbb{C}^2)$ ,  $\hat{S}_y \in \mathcal{L}(\mathbb{C}^2)$  et  $\hat{S}_z \in \mathcal{L}(\mathbb{C}^2)$  sont représentés par dans l'espace de Hilbert par des matrices  $2 \times 2$  à coefficients complexes. Les équations aux valeurs propres  $m_s = \pm \hbar/2$  pour l'opérateur de spin vertical  $\hat{S}_z$  s'écrivent,

$$\begin{aligned} \hat{S}_z |\uparrow\rangle &= \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle \\ \hat{S}_z |\downarrow\rangle &= -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (14.209)$$

Ainsi, dans la base orthonormée  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ , l'opérateur de spin vertical  $\hat{S}_z$  est représenté par la matrice diagonale,

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (14.210)$$

Par analogie avec les relations de commutation (14.131) entre les composantes cartésiennes de l'opérateur moment cinétique, les composantes cartésiennes de l'opérateur de spin satisfont les relations de commutation,

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z \quad \text{et} \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar \hat{S}_x \quad \text{et} \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar \hat{S}_y \quad (14.211)$$

Les opérateurs d'échelle pour le spin sont définis comme,

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y \quad \text{et} \quad \hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y \quad (14.212)$$

Compte tenu des relations de commutation (14.211) et des opérateurs d'échelle (14.216), on obtient les relations de commutation suivantes,

$$\begin{aligned} [\hat{S}_z, \hat{S}_+] &= [\hat{S}_z, \hat{S}_x] + i[\hat{S}_z, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_y + \hbar \hat{S}_x = \hbar \hat{S}_+ \\ [\hat{S}_z, \hat{S}_-] &= [\hat{S}_z, \hat{S}_x] - i[\hat{S}_z, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_y - \hbar \hat{S}_x = -\hbar \hat{S}_- \end{aligned} \quad (14.213)$$

Par analogie avec les opérateurs d'échelle du moment cinétique orbital, l'opérateur de spin  $\hat{S}_+$  envoie le vecteur "spin down" sur le vecteur "spin up" et vice versa pour l'opérateur de spin  $\hat{S}_-$ ,

$$\begin{aligned} \hat{S}_+ |\downarrow\rangle &= \hbar |\uparrow\rangle \\ \hat{S}_- |\uparrow\rangle &= \hbar |\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (14.214)$$

Ainsi, dans la base orthonormée  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ , les opérateurs d'échelle pour le spin  $\hat{S}_+$  et  $\hat{S}_-$  sont représentés par les matrices,

$$\hat{S}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{S}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (14.215)$$

Les opérateurs de spin  $\hat{S}_x$  et  $\hat{S}_y$  peuvent être écrit en termes des opérateurs d'échelle  $\hat{S}_+$  et  $\hat{S}_-$  en inversant les relations (14.216),

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} (\hat{S}_+ + \hat{S}_-) \quad \text{et} \quad \hat{S}_y = -\frac{i}{2} (\hat{S}_+ - \hat{S}_-) \quad (14.216)$$

Ainsi, compte tenu des opérateurs d'échelle pour le spin (14.216) et des relations (14.216), les opérateurs de spin horizontaux  $\hat{S}_x$  et  $\hat{S}_y$  sont représentés dans la base orthonormée

$\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$  par les matrices sans trace,

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (14.217)$$

Pour décrire l'opérateur de spin des électrons de nombre quantique de spin  $s = 1/2$ , il est utile d'introduire des opérateurs sans dimension physique associés aux composantes cartésiennes de l'opérateur de spin et définis de la manière suivante,

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_x \quad \text{et} \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_y \quad \text{et} \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z \quad (14.218)$$

Compte tenu des opérateurs de spin (14.210) et (14.217), les opérateurs  $\hat{\sigma}_x$ ,  $\hat{\sigma}_y$  et  $\hat{\sigma}_z$  sont représentés par des matrices  $2 \times 2$  appelées les matrices de Pauli,

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (14.219)$$

A l'aide des opérateurs de spin (14.218) et de leurs relations de commutation (14.211) on obtient les relations de commutation entre les matrices de Pauli  $\hat{\sigma}_x$ ,  $\hat{\sigma}_y$  et  $\hat{\sigma}_z$ ,

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2i \hat{\sigma}_z \quad \text{et} \quad [\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z] = 2i \hat{\sigma}_x \quad \text{et} \quad [\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x] = 2i \hat{\sigma}_y \quad (14.220)$$

La relation de commutation générale entre les matrices de Pauli, compte tenu des identifications des indices  $x = 1$ ,  $y = 2$  et  $z = 3$ , est la suivante,

$$[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j - \hat{\sigma}_j \hat{\sigma}_i = 2i \varepsilon_{ijk} \hat{\sigma}_k \quad \text{où} \quad i, j, k \in \{1, 2, 3\} \quad (14.221)$$

et  $\varepsilon_{ijk}$  sont les composantes complètement antisymétriques du tenseur de rang 3 de Levi-Civita avec  $\varepsilon_{123} = 1$ . Les matrices de Pauli au carré s'écrivent,

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_x^2 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{\mathbb{1}} \\ \hat{\sigma}_y^2 &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{\mathbb{1}} \\ \hat{\sigma}_z^2 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{\mathbb{1}} \end{aligned} \quad (14.222)$$

Elles satisfont les identités suivantes,

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z + \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x + \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (14.223)$$

Au vu des identités (14.222) et (14.223), la relation d'anticommuation générale entre les matrices de Pauli s'écrit,

$$\{\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j\} = \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j + \hat{\sigma}_j \hat{\sigma}_i = 2 \delta_{ij} \hat{\mathbb{1}} \quad \text{où} \quad i, j \in \{1, 2, 3\} \quad (14.224)$$

La moyenne arithmétique des relations de commutation (14.224) et d'anticommuation (14.224) s'écrit,

$$\hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j = \frac{1}{2} ([\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] + \{\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j\}) = \delta_{ij} \hat{\mathbb{1}} + i \varepsilon_{ijk} \hat{\sigma}_k \quad \text{où} \quad i, j, k \in \{1, 2, 3\} \quad (14.225)$$

Les matrices de Pauli  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  et  $\sigma_z$  forment une base de l'algèbre  $\mathfrak{su}(2)$  du groupe de Lie  $SU(2)$ .

### 14.3.7 Principe d'exclusion

L'hamiltonien d'un système de deux particules indiscernables, comme deux électrons par exemple, est invariant par permutation des particules. Cela se traduit par le fait que l'hamiltonien  $\hat{H}$  commute avec l'opérateur de permutation des particules  $\hat{P}_{12}$ ,

$$[\hat{H}, \hat{P}_{12}] = 0 \quad (14.226)$$

Le carré de l'opérateur de permutation est l'opérateur identité,

$$\hat{P}_{12}^2 = \hat{\mathbb{1}} \quad (14.227)$$

Ainsi, le spectre de l'opérateur de permutation  $\hat{P}_{12}$ , qui est l'ensemble de ses valeurs propres, s'écrit,

$$\sigma(\hat{P}_{12}) = \{-1, 1\} \quad (14.228)$$

L'équation aux valeurs propres pour l'opérateur de permutation agissant sur le vecteur d'état  $|x_1, x_2\rangle$  du système est,

$$\hat{P}_{12}|x_1, x_2\rangle = |x_2, x_1\rangle = \pm|x_1, x_2\rangle \quad (14.229)$$

où  $x_1 = \{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}, s_1, m_{s_1}\}$  représente l'ensemble des nombres quantiques de la première particule et  $x_2 = \{n_2, \ell_2, m_{\ell_2}, s_2, m_{s_2}\}$  représente l'ensemble des nombres quantiques de la deuxième particule. En mécanique quantique, les particules identiques sont indiscernables et classées en deux familles définies par les valeurs propres  $\pm 1$  de l'opérateur de permutation  $\hat{P}_{12}$ . Les particules dont le vecteur d'état est symétrique par permutation sont des bosons,

$$|x_2, x_1\rangle = |x_1, x_2\rangle \quad (14.230)$$

Les bosons sont des particules d'échange comme le photon dont le spin  $s$  est entier. Les particules dont le vecteur d'état est antisymétrique par permutation sont des fermions,

$$|x_2, x_1\rangle = -|x_1, x_2\rangle \quad (14.231)$$

Les fermions sont des particules comme l'électron et le proton dont le spin  $s$  est demi-entier. Comme le vecteur d'état (14.231) du système formé de deux fermions est antisymétrique par permutation, il a la forme suivante,

$$|x_1, x_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|x_1\rangle_1 \otimes |x_2\rangle_2 - |x_2\rangle_1 \otimes |x_1\rangle_2) \quad (14.232)$$

où le symbole  $\otimes$  représente le produit tensoriel entre les vecteurs d'état  $|x_1\rangle_1$  et  $|x_2\rangle_1$  appartenant à l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}_1$  des états de la première particule et les vecteurs d'état  $|x_1\rangle_2$  et  $|x_2\rangle_2$  appartenant à l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}_2$  des états de la deuxième particule. Si les deux fermions sont dans le même état quantique, ils ont les mêmes nombres quantiques,

$$x_1 = x_2 \quad \text{ainsi} \quad |x_1\rangle_1 = |x_2\rangle_1 \quad \text{et} \quad |x_1\rangle_2 = |x_2\rangle_2 \quad (14.233)$$

alors le vecteur d'état du système (14.232) s'annule,

$$|x_1, x_2\rangle = |x, x\rangle = 0 \quad \text{si} \quad x_1 = x_2 = x \quad (14.234)$$

Cela signifie que la probabilité (14.57) de mesurer deux fermions dans le même état est nulle,

$$p(x, x) = |\langle x, x | x_1, x_2 \rangle|^2 = 0 \quad (14.235)$$

On obtient ainsi le principe d'exclusion que Wolfgang Pauli a énoncé en 1925. Ce principe stipule que deux fermions ne peuvent jamais être observés dans le même état quantique.

### 14.3.8 Tableau périodique des éléments

Le premier tableau périodique de classification des atomes a été réalisé par le chimiste Dimitri Mendeleïev en 1869. Ce tableau était différent de celui qu'on utilise aujourd'hui mais similaire dans son principe. L'intérêt d'un tel tableau était non seulement de classifier systématiquement les atomes en fonction de leur périodicité mais aussi d'identifier des atomes encore inconnus et de prédire certaines de leurs propriétés. Pour un atome de

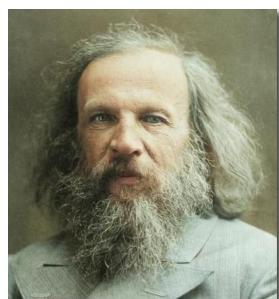


Wolfgang Pauli

numéro atomique  $Z$ , c'est-à-dire un atome dont le noyau est formé de  $Z$  protons, l'hamiltonien libre (14.160) d'un électron interagissant avec le noyau devient,

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}_r^2}{2m_e} + \frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \hat{1} \quad (14.236)$$

Le classement des atomes dans le tableau périodiques des éléments se fait d'abord par ordre de numéro atomique  $Z$  croissant (Fig 14.7). Quatre nombres quantiques définissent l'agencement de ce tableau. Premièrement, le nombre principal  $n$  détermine la couche atomique et correspond à une ligne du tableau. Deuxièmement, le nombre quantique azimuthal  $\ell$  détermine la sous-couche atomique, c'est-à-dire le type d'orbitale, et correspond à un bloc du tableau. Troisièmement, le nombre quantique magnétique orbital  $m_\ell$  détermine l'orbitale dans une sous-couche. Quatrièmement, le nombre quantique magnétique de spin  $m_s$  détermine l'électron sur une orbitale.



Dimitri Mendeleïev

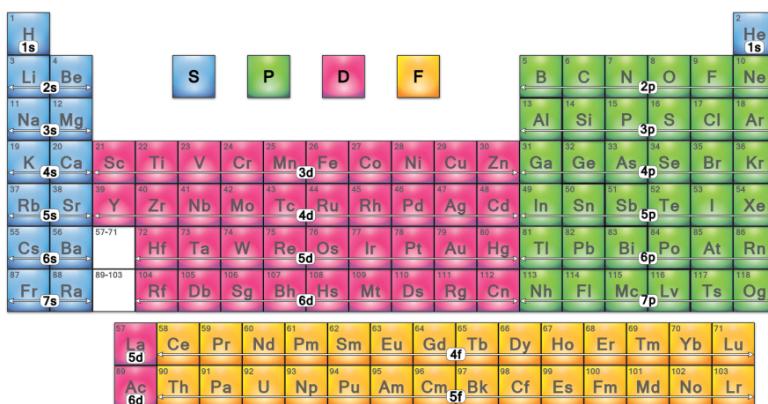


FIGURE 14.7 Tableau périodique des éléments. Les orbitales sont classées par blocs de couleur : le bloc  $s$  en bleu, le bloc  $p$  en vert, le bloc  $d$  en rose et le bloc  $f$  en orange.

Les atomes qui contiennent  $n \geq 5$  couches atomiques ne sont pas stables et ne figurent donc pas dans ce tableau. Les quatre blocs de couleur différente (Fig 14.7) correspondent aux orbitales de type  $s$  où  $\ell = 0$ , de type  $p$  où  $\ell = 1$ , de type  $d$  où  $\ell = 2$ , de type  $f$  où  $\ell = 3$ . Compte tenu l'inégalité (14.147), il y a des orbitales  $p$  que pour les couches atomiques  $n = 2, 3, 4$ , des orbitales  $d$  que pour les couches atomiques  $n = 3, 4$  et des orbitales  $f$  que pour la couche atomique  $n = 4$ . Au vu de l'inégalité (14.167), il y a 1 orbitale de type  $s$ , 3 orbitales de type  $p$ , 5 orbitales de type  $d$  et 7 orbitales de type  $f$  sur une couche atomique  $n$  donnée. En vertu du principe d'exclusion de Pauli, il y a deux électrons sur chaque orbitale atomique : un électron “spin-up”  $\uparrow$  et un “électron “spin-down”  $\downarrow$  afin de garantir que leur état quantique soit différent. Finalement, l'ordre des colonnes correspond au nombre d'électrons présents sur la couche atomique  $n$  correspondant à la ligne (Fig 14.7). Les abréviations des types d'orbitales ont été introduites par Rydberg :  $s$  pour “sharp”,  $p$  pour “principal”,  $d$  pour “diffuse” et  $f$  pour “fundamental”.

## 14.4 Information quantique

### 14.4.1 Processus de mesure

Le spin des électrons a été mis en évidence en 1922 par une célèbre expérience réalisée par Otto Stern et Walther Gerlach pour laquelle ils ont reçu le prix Nobel de physique en 1943. Dans cette expérience, un faisceau d'atomes d'argent est envoyé dans un appareil qui génère un champ magnétique vertical  $\mathbf{B} = B \hat{z}$  inhomogène (Fig. 14.8). En physique classique, la déviation des atomes d'argent est due à la force magnétique verticale générée par le champ

magnétique inhomogène vertical dans l'entrefer de l'aimant,

$$\mathbf{F}_m = \left( \boldsymbol{\mu}_e \cdot \frac{\partial}{\partial_z} \mathbf{B} \right) \hat{z} \quad (14.237)$$

En physique classique, on devrait donc observer une tache continue verticale due à l'action de la force magnétique verticale sur le moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}_e$  des électrons des atomes d'argent. Or, l'expérience révèle deux taches distinctes de taille égale sur un écran. Pour en rendre compte, au vu des expressions (14.180) et (14.192) du moment cinétique de l'électron, il est donc nécessaire d'introduire un moment cinétique intrinsèque  $\mathbf{S}$ , le spin, qui donne lieu à un moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}_e$  non-nul même en absence de moment cinétique orbital  $\mathbf{L}$ .

Otto Stern



Walther Gerlach

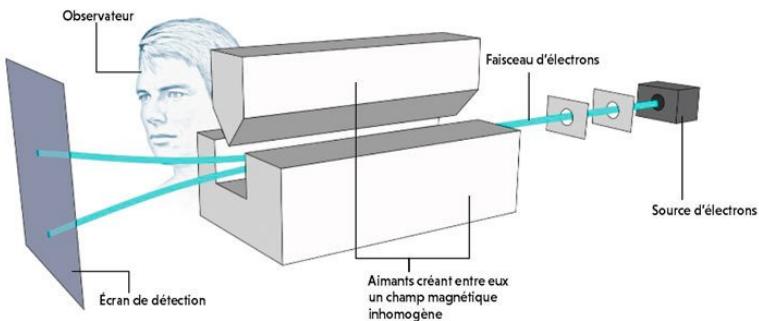


FIGURE 14.8 Des atomes d'argent pénètrent dans l'appareil de Stern-Gerlach qui génère un champ magnétique inhomogène. Ils sont déviés verticalement en formant deux taches de taille égale sur un écran.

L'expérience de Stern-Gerlach (Fig. 14.8) révèle que lors du processus de mesure, le nombre quantique magnétique de spin  $m_s$  ne peut prendre que deux valeurs :  $m_s = 1/2$  pour le “spin up”  $\uparrow$  et  $m_s = -1/2$  pour le “spin down”  $\downarrow$ . Dans le cadre de la mécanique quantique, on peut donc comprendre cette expérience de la manière suivante : initialement, lorsque le faisceau d'atomes d'argent est émis par la source, l'état quantique  $|\psi\rangle$  de chaque atome est une superposition – c'est-à-dire une combinaison linéaire normée – des états propres “spin up”  $|\uparrow\rangle$  et “spin down”  $|\downarrow\rangle$ ,

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle \pm |\downarrow\rangle) \quad (14.238)$$

Le processus de mesure consiste ensuite à faire pénétrer les électrons dans l'appareil de Stern-Gerlach qui génère champ magnétique vertical  $\mathbf{B} = B \hat{z}$  inhomogène. Les électrons avec un “spin up” sont déviés vers le haut et les électrons avec un “spin down” sont déviés vers le bas. Comme les taches sont de taille égale, la probabilité que le spin soit observé dans les états propres  $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$  doit être égale. La mécanique nous permet de le vérifier. Ces états propres forment une base orthonormée de l'espace vectoriel  $\mathbb{C}^2$  associée au spin des électrons,

$$\langle \uparrow | \uparrow \rangle = 1 \quad \text{et} \quad \langle \downarrow | \downarrow \rangle = 1 \quad \text{et} \quad \langle \uparrow | \downarrow \rangle = \langle \downarrow | \uparrow \rangle = 0 \quad (14.239)$$

Compte tenu des conditions d'orthonormalité, on calcule donc les probabilités d'observer les états propre de spin l'aide de la formule (14.57),

$$\begin{aligned} p_{\uparrow} &= |\langle \uparrow | \psi \rangle|^2 = \frac{1}{2} \left| \underbrace{\langle \uparrow | \uparrow \rangle}_{=1} \pm \underbrace{\langle \uparrow | \downarrow \rangle}_{=0} \right|^2 = \frac{1}{2} \\ p_{\downarrow} &= |\langle \downarrow | \psi \rangle|^2 = \frac{1}{2} \left| \underbrace{\langle \downarrow | \uparrow \rangle}_{=0} \pm \underbrace{\langle \downarrow | \downarrow \rangle}_{=1} \right|^2 = \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (14.240)$$

comme pour l'expérience du chat de Schrödinger. L'interprétation du processus de mesure du spin dans l'expérience de Stern-Gerlach est donc la suivante : en faisant une mesure du spin, on a une probabilité 1/2 d'observer un spin up ou un spin down. Cette expérience montre que le résultat d'un processus de mesure en physique quantique est probabiliste.

### 14.4.2 Qubit

Les photons ont deux états propres de polarisation comme le spin des électrons. Ces deux états propres, notés  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$ , fomment une base orthonormée de l'espace de Hilbert  $\mathbb{C}^2$ ,

$$\langle 0|0\rangle = 1 \quad \text{et} \quad \langle 1|1\rangle = 1 \quad \text{et} \quad \langle 0|1\rangle = \langle 1|0\rangle = 0 \quad (14.241)$$

Les états propres  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$  se comportent comme des “bits” en théorie de l'information classique. Leur équivalent quantique est un état de superposition des états propres  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$  de la forme,

$$|\psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle \quad (14.242)$$

où  $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$  satisfont la condition de normalisation du vecteur  $|\psi\rangle$ ,

$$\alpha^*\alpha + \beta^*\beta = |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad \text{ainsi} \quad \|\psi\|^2 = 1 \quad (14.243)$$

Le fait de multiplier un vecteur propre par un nombre quantique de norme unité  $e^{i\phi}$  ne change pas l'état physique d'un système. On peut choisir de prendre  $\alpha \in \mathbb{R}_+$ . Alors, l'état de superposition quantique qui encode l'information quantique, aussi appelé un “qubit” s'écrit,

$$|\psi\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)|0\rangle + e^{i\phi}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)|1\rangle \quad (14.244)$$

où  $0 \leq \theta \leq \pi$  et  $0 \leq \phi < 2\pi$ . Les angles  $\theta$  et  $\phi$  déterminent de manière unique les points  $(x, y, z)$  qui se trouvent sur la sphère  $S^2$  de rayon unité,

$$x = \sin\theta \cos\phi \quad \text{et} \quad y = \sin\theta \sin\phi \quad \text{et} \quad z = \cos\theta \quad (14.245)$$

La sphère définie par l'ensemble des qubits (14.244) pour  $\theta \in [0, \pi]$  et  $\phi \in [0, 2\pi]$  s'appelle la sphère de Bloch (Fig. 14.9). Felix Bloch a reçu le prix Nobel de physique en 1952 pour ses travaux sur la résonance magnétique nucléaire.



Felix Bloch

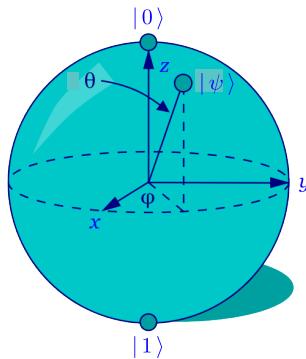


FIGURE 14.9 Les qubits  $|\psi\rangle$  se trouvent sur la sphère de Bloch de pôle nord  $|0\rangle$  et de pôle sud  $|1\rangle$ .

### 14.4.3 Ordinateur quantique

En mécanique classique, en faisant circuler une séquence donnée de photons d'état de polarisation  $|0\rangle$  ou  $|1\rangle$ , qui forment une base binaire, c'est-à-dire des bits, on peut générer un code binaire. On peut le faire, par exemple, sous la forme d'un octet classique, qui est un ensemble de huit bits du type 01110010. En mécanique quantique, en faisant circuler une séquence donnée de photons d'état de superposition de polarisation  $|\psi\rangle$ , qui représente une base infinie, c'est-à-dire des qubits, on peut générer un code en état de superposition. On peut le faire, par exemple, sous la forme d'un octet quantique, qui est un ensemble de huit qubits du type  $\psi_1\psi_2\psi_3\psi_4\psi_5\psi_6\psi_7\psi_8$ . Vu que chaque qubit est un état de superposition d'une base de taille infinie, cela permet de faire un très grand nombre de calculs en parallèle dont les perspectives sont très intéressantes.

Etant donné que le processus de mesure en mécanique quantique est une projection irréversible dans l'espace de Hilbert, la lecture d'un code modifie l'information contenue



Ordinateur classique



Ordinateur quantique

dans le code due au processus de mesure des qubits  $|\psi\rangle$  qui les constraint à être dans un état propre :  $|0\rangle$  ou  $|1\rangle$ . Il n'est donc plus possible d'espionner impunément un code. De plus, en le faisant on perd l'essentiel de l'information contenue dans le code. L'ordinateur quantique est donc le nec le plus ultra en termes de cryptographie : c'est en quelque sorte le paradis pour les banquiers et l'enfer pour les hackers. Il n'est donc pas étonnant que le développement de ces technologies soit suivi de près par la place financière helvétique.

La réalisation pratique d'un ordinateur quantique présente des défis importants. Il faut par exemple refroidir ses composants à une température  $T \simeq 0.01\text{ K}$  voisine du zéro absolu. Le smartphone basé sur un ordinateur quantique n'est donc pas encore pour demain ...

#### 14.4.4 Paradoxe EPR

La mécanique quantique prédit l'existence d'un phénomène étrange : deux particules peuvent avoir des états quantiques qui dépendent l'un de l'autre quelle que soit la distance qui les sépare. Les états qui ont cette particularité sont des états intriqués ou enchevêtrés. La spécificité de ces états est qu'il existe des corrélations entre les propriétés physiques de ces particules. En d'autres termes, le résultat d'une mesure effectuée sur la première particule peut déterminer entièrement le résultat de la même mesure effectuée sur la deuxième particule quelque soit le résultat de la première mesure. Ce comportement étrange est le paradoxe EPR qui est l'acronyme d'Einstein, Podolsky et Rosen, les trois physiciens qui ont discuté les propriétés de ces états intriqués dans un article publié en 1935 afin de démontrer le caractère incomplet de la mécanique quantique.

Einstein n'a jamais cru en l'existence de cette "action fantôme à distance". Ce paradoxe a suscité une vive polémique entre Einstein et Bohr. Cependant, après leur mort, l'intrication a été largement vérifiée sur le plan expérimental. Elle est au centre des discussions philosophiques sur l'interprétation de la mécanique quantique. Les expériences semblent remettre en cause soit la causalité, soit la localité, soit le réalisme de la localité de la physique. Ceci dépend toutefois de l'interprétation choisie pour la mécanique quantique.



Boris Podolsky



Nathan Rosen



John Bell

#### 14.4.5 Intrication quantique

Avant de décrire mathématiquement les états intriqués, il est nécessaire d'introduire la définition des états séparables. Deux particules sont dans un état séparable si leur vecteur d'état  $|\Psi_{1+2}\rangle$  peut être exprimé comme le produit tensoriel des états de superposition  $|\psi_1\rangle_1$  et  $|\psi_2\rangle_2$  des deux particules,

$$|\Psi_{1+2}\rangle = |\psi_1\rangle_1 \otimes |\psi_2\rangle_2 \quad (14.246)$$

avec

$$|\psi_i\rangle_i = \cos\left(\frac{\theta_i}{2}\right)|0\rangle_i + e^{i\phi_i} \sin\left(\frac{\theta_i}{2}\right)|1\rangle_i \quad \text{où} \quad i = 1, 2 \quad (14.247)$$

Les états non séparables sont les états intriqués. Les quatre états d'intrication maximale d'un système constitué de deux photons dans l'espace de Hilbert  $\mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$  sont appelés les états de Bell,

$$\begin{aligned} |\Phi^\pm\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle_1 \otimes |0\rangle_2 \pm |1\rangle_1 \otimes |1\rangle_2) \\ |\Psi^\pm\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle_1 \otimes |1\rangle_2 \pm |1\rangle_1 \otimes |0\rangle_2) \end{aligned} \quad (14.248)$$

Ils forment une base orthonormée des états intriqués à deux photons où les états propres de chaque photon satisfont les conditions d'orthonormalité,

$$\langle 0|0\rangle_i = 1 \quad \text{et} \quad \langle 1|1\rangle_i = 1 \quad \text{et} \quad \langle 0|1\rangle_i = \langle 1|0\rangle_i = 0 \quad \text{où} \quad i = 1, 2 \quad (14.249)$$

Les états intriqués peuvent être utilisés pour la téléportation d'information quantique. Compte tenu de la formule (14.57), la probabilité d'avoir deux photons de même polarisa-

sation lorsqu'ils sont dans des états intriqués de Bell  $|\Phi^\pm\rangle$  est,

$$\begin{aligned} p_{\Phi^\pm}(0,0) &= |(\langle 0|_1 \otimes \langle 0|_2) |\Phi^\pm\rangle|^2 = \frac{1}{2} |\langle 0|_1 \langle 0|_2 \pm \langle 0|_1 \langle 0|_2|^2 = \frac{1}{2} \\ p_{\Phi^\pm}(1,1) &= |(\langle 1|_1 \otimes \langle 1|_2) |\Phi^\pm\rangle|^2 = \frac{1}{2} |\langle 1|_1 \langle 1|_2 \pm \langle 1|_1 \langle 1|_2|^2 = \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (14.250)$$

La probabilité d'avoir deux photons de polarisation opposée lorsqu'ils sont dans des états intriqués de Bell  $|\Phi^\pm\rangle$  est,

$$\begin{aligned} p_{\Phi^\pm}(0,1) &= |(\langle 0|_1 \otimes \langle 1|_2) |\Phi^\pm\rangle|^2 = \frac{1}{2} |\langle 0|_1 \langle 1|_2 \pm \langle 0|_1 \langle 1|_2|^2 = 0 \\ p_{\Phi^\pm}(1,0) &= |(\langle 1|_1 \otimes \langle 0|_2) |\Phi^\pm\rangle|^2 = \frac{1}{2} |\langle 1|_1 \langle 0|_2 \pm \langle 1|_1 \langle 0|_2|^2 = 0 \end{aligned} \quad (14.251)$$

Compte tenu de la formule (14.57), la probabilité d'avoir deux photons de même polarisation lorsqu'ils sont dans des états intriqués de Bell  $|\Psi^\pm\rangle$  est,

$$\begin{aligned} p_{\Psi^\pm}(0,0) &= |(\langle 0|_1 \otimes \langle 0|_2) |\Psi^\pm\rangle|^2 = \frac{1}{2} |\langle 0|_1 \langle 0|_2 \pm \langle 0|_1 \langle 0|_2|^2 = 0 \\ p_{\Psi^\pm}(1,1) &= |(\langle 1|_1 \otimes \langle 1|_2) |\Psi^\pm\rangle|^2 = \frac{1}{2} |\langle 1|_1 \langle 1|_2 \pm \langle 1|_1 \langle 1|_2|^2 = 0 \end{aligned} \quad (14.252)$$

La probabilité d'avoir deux photons de polarisation opposée lorsqu'ils sont dans des états intriqués de Bell  $|\Psi^\pm\rangle$  est,

$$\begin{aligned} p_{\Psi^\pm}(0,1) &= |(\langle 0|_1 \otimes \langle 1|_2) |\Psi^\pm\rangle|^2 = \frac{1}{2} |\langle 0|_1 \langle 1|_2 \pm \langle 0|_1 \langle 1|_2|^2 = \frac{1}{2} \\ p_{\Psi^\pm}(1,0) &= |(\langle 1|_1 \otimes \langle 0|_2) |\Psi^\pm\rangle|^2 = \frac{1}{2} |\langle 1|_1 \langle 0|_2 \pm \langle 1|_1 \langle 0|_2|^2 = \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (14.253)$$

Ces résultats statistiques peuvent être interprétés clairement. Premièrement, si les deux photons sont dans des états intriqués de Bell  $\Phi^\pm$  ou  $\Psi^\pm$ , lorsqu'on mesure leurs états avec deux détecteurs différents en des endroits différents, l'état de polarisation propre mesuré sera  $|0\rangle$  ou  $|1\rangle$  avec une probabilité de  $p_i(0) = p_i(1) = 1/2$ . Deuxièmement, si les deux photons sont dans des états intriqués de Bell  $\Phi^\pm$  alors la polarisation mesurée pour chaque photon sera la même, alors que si les deux photons sont dans des états intriqués de Bell  $\Psi^\pm$  alors la polarisation mesurée pour chaque photon sera différente. Les expériences de mesure de photons intriqués ont été réalisées par Alain Aspect à Paris, Anton Zeilinger à Vienne et John Clauser à Berkeley. Ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2022 pour leurs travaux.

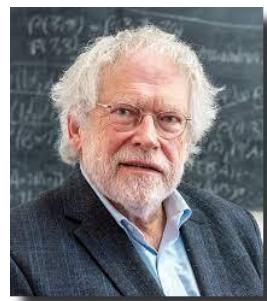
#### 14.4.6 Interprétations de la mécanique quantique

La corrélation à distance entre l'état des photons est pour le moins étrange. Elle semble contredire soit la causalité, soit la localité, soit le réalisme. Si l'état des photons est mesuré simultanément alors l'information sur ces photons est corrélée pour qu'il y ait cohérence entre leurs états de polarisation. Ceci ne contredit pas la relativité restreinte puisqu'aucun photon ne s'est déplacé plus vite que la vitesse de la lumière et qu'il n'y a pas eu échange d'information entre les photons à une vitesse supérieure à la vitesse de la lumière. La causalité est donc saine et sauve ! Les deux photons se comportent donc comme les manifestations d'un seul objet délocalisé dans l'espace. Que dire alors de la localité et du réalisme ? Le réalisme affirme que l'état du système est une description de ses propriétés. Si on interprète la mécanique quantique de manière réaliste, alors les expériences sur l'intrication de photons montrent que la physique est non-locale puisque ces propriétés apparaissent à distance durant les processus de mesure ayant lieu au sein des détecteurs. En revanche, si l'état d'un système correspond à l'information qu'on possède sur ce système, alors cette information dépend du référentiel où elle est observée. En particulier, le concept de simultanéité est spécifique au référentiel. Ainsi, pour comparer simultanément ces informations, il faut le faire de manière causale par rapport à un référentiel tiers. Cette conclusion ne contredit donc pas la localité, mais elle se fait aux dépens du réalisme cher à Albert Einstein...

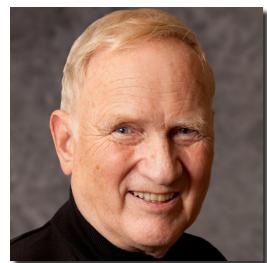
Dans une célèbre expérience, réalisée par Nicolas Gisin à Genève en 1997, deux photons intriqués ont été envoyés de la gare de Cornavin à Bellevue et Bernex respectivement en empruntant le réseau de fibre optique de Swisscom (anciennement PTT). Les détections



Alain Aspect



Anton Zeilinger



John Clauser



Nicolas Gisin



Expérience de Gisin

ont pu se faire de manière quasiment simultanée. De manière concrète, la vitesse à laquelle l'information devrait être transmise entre ces deux mesures est 10'000 fois supérieure à la vitesse de propagation de la lumière dans le vide. Les résultats de ce expériences sont conformes à celles d'Aspect, Zeilinger et Clauser.

#### 14.4.7 Epilogue

En guise d'épilogue, je vous propose de faire un petit calcul révélateur. On va démontrer que le concept d'orbite circulaire de l'électron dans le modèle de Bohr est incohérent car une telle orbite donnerait paradoxalement lieu à un mouvement en spirale de l'électron qui terminerait sa course en entrant en collision avec le noyau fixe (Fig. 14.4). La raison de cette incohérence est due au fait que les lois de l'électromagnétisme prédisent qu'un électron de charge électrique  $e$  sur une orbite circulaire de rayon  $r$  ayant une vitesse  $v$  et une accélération centripète  $a$ , émet un rayonnement dont la puissance  $P$  est donné par la formule de Larmor,

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^3} a^2 = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \frac{v^4}{r^2} \quad (14.254)$$

A l'aide de l'équation du mouvement de l'électron d'un atome d'hydrogène (14.9) sur une orbite circulaire, on obtient la vitesse scalaire,

$$v = \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m_e r}} \quad (14.255)$$

et la puissance rayonnée (14.254) devient,

$$P = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m_e r^2} \right)^2 \quad (14.256)$$

En substituant la vitesse dans l'énergie de l'électron d'un atome d'hydrogène (14.158), elle se réduit à,

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (14.257)$$

La dérivée temporelle de l'énergie (14.257) s'écrit,

$$\dot{E} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{\dot{r}}{r^2} \quad (14.258)$$

La puissance rayonnée est l'opposé de la dérivée temporelle de l'énergie de l'électron,

$$P = -\dot{E} \quad (14.259)$$

En substituant la puissance (14.256) et la dérivée temporelle de l'énergie (14.257) dans l'identité (14.259), on obtient la dérivée temporelle du rayon,

$$\dot{r} = \frac{dr}{dt} = - \frac{e^4}{12\pi^2\epsilon_0^2 m_e^2 c^3} \frac{1}{r^2} \quad (14.260)$$

ce qui implique que,

$$dt = - \frac{12\pi^2\epsilon_0^2 m_e^2 c^3}{e^4} \frac{r^2 dr}{r^2} \quad (14.261)$$

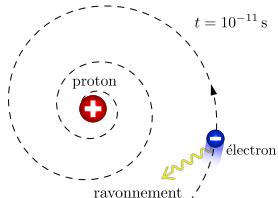
On obtient le temps de vol  $t$  de l'électron en intégrant l'intervalle de temps infinitésimal  $dt'$  du temps initial au temps  $t$ , c'est-à-dire du rayon initial de Bohr  $a_0$  au rayon nul,

$$t = \int_0^t dt' = - \frac{12\pi^2\epsilon_0^2 m_e^2 c^3}{e^4} \int_{a_0}^0 r^2 dr = \frac{4\pi^2\epsilon_0^2 m_e^2 c^3 a_0^3}{e^4} \quad (14.262)$$

Compte tenu du rayon de Bohr (14.15), la valeur numérique du temps vol est,

$$t = \frac{4 \cdot 3.14^2 \cdot 8.85^2 \cdot 10^{-24} \cdot 9.11^2 \cdot 10^{-62} \cdot 3^3 \cdot 10^{24} \cdot 5.29^3 \cdot 10^{-33}}{1.60^4 \cdot 10^{-76}} \text{ s} = 1.56 \cdot 10^{-11} \text{ s} \quad (14.263)$$

ce qui est beaucoup trop court pour un atome stable!



Mouvement en spirale