

En vue d'une initiation à la mécanique quantique en classes préparatoires *

par José FERNANDEZ,
Lycée Voltaire, Paris.

Une certaine pratique m'a fait apparaître l'initiation à la mécanique quantique, prévue dans les anciens programmes de classes préparatoires (partie intitulée « atomes et édifices atomiques ») comme inutile et pour le moins fastidieuse.

Inutile car n'était pas prise en compte la rupture radicale que la mécanique quantique introduit dans le cadre conceptuel de la physique classique. Dès lors les conclusions auxquelles elle conduit ne pouvaient plus être données que comme simples résultats, sans signification réelle isolés qu'ils étaient de toute problématique, de toute démarche construite.

Faute d'entrer dans la mécanique quantique, il fallait user d'images, nécessairement inadaptées, empruntées au sens commun ou aux rationalisations premières, pour « expliquer » ce qui est en totale rupture avec eux.

Il est vrai que cette situation intenable était vite escamotée puisqu'on substituait subrepticement à une difficulté proprement conceptuelle, tenant aux idées quantiques (jamais véritablement abordées) une difficulté d'ordre technique : en passant très (trop) rapidement à l'atome d'hydrogène on se voyait dans l'obligation de résoudre une équation aux dérivées partielles (équation aux valeurs propres de l'hamiltonien en représentation $|\vec{r}\rangle$) dont la seule écriture amenait dans l'esprit des élèves cette conclusion flagrante que « la mécanique quantique c'est très difficile » jointe peut-être à une secrète admiration pour le professeur de physique au moment où, sans doute, il la méritait le moins.

En fait il se passait à peu près ceci : après une introduction mi-chronologique mi-philosophique, on renonçait, pour des raisons relevant de l'érudition approximative, de renoncer au déterminisme classique en lui substituant un ensemble si vague

(*) N.D.L.R. : Article déjà publié dans « Le Bulletin de l'école d'été francophone sur l'enseignement de la physique ».

qu'il n'apparaissait pas toujours de façon évidente comme un progrès de la connaissance (la longévité de certaine terminologie dangereuse est là pour l'attester) [1]. Puis, comme signalé précédemment, venait l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien pour l'atome d'hydrogène, équation dont le statut demeurerait mystérieux (postulat ?), conduisant aux états stationnaires, dont on ne savait pas trop ce qu'ils signifient, à la condition toutefois qu'on sache résoudre l'équation, ce qu'on ne savait pas trop bien faire. La « curiosité » initiale (pour la longueur de l'équation à résoudre !) ne pouvait que faire place dans l'auditoire à une extrême lassitude. En tout cas rien dans cet exposé qui pût provoquer l'intérêt intellectuel du taupin ; celui-ci étant trop indulgent de prendre (ou faire semblant de prendre) pour ardu ce qui lui était donné sur le mode de l'incompréhensible. Et ce n'est certes pas la représentation plane de quelques volumes (partie angulaire des orbitales atomiques) qui pouvait ôter à cet exposé son caractère d'arbitraire insupportable (et au professeur sa mauvaise conscience). Sans compter le danger d'une interprétation par trop chosiste de ces volumes, qui leur attribuerait quelque réalité matérielle, danger qu'en l'absence de problématique précise on ne pouvait être certain de combattre efficacement.

J'ai l'intuition (sinon encore l'expérience) que les nouveaux programmes (partie C : Atome) n'apporteront pas de solutions aux problèmes suggérés dans cette introduction et ce parce qu'on y introduit trop par continuité et qu'on n'y assume pas suffisamment les ruptures.

Ainsi, par exemple, la fameuse dualité onde-corpuscule (si important qu'ait pu être son rôle historique) semble *superposer* une description classique à une autre. Or, un être quantique ne relève ni de l'une ni de l'autre, n'est ni une onde ni un corpuscule et pas davantage les deux à la fois ; ceci même si, dans des circonstances particulières, il peut sembler se comporter comme l'une ou l'autre (de même qu'un cylindre ne peut être décrit de manière satisfaisante en terme de dualité cercle-rectangle) [2]. Il suppose un cadre théorique fondamentalement différent.

Le présent article, rédigé d'ailleurs pour l'essentiel bien avant qu'il ne soit question de nouveaux programmes, veut rendre compte d'une expérience pédagogique qui visait à ôter à la mécanique quantique, au niveau d'un enseignement élémentaire, son caractère de « construction définitivement inabordable » autrement que par continuité et analogie contestables. Il est vrai que l'adoption de ces nouveaux programmes semble régler la question pour longtemps. Disons qu'il s'agit aussi d'inviter le lecteur à une discussion sur le long terme.

Il m'a semblé que le seul moyen d'éviter un exposé conduisant à l'accumulation d'une collection non organisée rationnelle-

ment d'images et de notions hétéroclites est d'entrer dans les modes de raisonnement quantique ; cela suppose à l'origine de cette partie un formalisme adéquat (d'ailleurs sans lui aucune *mise en pratique* par les élèves des idées quantiques donc aucune compréhension réelle). Mais il faut bien sûr éviter de l'imposer, voire de l'asséner et qu'il n'apparaisse pas comme une pure et gratuite construction de l'esprit.

Pour échapper à ce danger du développement purement déductif, il faut peut-être :

- amener les concepts quantiques,
- les appliquer rapidement à des cas « concrets », pour fonder ou expliquer tel effet ou technique ; donc montrer que tout cela est en rapport étroit avec une réalité expérimentale précise,
- bien souligner l'aspect empirique de l'introduction de certaines expressions (les hamiltoniens par exemple), pour ne pas laisser l'impression d'un savoir achevé, se refermant de façon parfaitement cohérente sur lui-même (cette initiation, même si elle emprunte certains de ces aspects aux cours de second cycle, n'a évidemment pas à se confondre avec eux).

I. AMENER LES CONCEPTS QUANTIQUES.

Il s'agit, bien sûr, de montrer l'inadéquation de la physique classique à l'infiniment petit et d'introduire les principaux concepts quantiques. On peut proposer :

1) **L'approche historique** : qui repose sur les descriptions atomique du début du siècle. On pourra objecter que cette approche se prête mal à un contrôle de connaissance et peut, de ce fait, apparaître comme une perte de temps (préparation des concours oblige). En fait, ces digressions ne sont pas sans intérêt car, comme le dit à peu près BACHELARD, pour donner envie de chercher, il n'est pas inutile de montrer comment on a découvert.

Je cite rapidement :

- Le modèle de J.-J. THOMSON.
- L'expérience de RUTHERFORD, visant à étudier la distribution des charges positives dans l'atome et qui infirme la représentation précédente.
- Le modèle planétaire de RUTHERFORD.
- L'incapacité du modèle précédent à rendre compte du spectre discontinu de l'atome d'hydrogène.
- L'intuition de RITZ qui, par la relation :

$$\nu_{nm} = R c \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

modifie le statut épistémologique de la fréquence. De notion simple, elle se mue en grandeur construite à partir de termes renvoyant à la nature des choses (et que BOHR associera à des états de l'atome).

- Le modèle de BOHR : Il convient, à mon sens, de traiter celui-ci sans condescendance. Car s'il est question d'une approche rationnelle de la microphysique, il est pédagogiquement prudent d'envisager une rationalisation progressive qui donnerait à ce modèle toute sa valeur d'initiation. On peut donc faire état de son retentissant succès mais également de ses échecs. De plus, il contient les germes de son propre dépassement puisque se pose la question de la justification profonde de cette quantification des trajectoires classiques. Il sera donc nécessaire de lui substituer un ensemble plus cohérent.

2) La description de certaines expériences idéalisées [3].

a) A partir d'un dispositif du type fentes d'YOUNG. L'expérience est décrite avec :

- des projectiles macroscopiques (balles),
- des projectiles microscopiques (électrons).

Dans ce dernier cas, le détecteur révèle un phénomène d'interférences : les « impacts » des électrons sur la plaque réceptrice ne sont pas somme de ceux obtenus quand respectivement l'une puis l'autre des fentes sont fermées. On doit en fait renoncer à dire par laquelle des deux fentes est passé tel ou tel électron. Les prévisions sur son comportement sont de type probabiliste (en rupture totale avec le déterminisme classique). Il faut abandonner ce postulat implicite de la physique macroscopique selon lequel il est toujours possible de concevoir des appareils de mesure dont l'influence sur le système étudié est aussi faible que l'on veut. En effet, si on cherche à déterminer par quelle fente est passé l'électron, on le perturbe de telle façon que le phénomène d'interférence n'apparaît plus.

b) Considérons une onde plane monochromatique polarisée rectilignement arrivant sur un analyseur. Supposons que Oy est la direction de propagation et que l'analyseur transmet les polarisations parallèles à Oz et absorbe celles parallèles à Ox.

Soit θ l'angle que fait $\vec{E}$ avec l'axe Oz. La description classique conduit à une intensité lumineuse I après l'analyseur, liée à l'intensité I_0 avant celui-ci par :

$$I = I_0 \cos^2 \theta.$$

En abaissant suffisamment l'intensité pour que les photons arrivent un à un sur l'analyseur, on peut amener les idées quantiques suivantes :

- résultats possibles d'une mesure sur le système (valeurs propres),
- états propres et plus généralement états du système,
- quand le système est dans un état déterminé, on ne peut, en général, donner avec certitude le résultat d'une mesure sur lui. On ne peut qu'avancer les probabilités d'obtenir les différents résultats possibles (décomposition de l'état sur les états propres),
- la mesure modifie l'état du système (déjà vu). Après cette mesure, l'état est l'état propre associé au résultat obtenu (pour s'en convaincre, usage d'un deuxième analyseur).

3) L'utilisation de certaines analogies classiques.

Par exemple, avant l'étude quantique de certains systèmes à deux états, on peut faire l'analyse du système mécanique simple de deux pendules couplés [4] : celle-ci permettant l'approche des notions d'états de base, de dégénérescence, de couplage, de levée de dégénérescence par couplage.

II. UN EXEMPLE DE COURS POSSIBLE [3].

L'idée essentielle (qui prévaut d'ailleurs dans les cours de mécanique quantique d'un niveau plus avancé que celui d'un premier cycle est de substituer au plan-poupée-gigogne (particule, noyau, atome, molécule) un plan fondé sur la difficulté croissante d'emploi des concepts quantiques. Il s'agit donc de faire de ceux-ci une présentation préalable sans privilégier la fonction d'onde qui apparaîtra ultérieurement comme la projection sur une base particulière du vecteur d'état d'une particule (représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$).

Dans le premier chapitre, on développe donc les postulats de la mécanique quantique en laissant de côté des difficultés sur lesquelles on pourra revenir (spectre dégénéré - base continue). Dans cette introduction, les notations de DIRAC présentent un intérêt pédagogique notable car elles renvoient les élèves à un vocabulaire mathématique qui leur est déjà familier (espace vectoriel - espace dual - base orthonormée - produit scalaire - matrice...).

On mêle à ce développement une présentation de l'appareillage mathématique indispensable, en énonçant quelques-unes de ces

propriétés sous forme de règles à admettre ; ceci quand la justification en est trop longue à obtenir, pour ne pas briser, par des digressions fastidieuses, l'unité du chapitre.

1) Les postulats de la mécanique quantique.

a) Description de l'état physique d'un système.

(1) Premier postulat :

A un instant fixé, l'état d'un système physique est défini par la donnée d'un vecteur-ket noté $|\psi(t)\rangle$ appartenant à l'ensemble $\mathcal{E}$ de l'espace des états.

(2) Produit scalaire :

* Définition : soient deux kets $|\varphi\rangle$ et $|\psi\rangle$ dans cet ordre. A ce couple, on associe un nombre complexe (appelé produit scalaire du ket $|\psi\rangle$ par le ket $|\varphi\rangle$) noté $\langle\varphi|\psi\rangle$.

* Bra associé à un ket : L'être $\langle\varphi|$ est le bra associé au ket $|\varphi\rangle$.

Règle : $\lambda \in \mathbb{C}$, le ket $|\lambda\varphi\rangle = \lambda|\varphi\rangle$.

Le bra associé au ket $|\lambda\varphi\rangle$ c'est-à-dire $\langle\lambda\varphi|$ est tel que :

$$\langle\lambda\varphi| = \lambda^* \langle\varphi| \quad (\lambda^* \text{ conjugué de } \lambda).$$

* Le produit scalaire satisfait aux propriétés suivantes :

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle^*$$

$$\langle\varphi|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle \dots$$

$$\dots = \lambda_1 \langle\varphi|\psi_1\rangle + \lambda_2 \langle\varphi|\psi_2\rangle \quad (\lambda_1, \lambda_2) \in \mathbb{C}^2$$

$$\langle\lambda_1\varphi_1 + \lambda_2\varphi_2|\psi\rangle = \lambda_1^* \langle\varphi_1|\psi\rangle + \lambda_2^* \langle\varphi_2|\psi\rangle.$$

(3) Représentation dans l'espace des états :

* Définition d'une représentation : c'est une base orthonormée de l'espace des états : $\{|u_i\rangle\}$.

Dans la première partie du cours, on n'évoque que les bases discontinues et les espaces des états de dimension finie. Le passage aux espaces de dimension infinie se faisant par analogie, sans qu'on évoque les difficultés mathématiques qu'il suppose.

* L'ensemble $\{|u_i\rangle\}$ est dit orthonormé si les kets de cet ensemble satisfont à :

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \begin{cases} \rightarrow \delta_{ij} = 0 & \text{si } i \neq j \\ \rightarrow \delta_{ij} = 1 & \text{si } i = j. \end{cases}$$

* Composantes d'un ket sur la base.

L'ensemble $\{|u_i\rangle\}$ constitue une base si tout ket $\in \mathcal{E}$ se développe d'une façon et d'une seule suivant les $\{|u_i\rangle\}$.

$$|\psi\rangle = \sum_i C_i |u_i\rangle.$$

Remarque.

Si on multiplie scalairement les deux membres de cette relation par $|u_j\rangle$, $\langle u_j|\psi\rangle = \sum_i C_i \langle u_j|u_i\rangle$ c'est-à-dire $\langle u_j|\psi\rangle = C_j$.

* Relation de fermeture :

$$|\psi\rangle = \sum_i C_i |u_i\rangle = \sum_i \langle u_i|\psi\rangle |u_i\rangle = \sum_i |u_i\rangle \langle u_i|\psi\rangle$$

$$|\psi\rangle = \left\{ \sum_i |u_i\rangle \langle u_i| \right\} |\psi\rangle$$

donc $\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = 1$ (opérateur identité).

Cette relation est dite relation de fermeture.

b) Description des grandeurs physiques.

(1) Opérateur linéaire.

* Définition : C'est un être mathématique qui, à tout ket $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ fait correspondre un autre ket $|\psi'\rangle \in \mathcal{E}$, la correspondance étant linéaire ;

$$A|\psi\rangle = |\psi'\rangle$$

$$A\{\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle\} = \lambda_1 A|\psi_1\rangle + \lambda_2 A|\psi_2\rangle.$$

* Représentation d'un opérateur par une matrice carrée :
A un opérateur linéaire A on peut, dans la base $\{|u_i\rangle\}$ associer, une série de nombres définis par : $A_{ij} = \langle u_i|A|u_j\rangle$.

A est représenté sur cette base par la matrice carrée :

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & \dots & A_{1j} & \dots \\ \vdots & & \vdots & \\ A_{i1} & \dots & A_{ij} & \dots \\ \vdots & & \vdots & \end{pmatrix}$$

(2) Equation aux valeurs propres d'un opérateur A.

* Définition : on dit que $|\varphi\rangle$ est ket propre de l'opérateur linéaire A si :

$$A|\varphi\rangle = a|\varphi\rangle \quad (1) \quad (a \in \mathbb{C} \text{ dans le cas le plus général}).$$

(1) est l'équation aux valeurs propres de A ;

(1) n'a de solutions que pour certaines valeurs de a , dites valeurs propres de l'opérateur A .

L'ensemble des valeurs propres de A constitue le spectre de A .

* Observable :

C'est un type particulier d'opérateurs pour lesquels :

- les valeurs propres sont réelles,
- on peut constituer une base orthonormée de l'espace des états avec les kets propres de A ,

$A|\varphi\rangle = a|\varphi\rangle$; si A est une observable, l'action de A sur le bra $\langle\varphi|$ associé à $|\varphi\rangle$ revient à $\langle\varphi|A = a\langle\varphi|$.

Remarque.

$A|\varphi_k\rangle = a_k|\varphi_k\rangle$; $|\varphi_k\rangle$ est ket propre de A , a_k valeur propre correspondante.

Représentation de A sur la base de ses kets propres :

$$\langle\varphi_i|A|\varphi_j\rangle = a_j\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = a_j\delta_{ij}.$$

Sur cette base, A est représenté par une matrice diagonale.

(3) Description des grandeurs physiques : deuxième postulat. Toute grandeur physique mesurable $\mathcal{A}$ est décrite par un opérateur A agissant dans $\mathcal{E}$; cet opérateur est une observable.

c) Mesure des grandeurs physiques.

(1) Résultats possibles : troisième postulat ; la mesure d'une grandeur physique $\mathcal{A}$ ne peut donner comme résultat qu'une des valeurs propres de l'observable correspondante.

(2) Principe de décomposition spectrale :

* Problème : soit un système caractérisé, à un instant donné, par le ket $|\psi\rangle$ supposé normé ($\langle\psi|\psi\rangle = 1$). On veut prédire à cet instant le résultat de la mesure d'une grandeur physique $\mathcal{A}$ du système, grandeur physique à laquelle est associée l'observable A .

* Restriction : pour répondre à cette question, on se place dans le cas d'un spectre discret non dégénéré :

$$A|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle$$

non dégénéré, c'est-à-dire qu'à chaque valeur propre a_n est associé

un ket propre et un seul $|u_n\rangle$. (Le cas d'un spectre continu sera évoqué à propos de l'observable X).

* A est une observable : $\{|u_n\rangle\}$ constituent une base de l'espace des états du système c'est-à-dire :

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n |u_n\rangle.$$

Soit le système physique dans l'état $|\psi\rangle$; on mesure $\mathcal{A}$.

* Quatrième postulat.

Quand on mesure une grandeur physique $\mathcal{A}$ sur un système dans l'état $|\psi\rangle$ normé, la probabilité $\mathfrak{P}(a_n)$ d'obtenir comme résultat la valeur propre non dégénérée a_n de l'observable A correspondante est $\mathfrak{P}(a_n) = |\langle u_n | \psi \rangle|^2$ où $|u_n\rangle$ est le ket propre normé de A associé à la valeur propre a_n .

d) Réduction du paquet d'onde.

(1) Problème :

À un instant donné t , l'état du système est représenté par le ket $|\psi\rangle$. Si on veut mesurer la grandeur physique $\mathcal{A}$, les troisième et quatrième postulats nous indiquent les résultats possibles de cette mesure, ainsi que les probabilités avec lesquelles on peut les obtenir. Toutefois, si à t on fait effectivement cette mesure, on obtient un seul des résultats possibles. Quel est l'état du système après cette mesure ?

(2) Cinquième postulat :

Si la mesure de la grandeur physique $\mathcal{A}$, sur le système caractérisé par $|\psi\rangle$, donne le résultat a_n , l'état du système immédiatement après la mesure est $|u_n\rangle$ ($|u_n\rangle$ ket propre associé à a_n).

e) Evolution des systèmes dans le temps.

(1) Problème :

Soit $|\psi(0)\rangle$ le ket caractérisant l'état d'un système à l'instant $t = 0$. Quelle est l'équation d'évolution permettant de déterminer le ket $|\psi(t)\rangle$ caractérisant le système à l'instant t ?

(2) Sixième postulat :

L'évolution dans le temps du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ est régie par l'équation de SCHRÖDINGER :

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

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (h : \text{constante de PLANCK})$$

où H est l'observable associée à l'énergie totale du système, appelée opérateur hamiltonien.

(3) Résolution de l'équation de SCHRÖDINGER :

* Problème : H est supposé ne pas dépendre explicitement du temps. Soit l'équation aux valeurs propres de H :

$|\varphi_n\rangle$ ket propre de H ,

E_n valeur propre (c'est-à-dire énergie possible pour le système).

Il s'agit de montrer que la connaissance des E_n et des $|\varphi_n\rangle$ permet de résoudre très simplement l'équation de SCHRÖDINGER, c'est-à-dire de déterminer $|\psi(t)\rangle$, $|\psi(t_0)\rangle$ étant connu.

* H est une observable, donc les $|\varphi_n\rangle$ constituent une base de l'espace des états du système.

Pour chaque valeur de t , on peut développer un état $|\psi(t)\rangle$ quelconque sur les $|\varphi_n\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m C_m(t) |\varphi_m\rangle \quad \text{avec} \quad C_m(t) = \langle \varphi_m | \psi(t) \rangle.$$

La dépendance temporelle de $|\psi(t)\rangle$ est contenue dans les $C_n(t)$.

Utilisons l'équation de SCHRÖDINGER :

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

Projetons cette relation sur les $|\varphi_n\rangle$ (on multiplie scalairement par $\langle \varphi_n |$:

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

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

Or $H |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle$ et $\langle \varphi_n | H = E_n \langle \varphi_n |$ (cf. b) (2) : observable).

L'équation de SCHRÖDINGER conduit donc à :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} C_n(t) &= E_n \langle \varphi_n | \psi(t) \rangle \\ &= E_n C_n(t) \end{aligned}$$

donc :

$$\frac{d C_n(t)}{C_n(t)} = \frac{-i}{\hbar} E_n dt \quad C_n(t) = C_n(t_0) e^{-(i/\hbar) E_n (t-t_0)}$$

* Conclusion : $|\psi(t_0)\rangle$ étant connu, on veut déterminer $|\psi(t)\rangle$. Il faut :

— développer $|\psi(t_0)\rangle$ sur la base des kets propres de H , $C_n(t_0)$ étant la composante de $|\psi(t_0)\rangle$ sur $|\varphi_n\rangle$.

La composante de $|\psi(t)\rangle$ sur $|\varphi_n\rangle$, $C_n(t)$, est donnée par :

$$C_n(t) = C_n(t_0) e^{-(i/\hbar) E_n (t-t_0)}$$

(4) Etats stationnaires :

Cas particulier où $|\psi(t_0)\rangle$ est un état propre de H :

$$|\psi(t_0)\rangle = |\varphi_n\rangle.$$

La conclusion du paragraphe précédent nous permet d'écrire $|\psi(t)\rangle$ sous la forme :

$$|\psi(t)\rangle = e^{-(i/\hbar) E_n (t-t_0)} |\varphi_n\rangle.$$

La mesure de l'énergie du système à t_0 donne E_n avec certitude ; la mesure de l'énergie du système à t donne E_n avec certitude. Il est alors facile d'établir que la mesure d'une grandeur physique quelconque $\mathcal{A}$ caractéristique de ce système (opérateur associé A) conduit à des prévisions identiques dans ces deux états qui *représentent le même état physique*.

Conclusion : si un système est dans un état propre de H , $|\varphi_n\rangle$ par exemple, à t , il y reste indéfiniment. Pour cette raison, *les états propres de H sont appelés états stationnaires*.

Ce chapitre peut paraître bien rébarbatif. Il est, en fait, indispensable, sous cette forme ou sous une autre, à toutes les discussions précises qui en seront, tout à la fois, les conséquences et la justification. Les postulats donnés, il devient, en effet, beaucoup plus facile de penser certaines expériences ; voir, par exemple, le dispositif de STERN et GERLACH et l'usage de deux appareillages : « polariseur » et « analyseur ».

L'expérience pédagogique, réduite il est vrai, montre que ce chapitre est beaucoup mieux reçu qu'on ne pouvait le craindre (j'oserai presque dire qu'il est appréhendé avec curiosité). Il est, de toute façon, évident qu'il ne se suffit pas à lui-même et qu'il doit être appliqué rapidement : beaucoup des questions posées par les élèves, au niveau de ce premier chapitre, trouvent leurs réponses naturelles dans les chapitres suivants. Or, comment envi-

sager une application plus simple que celle où l'espace des états du système est de dimension deux ?

Toutefois, un point est encore obscur. Quelle correspondance existe-t-il entre la grandeur physique $\mathcal{A}$ et l'opérateur A qui lui est associé, ou, pour parler plus précisément compte tenu de l'usage effectif qui en sera fait dans la première partie du cours, comment écrire l'hamiltonien d'un système ? En fait, les systèmes physiques étudiés reviendront, le plus souvent, aux situations suivantes :

* système caractérisé par un moment :

- dipolaire, placé dans un champ électrique,
- magnétique, placé dans un champ magnétique ;

* système à deux états ; on étudie l'influence du couplage entre ces deux états, après l'avoir initialement négligé.

Sans qu'on puisse présenter ici une introduction parfaitement satisfaisante de l'expression de H (les règles de quantification seront énoncées plus loin), on peut, dans le premier cas, faire référence à l'expression classique de l'énergie qu'on transpose en terme d'observable (pour le moment dipolaire ou magnétique) : voir l'exemple de la molécule d'ammoniac ou l'étude de la résonance magnétique. Dans le second cas, par contre, il faut bien admettre l'expression du terme perturbateur traduisant l'influence du couplage : voir l'étude phénoménologique de la résonance quantique [le système classique de deux pendules couplés permet une introduction intéressante : cf. II. 3)].

2) Application des postulats de la mécanique quantique. Etude de quelques systèmes où l'espace des états est de dimension deux.

a) *Etude de la molécule de benzène : le phénomène de résonance quantique.*

(1) Introduction : le cycle benzénique est plus stable que le suggère la formule de KÉKULÉ.

(2) La molécule de benzène comme système à deux états.

* Description :



$|1\rangle$



$|2\rangle$

On suppose que $|1\rangle$ et $|2\rangle$ constituent une base de l'espace des états de la molécule de benzène.

* Dans un premier temps, on néglige le couplage entre les deux états [c'est-à-dire la possibilité de basculement des doublets de la position (1) à la position (2)]. Soit H_0 l'hamiltonien du système dans ce cas.

$|1\rangle$ et $|2\rangle$ sont donc états stationnaires (états propres de H_0). Soit E_0 l'énergie correspondante (qui revient à l'énergie de la molécule de benzène dans la description de KÉKULÉ).

H_0 est représenté sur la base $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ par la matrice diagonale :

$$(H_0) = \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & E_0 \end{pmatrix}$$

* Couplage entre les deux états.

Dans une approche plus fine, on admet que l'influence du couplage entre les deux états se traduit par une perturbation W non diagonale, s'ajoutant à H_0 , et représentée sur la base $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ par la matrice :

$$(W) = -A \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

A : coefficient réel > 0 . Hamiltonien du système : $H = H_0 + W$.

$$(H) = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix} \text{ sur la base } \{|1\rangle, |2\rangle\}.$$

* Recherche des états stationnaires et des énergies possibles E_+ , E_- .

On cherche :

$$H|\varphi_+\rangle = E_+|\varphi_+\rangle$$

$$H|\varphi_-\rangle = E_-|\varphi_-\rangle.$$

On obtient :

$$E_+ = E_0 + A \text{ et } |\varphi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|1\rangle - |2\rangle\}$$

$$E_- = E_0 - A \text{ et } |\varphi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|1\rangle + |2\rangle\}.$$

Conclusion : Dans l'état de plus basse énergie, (énergie $E_- = E_0 - A$), la probabilité d'obtenir les doublets dans la position (1) est : $|\langle 1 | \varphi_- \rangle|^2 = 1/2$,

(2) est : $|\langle 2 | \varphi_+ \rangle|^2 = 1/2$.

Ce constat éclaire quantitativement le symbolisme de la mésomérie (l'état de mésomérie étant représenté par des formules limites reliées par une flèche à double pointe),



et permet d'expliquer la diminution de la réactivité chimique du benzène (doubles liaisons du benzène beaucoup moins sensibles aux attaques électrophiles que les doubles liaisons des oléfines).

(3)

* A $t = 0$, on suppose que la molécule de benzène est dans l'état $|1\rangle$. On se propose de montrer qu'à l'instant t (état $|\psi(t)\rangle$), la probabilité $\mathfrak{F}_2(t)$ pour que la molécule de benzène soit dans l'état $|2\rangle$ peut être non nulle.

* On peut utiliser la règle démontrée au chapitre 1) e) (3) :

$$|\psi(t)\rangle = b_1(t)|1\rangle + b_2(t)|2\rangle.$$

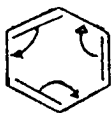
On obtient :

$$b_1(t) = e^{-i/\hbar E_0 t} \cos \frac{At}{\hbar}$$

$$b_2(t) = e^{-i/\hbar E_0 t} \sin \frac{At}{\hbar}$$

$$\mathfrak{F}_2(t) = |b_2(t)|^2 = \sin^2 \frac{At}{\hbar} \quad \text{et} \quad \mathfrak{F}_1(t) = |b_1(t)|^2 = \cos^2 \frac{At}{\hbar}$$

justification de cet autre symbolisme de la mésomérie (indiquant le basculement des doublets) :

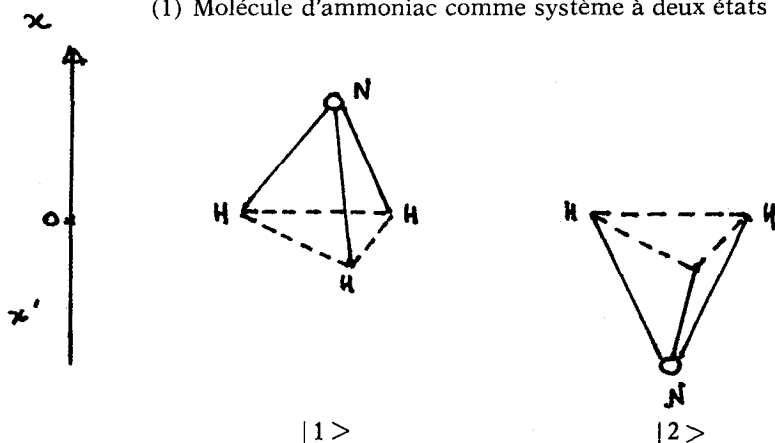


La mésomérie joue un grand rôle dans les raisonnements de la chimie organique ; il ne s'agit pas ici de proposer sa mathé-

matisation systématique, mais de souligner simplement que l'approche précédente permet un approfondissement de la compréhension de cette notion (pas toujours facile en terme qualitatif), sans que son usage en chimie en soit modifié.

b) *Le maser à ammoniac.*

(1) Molécule d'ammoniac comme système à deux états :



* Couplage négligé :

$$(H_0) = \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & E_0 \end{pmatrix}$$

* Influence du couplage : terme perturbateur :

$$(W) = -A \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

(A et E_0 n'ayant rien à voir avec ceux introduits à propos du benzène). Hamiltonien du système : $H = H_0 + W$.

Etats stationnaires :

$$|\varphi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1\rangle - |2\rangle \} \text{ et } E_+ = E_0 + A$$

$$|\varphi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1\rangle + |2\rangle \} \text{ et } E_- = E_0 - A.$$

Remarque.

Si à $t = 0$ la molécule d'ammoniac est dans l'état $|1\rangle$, à t état $|\psi(t)\rangle$. La probabilité de trouver l'atome d'azote :

— dans la position (1) est : $\mathfrak{F}_1(t) = \cos^2 \frac{At}{\hbar}$,

— dans la position (2) est : $\mathfrak{F}_2(t) = \sin^2 \frac{At}{\hbar}$.

Conclusion : inversion périodique de la molécule entre les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$.

(2) Influence d'un champ électrique statique $\vec{\varepsilon}$ porté par l'axe Ox.

* NH_3 présente un moment dipolaire $\vec{p}$, ce qui entraîne un terme supplémentaire W' dans l'expression de l'hamiltonien.

* Physique classique : $W' = -\vec{p} \cdot \vec{\varepsilon} = -p_x \varepsilon$.

* Matrice représentant W' sur la base $\{|1\rangle, |2\rangle\}$.

A p_x on fait correspondre l'observable P_x dont les valeurs propres (qu'on peut effectivement obtenir dans une mesure de p_x) sont $+p$ et $-p$:

$$P_x |1\rangle = -p |1\rangle$$

$$P_x |2\rangle = p |2\rangle.$$

On peut donc représenter P_x sur la base $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ par la matrice :

$$(P_x) = \begin{pmatrix} -p & 0 \\ 0 & +p \end{pmatrix} = p \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

ce qui entraîne :

$$W' = -P_x \varepsilon = -p \varepsilon \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

et :

$$H = H_0 + W + W' = \begin{pmatrix} E_0 + p \varepsilon & -A \\ -A & E_0 - p \varepsilon \end{pmatrix}$$

* Recherche des énergies possibles :

$$E'_+ \text{ et } E'_- \text{ tels que } H |\varphi'_+\rangle = E'_+ |\varphi'_+\rangle,$$

$$H |\varphi'_-\rangle = E'_- |\varphi'_-\rangle.$$

On obtient :

$$E'_- = E_0 - \sqrt{A^2 + p^2 \epsilon^2} \quad (|\varphi'_->)$$

$$E'_+ = E_0 + \sqrt{A^2 + p^2 \epsilon^2} \quad (|\varphi'_+>).$$

* Utilisation à la séparation des deux états.

Jet d'ammoniac dans une région où règne un champ transversal inhomogène.

Evolution des molécules dont l'état est $|\varphi'_+>$ dans les régions où le champ est le plus faible (où leur énergie est la plus faible).

Evolution des molécules dont l'état est $|\varphi'_->$ dans les régions où le champ est le plus fort (où leur énergie est la plus faible).

On sélectionne, à la sortie de cette région, les molécules dont l'état est $|\varphi_+>$ ($\epsilon = 0$) et l'énergie $E_+ = E_0 + A$.

(3) Influence d'un champ électrique dépendant du temps.

* Position du problème.

A la sortie de la région où règne le champ inhomogène, $|\varphi_+>$ est état stationnaire (état propre de l'hamiltonien $H_0 + W$). Donc, une molécule dans l'état $|\varphi_+>$ doit y rester indéfiniment.

On peut ici faire remarquer que la transition spontanée du système, entre $|\varphi_+>$ et $|\varphi_->$, est inexplicable (même si en attribuant au système on ne sait quel libre arbitre, on est tout prêt à la considérer comme évidente). On ne voit pas, dans le cadre de la description en cours, comment une molécule dans l'état $|\varphi_+>$ pourrait passer à l'état $|\varphi_->$ sans qu'intervienne un terme perturbatif supplémentaire modifiant l'expression de l'hamiltonien $H_0 + W$. L'émission induite par cette perturbation est infiniment plus facile à justifier que l'émission spontanée. Le paradoxe veut que, dans les cours élémentaires, on évoque beaucoup plus cette dernière.

Faisons pénétrer le jet d'ammoniac sélectionné dans une cavité où règne un champ électrique dépendant du temps :

$$\epsilon(t) = 2\epsilon_0 \cos \omega t.$$

La molécule d'ammoniac présentant un moment dipolaire, une perturbation $W'(t)$ vient s'ajouter à $H_0 + W$, terme perturbatif qui sur la base $\{|1>, |2>\}$ sera représentée par la matrice :

$$W'(t) = p \varepsilon \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$|\varphi_+\rangle$ n'est plus état stationnaire du nouvel hamiltonien

$H = H_0 + W + W'(t)$ et le passage de l'état $|\varphi_+\rangle$ à l'état $|\varphi_-\rangle$ est possible : émission induite par le champ.

* Etude de l'émission induite par le champ.

L'état de la molécule à $t = 0$ est $|\psi(0)\rangle = |\varphi_+\rangle$.

L'équation de SCHRÖDINGER permet, en principe, de déterminer $|\psi(t)\rangle$ caractérisant l'état de la molécule à l'instant t .

En cherchant $|\psi(t)\rangle$ sous la forme :

$$|\psi(t)\rangle = C_+ |\varphi_+\rangle + C_- |\varphi_-\rangle$$

($|C_-|^2 = \mathfrak{F}_{+-}$ = probabilité de transition de la molécule de l'état d'énergie E_+ à E_-).

On obtient un système d'équation différentielles :

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_+ = E_+ C_+ + p \varepsilon_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) C_-$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_- = p \varepsilon_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) C_+ + E_- C_-$$

En posant $C_+ = b_+ e^{-iE_- t/\hbar}$ $C_- = b_- e^{-iE_+ t/\hbar}$ et $E_+ - E_- = 2A = \hbar\omega_0$, on est conduit à :

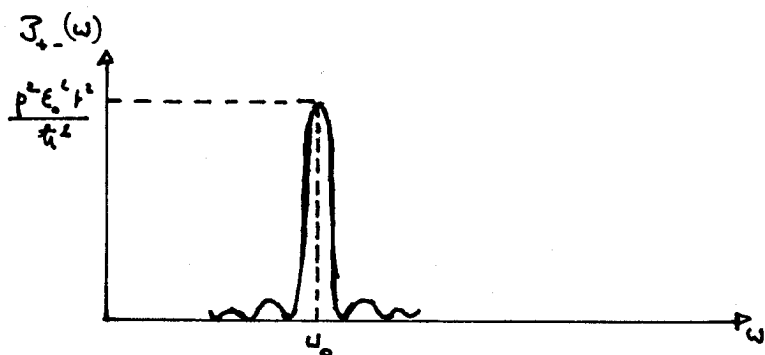
$$i\hbar \frac{d}{dt} b_+ = p \varepsilon_0 \{ e^{i(\omega + \omega_0)t} + e^{-i(\omega - \omega_0)t} \} b_-$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_- = p \varepsilon_0 \{ e^{i(\omega - \omega_0)t} + e^{-i(\omega + \omega_0)t} \} b_+.$$

On peut, à ce niveau, donner le résultat approché de $\mathfrak{F}_{+-} = |C_-|^2 = |b_-|^2$ au voisinage de la résonance (c'est-à-dire $\omega \simeq \omega_0$) (qu'on obtient en théorie des perturbations dépendant du temps ; cf. par exemple, COHEN-TANNOUDJI, p. 1279) :

$$\mathfrak{F}_{+-}(t, \omega) = \frac{p^2 \varepsilon_0^2}{\hbar^2} \left\{ \frac{\sin(\omega_0 - \omega)t/2}{(\omega_0 - \omega)/2} \right\}^2$$

t fixé, $\mathfrak{F}_{+-}(\omega)$ a l'allure suivante :



Le caractère résonnant de la probabilité de transition apparaît sur la figure permettant d'expliquer la pureté spectrale du maser à ammoniac et ses applications (étalon de fréquence - horloge atomique).

c) On peut également traiter l'ion H_2^+ comme système à deux états, ce qui permet une première étude (complétée par la suite) de la liaison chimique.

3) Système de spin 1/2.

a) *L'expérience de Stern et Gerlach.*

(1) Prévisions classiques.

(2) Les résultats en contradiction avec les prédictions classiques amènent à attribuer à l'observable S_z (la direction Oz est celle de la force subie par les atomes d'argent) les valeurs

propres $\frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

Soient $|+\rangle$ et $|-\rangle$, les kets propres correspondants :

$$S_z |+\rangle = \hbar/2 |+\rangle$$

$$S_z |-\rangle = -\hbar/2 |-\rangle$$

$\{|+\rangle, |-\rangle\}$ constituent une base de l'espace des états de spin du système (de spin 1/2). S_z sur cette base est représentée par la matrice :

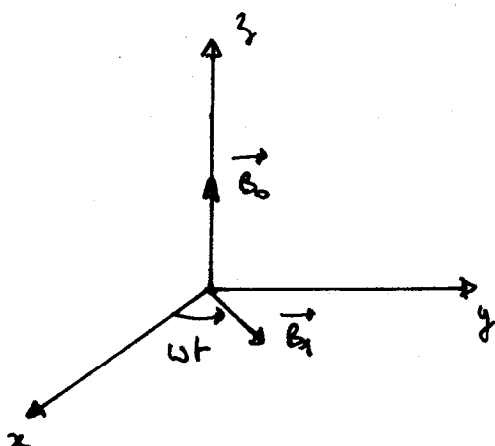
$$(S_z) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

On peut admettre l'expression des matrices S_x et S_y sur cette base : $\{|+\rangle, |-\rangle\}$:

$$(S_x) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (S_y) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

rechercher les valeurs propres ($\hbar/2$ et $-\hbar/2$), les kets propres de ces observables et illustrer les postulats énoncés au chapitre 1) sur un ensemble de deux appareils de STERN et GERLACH (« polariseur » et « analyscur »).

b) Résonance magnétique.



* Soit un système de spin $1/2$ et de rapport gyromagnétique γ placé dans un champ magnétique statique $\vec{B}_0$ et dans un champ $\vec{B}_1$ ($\perp \vec{B}_0$) de module constant et tournant autour de $\vec{B}_0$ avec une vitesse angulaire ω .

* Physique classique : moment magnétique $\vec{\mathcal{M}}$ placé dans un champ magnétique $\vec{B}$: $W = -\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}$.

* On écrit l'hamiltonien à partir de l'expression classique en substituant à $\vec{\mathcal{M}}$ l'observable associé $\vec{M} = \gamma \vec{S}$:

$$H = -\gamma \vec{S} \cdot (\vec{B}_0 + \vec{B}_1) = \dots \\ \dots - \{ \gamma B_0 S_z + \gamma B_1 \cos \omega t S_x + \gamma B_1 \sin \omega t S_y \}.$$

(2) Soit le système à $t = 0$ dans l'état $| + \rangle$. On cherche à déterminer $\mathfrak{F}_{+-}(t, \omega)$ c'est-à-dire la probabilité de transition de l'état $| + \rangle$ à l'état $| - \rangle$ à l'instant t .

En utilisant l'équation de SCHRÖDINGER et après avoir posé :

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_1 = -\gamma B_1 \\ \omega_0 = -\gamma B_0 \end{array} \right.$$

on obtient :

$$\mathfrak{F}_{+-}(t, \omega) = \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + (\omega - \omega_0)^2} \sin^2 \left\{ \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \frac{t}{2} \right\}$$

formule de RABI.

On peut constater qu'à la résonance ($\omega = \omega_0$) un champ $\vec{B}_1$ très faible est capable de retourner la direction de spin ($\mathfrak{F}_{+-}(t, \omega_0) = 1$ à certains instants).

(3) Applications : R.M.N. - R.P.E.

On peut faire plus qu'une allusion à ces techniques. Voir, par exemple, en annexe, le texte de problème concernant la résonance magnétique nucléaire (spectre R.M.N. d'un ou deux protons).

Il est bien évident que cela n'exclut pas une exploitation plus empirique des spectres; en fait les deux approches se complètent et se justifient mutuellement.

c) Structure hyperfine du niveau fondamental de l'atome d'hydrogène.

(1) But :

Montrer que l'indépendance des propriétés électroniques et nucléaires de l'atome, n'est qu'une première approximation.

(2) Remarque :

On peut souligner, ici, l'intérêt d'une présentation préalable du modèle de BOHR puisque les résultats auxquels il conduit pour les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène ne sont pas modifiés par la mécanique quantique (à condition de considérer des particules sans spin). En évoquant cette identité de résultats, on peut faire un traitement quantique de l'interaction spin-spin entre le proton et l'électron avant d'avoir établi la structure énergétique de l'atome d'hydrogène par la mécanique quantique.

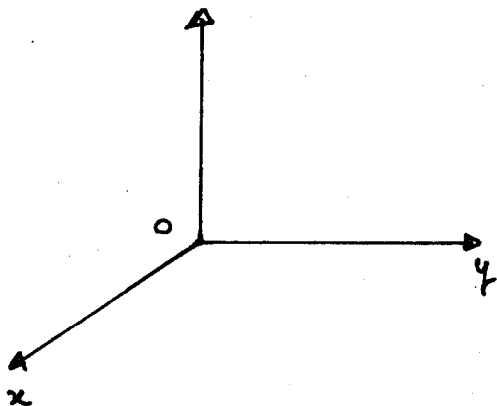
(3) Introduction :

Le modèle de BOHR a conduit aux valeurs des différents niveaux d'énergie pour l'atome d'hydrogène $E_n = \frac{E_1}{n^2}$ avec $E_1 = -13,6 \text{ eV}$ et $n = 1, 2, 3 \dots$

On s'intéresse à l'influence du couplage entre les deux spins (celui du proton et celui de l'électron) sur le niveau fondamental : structure hyperfine de ce niveau.

L'influence énergétique de cette interaction étant très faible (de l'ordre de 10^{-6} eV), devant $E_2 - E_1$, on s'intéressera aux seuls états de spin et aux décalages produits par rapport à E_1 sans se préoccuper des autres niveaux d'énergie.

(4) Etats de base de l'espace des états de spin pour un système de deux particules de spin.



* Base de l'espace des états de spin de l'électron $\mathcal{E}_e$:

$\vec{S}_e = \vec{S}$; projection sur OZ : S_z .

Les vecteurs propres de S_z : $| + \rangle_e, | - \rangle_e$.

Base : $\{ | + \rangle_e, | - \rangle_e \}$.

* Base de l'espace des états de spin du proton $\mathcal{E}_p$.

$\vec{S}_p = \vec{I}$; I_z dont les kets propres sont $| + \rangle_p, | - \rangle_p$.

Base : $\{ | + \rangle_p, | - \rangle_p \}$.

* On considère que l'espace des états de spin des deux particules est le produit tensoriel des deux espaces précédents :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_e \otimes \mathcal{E}_p$$

$\mathcal{E}$ étant un espace vectoriel de dimension $d_e \times d_p = 4$ défini par la condition d'existence d'une application bilinéaire : f .

$$f : \mathcal{E}_e \times \mathcal{E}_p \rightarrow \mathcal{E}_e \otimes \mathcal{E}_p = \mathcal{E}$$

$\mathcal{E}_e \times \mathcal{E}_p$ étant le produit cartésien des deux ensembles.

f satisfait (entre autres) à la propriété suivante : l'ensemble

$$\{f(|+\rangle_e, |+\rangle_p), f(|+\rangle_e, |-\rangle_p), \dots$$

$$\dots f(|-\rangle_e, |+\rangle_p), f(|-\rangle_e, |-\rangle_p)\}$$

constitue une base (orthonormée) de $\mathcal{E}$.

$$\begin{array}{llllll} (|+\rangle_e, |+\rangle_p) & \text{sera noté } |+\rangle_e \otimes |+\rangle_p & \text{et même plus simplement } |+, +\rangle \\ (|+\rangle_e, |-\rangle_p) & \text{» » } |+\rangle_e \otimes |-\rangle_p & \text{» » » } |+, -\rangle \\ (|-\rangle_e, |+\rangle_p) & \text{» » } |-\rangle_e \otimes |+\rangle_p & \text{» » » } |-, +\rangle \\ (|-\rangle_e, |-\rangle_p) & \text{» » } |-\rangle_e \otimes |-\rangle_p & \text{» » » } |-, -\rangle. \end{array}$$

On définit, d'autre part, le prolongement des opérateurs S_x , S_y , S_z (définis dans $\mathcal{E}_e$) à $\mathcal{E}$ et celui de I_x , I_y , I_z (définis dans $\mathcal{E}_p$) à $\mathcal{E}$. Ainsi, par exemple,

$$\begin{aligned} S_x |+-\rangle &= S_x \{ |+\rangle_e \otimes |-\rangle_p \} = (S_x |+\rangle_e) \otimes |-\rangle_p \\ &= -\frac{\hbar}{2} |-\rangle_e \otimes |-\rangle_p = \frac{\hbar}{2} (|-\rangle_e \otimes |-\rangle_p) = \frac{\hbar}{2} |--\rangle \end{aligned}$$

[cf. 3) a) (2) : matrice (S_x)].

Et :

$$\begin{aligned} I_z |+-\rangle &= I_z (|+\rangle_e, |-\rangle_p) = |+\rangle_e \otimes (I_z |-\rangle_p) \dots \\ &\dots = |+\rangle_e \otimes \left(-\frac{\hbar}{2} |-\rangle_p \right) \\ &= -\frac{\hbar}{2} (|+\rangle_e \otimes |-\rangle_p) = -\frac{\hbar}{2} |+, -\rangle. \end{aligned}$$

(5) Hamiltonien d'interaction spin-spin.

* On admet (on ne procède pas vraiment différemment dans les cours de second cycle) l'expression de cet hamiltonien :

$$H = k \vec{I} \cdot \vec{S} = k (I_x S_x + I_y S_y + I_z S_z)$$

où k est une constante.

Compte tenu de l'action des opérateurs S_X, S_Y, S_Z dans $\mathcal{E}_e$ et de celle des opérateurs I_X, I_Y, I_Z dans $\mathcal{E}_p$ (cf. 3) a) (2), on obtient :

$$\begin{array}{l} I_X S_X |+, +\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |-, -\rangle \quad I_Y S_Y |+, +\rangle = -\frac{\hbar^2}{4} |-, -\rangle \quad I_Z S_Z |+, +\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |+, +\rangle \\ I_X S_X |+, -\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |-, +\rangle \quad I_Y S_Y |+, -\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |-, +\rangle \quad I_Z S_Z |+, -\rangle = -\frac{\hbar^2}{4} |+, -\rangle \\ I_X S_X |-, +\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |+, -\rangle \quad I_Y S_Y |-, +\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |+, -\rangle \quad I_Z S_Z |-, +\rangle = -\frac{\hbar^2}{4} |-, +\rangle \\ I_X S_X |-, -\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |+, +\rangle \quad I_Y S_Y |-, -\rangle = -\frac{\hbar^2}{4} |+, +\rangle \quad I_Z S_Z |-, -\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |-, -\rangle \end{array}$$

Etudions, par exemple, $I_y S_y |-, +\rangle$:

$$\begin{aligned} I_y S_y |-, +\rangle &= I_y S_y (|-\rangle_e \otimes |+\rangle_p) \dots \\ &\dots = (S_y |-\rangle_e) \otimes (I_y |+\rangle_p) \\ &= (-i \frac{\hbar}{2} |+\rangle_e) \otimes (i \frac{\hbar}{2} |-\rangle_p) \dots \\ &\dots = \frac{\hbar^2}{4} (|+\rangle_e \otimes |-\rangle_p) = \frac{\hbar^2}{4} |+, -\rangle. \end{aligned}$$

En posant : $\frac{k \hbar^2}{4} = A$, la matrice représentant H est :

$$(H) = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -A & 2A & 0 \\ 0 & 2A & -A & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A \end{pmatrix}$$

Justifions, par exemple, H_{23} : $H_{23} = \langle -, + | H | -, + \rangle$. Or :

$$\begin{aligned} H |-, +\rangle &= \frac{k \hbar^2}{4} \{ |+, -\rangle + |+, -\rangle - |-, +\rangle \} \dots \\ &\dots = A \{ 2 |+, -\rangle - |-, +\rangle \} \\ \langle -, + | H | -, + \rangle &\dots \\ &\dots = A \{ 2 \langle -, + | +, - \rangle - \langle -, + | -, + \rangle \} = 2A. \end{aligned}$$

(6) Recherche des décalages e par rapport à E_1 .

On cherche $H|\varphi\rangle = e|\varphi\rangle$. En décomposant $|\varphi\rangle$ sur la base $\{|+, +\rangle, |+, -\rangle, |-, +\rangle, |-, -\rangle\}$, on obtient :

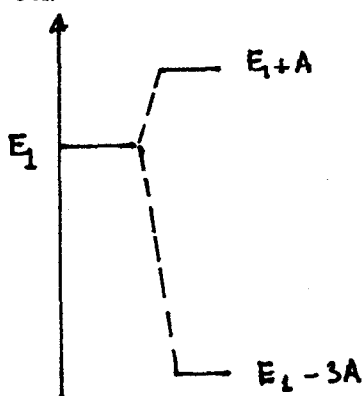
$$e = A \quad (\text{trois fois}),$$

$$e = -3A.$$

Les énergies possibles sont donc :

$$E_1 + A,$$

et $E_1 - 3A.$



(7) Conclusion : transition possible ; $\nu = \frac{4A}{h}$: gran-

deur physique connue avec le plus grand nombre de chiffres significatifs (maser à hydrogène) ; $\lambda \approx 21$ cm.

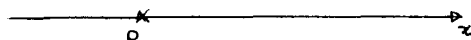
Application : radio-astronomie (hydrogène interstellaire).

d) On peut également traiter l'effet Zeeman du niveau fondamental de l'atome d'hydrogène.

4) La fonction d'onde.

a) Introduction : description simplificatrice de NH_3 comme système à deux états (N au-dessus ou au-dessous du plan des trois atomes d'hydrogène). Une description plus détaillée est nécessaire.

b) Problème à une dimension :



particule sans spin sur l'axe Ox .

(1) Observable de position X ; valeurs propres : positions possibles sur l'axe (x). Ket propre associé noté $|x\rangle$ ($|x\rangle$ caractérisant l'état de la particule exactement localisée à la coordonnée x).

Equation aux valeurs propres de X : $X|x\rangle = x|x\rangle$.

(2) Représentation $\{|x\rangle\}$.

* Rappel : base discontinue :

$$|\psi\rangle = \sum_i C_i |u_i\rangle \quad C_i = \langle u_i | \psi \rangle.$$

* $\{|x\rangle$ base continue $\sum_i \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty}$.

$$|\psi(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} C(x, t) |x\rangle dx \quad \text{avec} \quad C(x, t) = \langle x | \psi(t) \rangle.$$

(3) Fonction d'onde d'une particule.

* Définition : $C(x, t) = \langle x | \psi(t) \rangle$ notée dans la suite : $\psi(x, t)$.

$\psi(x, t)$: fonction d'onde.

* Quatrième postulat *bis* : complément du chapitre 1) sur les postulats ; autre forme du quatrième postulat dans le cas d'un spectre continu.

$\mathcal{A}$ grandeur physique ; A observable associée.

$A|v_\alpha\rangle = \alpha|v_\alpha\rangle$, α valeur propre ; $|v_\alpha\rangle$ vecteur propre associé. On se place dans le cas où les α constituent un ensemble continu.

Quatrième postulat bis : quand on mesure une grandeur physique sur un système dans l'état $|\psi\rangle$ normé, la probabilité $d\mathfrak{P}(\alpha)$ d'obtenir un résultat compris entre α et $\alpha + d\alpha$ vaut :

$$d\mathfrak{P}(\alpha) = |\langle v_\alpha | \psi \rangle|^2 d\alpha$$

où $|v_\alpha\rangle$ est le ket propre correspondant à la valeur propre α de l'observable A associée à $\mathcal{A}$.

* Signification de la fonction d'onde.

Particule dans un état $|\psi(t)\rangle$ normé.

La probabilité pour qu'une mesure de sa position donne un résultat compris entre x et $x + dx$ est à l'instant t :

$$\begin{aligned} d\mathfrak{S}(x, t) &= |\langle x | \psi(t) \rangle|^2 dx \\ &= |\psi(x, t)|^2 dx \end{aligned}$$

où $|x\rangle$ est le ket propre de X associé à la valeur propre x . Le carré du module de la fonction d'onde $\psi(x, t) = \langle x | \psi(t) \rangle$ est la densité de probabilité de présence.

(4) Règles de quantification

* permettant d'écrire l'observable A associée à la grandeur physique $\mathfrak{A}$:

$$\begin{array}{ccc} \mathfrak{A}(x, P_x, t) & \rightarrow & A(X, P_x, t) \\ \downarrow & & \downarrow \\ \text{impulsion} & & \text{observable associée à} \\ & & \text{l'impulsion} \end{array}$$

avec, de plus (action de l'opérateur P_x en représentation $\{|x\rangle\}$) :

$$\langle x | P_x | \psi(t) \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t) \quad (\text{règle admise});$$

* Exemple : particule (sans spin) plongée dans un potentiel $V(x)$; écriture de l'hamiltonien :

$$H = \frac{P_x^2}{2m} + V(X)$$

* Equation de SCHRÖDINGER en représentation $\{|x\rangle\}$:

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

en projection sur $|x\rangle$;

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle x | \psi(t) \rangle &= \langle x | H | \psi(t) \rangle \\ &= \langle x | \frac{P_x^2}{2m} + V(X) | \psi(t) \rangle \end{aligned}$$

en admettant que la fonction d'observable $V(X)$ agit en représentation $\{|x\rangle\}$ comme la multiplication par $V(x)$, l'équation de SCHRÖDINGER devient donc :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right\} \psi(x, t).$$

* Equation aux valeurs propres de H en représentation $\{|x\rangle\}$: $H|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle$; en projection sur $|x\rangle$:

$$\langle x | H | \varphi \rangle = E \langle x | \varphi \rangle$$

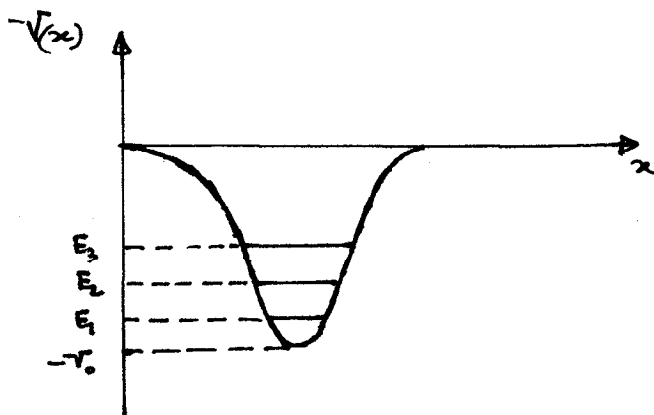
c'est-à-dire :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right\} \varphi(x) = E \varphi(x).$$

- (5) Etats liés d'une particule dans un puits de potentiel carré de profondeur V_0 .

Où on établit qu'à la différence du cas classique, les énergies possibles, pour les états liés d'une particule dans un puits de potentiel carré, forment un ensemble discret et ont toutes une valeur supérieure à $-V_0$.

- (6) Généralisation à un puits de potentiel de forme quelconque.



A chaque niveau d'énergie, on associe un trait horizontal dont la position correspond à l'énergie considérée.

- (7) L'oscillateur harmonique.

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2.$$

L'équation aux valeurs propres de H s'écrit en représentation $\{ | X \rangle \}$:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \right\} \varphi(x) = E \varphi(x).$$

Sans faire la théorie de l'oscillateur harmonique en mécanique quantique, on peut signaler que les résultats obtenus sont en accord avec les considérations générales présentées en (5) et (6) et donner l'expression des énergies possibles :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \text{avec} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\text{et} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Pour que l'exposé ne reste pas trop abstrait, on peut appliquer ce qui précède à l'étude de la vibration d'une molécule biatomique (il est, en particulier, facile d'expliquer que les molécules homopolaires caractérisées par un moment dipolaire nul, $\vec{p} = \vec{0}$, sont inactives en infrarouge).

On peut également, en utilisant l'initiation à la statistique de MAXWELL - BOLTZMANN du cours de thermodynamique, développer un modèle d'EINSTEIN du solide.

c) Problème à trois dimensions.

On transpose à une particule (sans spin) dans l'espace, ce qui vient d'être vu pour une particule sur l'axe $x'x$. Présentons brièvement le plan.

(1) Représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$

observable $\vec{R}$	X	$X \vec{r}\rangle = x \vec{r}\rangle$
	Y	$Y \vec{r}\rangle = y \vec{r}\rangle$
	Z	$Z \vec{r}\rangle = z \vec{r}\rangle$

(2) Fonction d'onde.

* Définition :

$$|\psi(t)\rangle = \int_{\text{espace}} C(\vec{r}, t) |\vec{r}\rangle d\tau \quad \text{avec} \quad C(\vec{r}, t) = \langle \vec{r} | \psi(t) \rangle$$

noté dans la suite $\psi(\vec{r}, t)$.

* Signification de la fonction d'onde : le quatrième postulat *bis* implique que la probabilité, pour que la particule soit trouvée à l'instant t dans le volume $d\tau = dx dy dz$ autour de

$M(\vec{OM} = \vec{r})$, est : $d\mathfrak{P}(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau$.

$$(3) \text{ Observable impulsion } \vec{P} \quad \left| \begin{array}{l} P_x \\ P_y \\ P_z \end{array} \right.$$

On admettra l'action de P_x, P_y, P_z en représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$:

$$\langle \vec{r} | P_x | \psi(t) \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(\vec{r}, t)$$

$$\langle \vec{r} | P_y | \psi(t) \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \psi(\vec{r}, t)$$

$$\langle \vec{r} | P_z | \psi(t) \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \psi(\vec{r}, t).$$

* Ecriture de l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien d'une particule sans spin, placée dans un potentiel central $V(r)$.

Des règles précédentes, on déduit [à condition d'admettre que la fonction d'opérateur $V(\vec{R})$ agit en représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$ comme la multiplication par $V(r)$] :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right\} \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}).$$

d) Retour sur un problème à une dimension : marche de potentiel - barrière de potentiel - effet tunnel.

(1) Marche de potentiel de hauteur V_0 .

* Prédiction classique.

* Traitement quantique dans le cas où $E < V_0$: onde évanescence ; portée de celle-ci.

(2) Barrière de potentiel - effet tunnel (traitement semi-quantitatif).

Quand la portée de l'onde évanescence est supérieure à la largeur de la barrière de potentiel, la probabilité pour que la particule franchisse la barrière est importante (contrairement aux prévisions classiques).

(3) Exemples : — Inversion de NH_3 ,

— désintégration α de certains noyaux.

5) Traitement de l'atome d'hydrogène.

Il devient, dès lors, possible de se poser le problème du traitement de l'atome d'hydrogène en mécanique quantique, puisque on sait écrire en représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$ l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien du système.

Le point important est que la signification de cette équation soit comprise ; des équations de ce type n'ont-elles pas été résolues dans les cas simples ? Sa résolution conduira aux valeurs propres de H (énergies possibles du système) et à ses états propres (orbitales atomiques). Peu importe alors qu'on évoque des difficultés de calcul (longueur, en particulier), pour admettre les résultats. L'essentiel, par-delà les difficultés simplement techniques, est acquis.

6) Liaison chimique.

La suite du cours peut s'identifier aux exposés usuels à ce niveau, avec, pour le problème de la liaison chimique, une introduction à la méthode des variations et à la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques.

On peut aussi, après une petite initiation à la statistique de FERMİ-DİRAC, traiter des électrons dans les solides et de la distinction entre conducteurs, semi-conducteurs et isolants (2 heures environ).

III. CONCLUSION.

L'ensemble du cours décrit correspond à 25 heures de travail environ.

J'ai essayé, dans la première partie du présent article, de justifier les raisons de cette expérience pédagogique (caractère peu satisfaisant des présentations aujourd'hui proposées, nécessité pour notre enseignement de ne pas se limiter à la science « classique » et de suivre quelques-unes de ses implications « modernes »).

Ceci étant, on aura pu constater que rien dans ces développements n'amène à des obstacles pédagogiques insurmontables et qu'en conséquence, l'état de fait actuel correspond plus à un usage qu'à une nécessité.

La mécanique quantique semble donc pouvoir acquérir, à ce niveau, des vertus d'initiation à la pensée scientifique qui lui sont aujourd'hui refusées ; ceci sans qu'on s'adresse exclusivement aux futurs théoriciens de la physique ou de la chimie. Après tout,

nos élèves ne deviendront pas, dans leur majorité des « professionnels » de la cinétique chimique ou de l'optique. S'ils ont droit malgré cela à un cours construit dans ces domaines, c'est que, par-delà l'usage qu'ils pourront en faire, on croit à la valeur de formation scientifique de ces disciplines.

Il doit être clair, d'autre part, que l'intérêt de la présentation de ces modes de raisonnements originaux n'est pas seulement esthétique et désincarné et que les incidences techniques nombreuses (les spectroscopies, par exemple) en sont la justification et le prolongement.

Ceci dit, il est bien évident que le plan et le contenu du cours présentés dans ce texte sont loin d'être les seuls possibles et qu'ils ne s'offrent que comme base de réflexion et de discussion.

Je remercie vivement Monsieur GRÉ qui a bien voulu lire une première version de cet article et m'a suggéré quelques utiles modifications.

ANNEXE

Texte du contrôle portant sur cette partie (d'après Agrégation 1971 - option chimie).

SPECTRE R.M.N. D'UN SYSTEME DE DEUX PROTONS

On se propose d'étudier le spectre de résonance magnétique nucléaire d'un proton ou de deux protons. Le proton, noyau de spin $1/2$ est porteur d'un moment magnétique $\vec{\mathcal{M}} = \frac{g \beta_N}{\hbar} \vec{I}$.

Dans cette expression, β_N est le magnéton nucléaire, g le facteur de LANDÉ nucléaire :

$$\beta_N = 5,049 \cdot 10^{-27} \text{ joule-tesla}^{-1},$$

$$g = 5,586,$$

$$h = 6,6252 \cdot 10^{-34} \text{ joules} \quad \text{et} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}.$$

Dans tout le problème, les champs magnétiques seront caractérisés par un vecteur $\vec{B}$, mesuré en teslas.

En présence d'un champ magnétique $\vec{B}$, l'énergie magnétique de spin nucléaire s'exprime par l'hamiltonien :

$$H = - \frac{g \beta_N}{\hbar} (I_x B_x + I_y B_y + I_z B_z).$$

Dans toute la suite, le champ magnétique principal $\vec{B}$ sera dirigé selon l'axe Oz d'un trièdre de référence (axes du laboratoire).

L'espace des états de spin pour le proton sera rapporté à la base $\{| + \rangle, | - \rangle\}$ des kets propres de I_z .

Ces deux kets sont orthonormés.

L'opérateur quantique correspondant au moment de spin a trois composantes I_x, I_y, I_z . On donne les règles d'opération de ces trois opérateurs sur les kets $| + \rangle$ et $| - \rangle$:

$$\left| \begin{array}{l} I_z | + \rangle = \frac{\hbar}{2} | + \rangle \\ I_z | - \rangle = -\frac{\hbar}{2} | - \rangle \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{l} I_x | + \rangle = \frac{\hbar}{2} | - \rangle \\ I_x | - \rangle = \frac{\hbar}{2} | + \rangle \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{l} I_y | + \rangle = \frac{i\hbar}{2} | - \rangle \\ I_y | - \rangle = \frac{i\hbar}{2} | + \rangle \end{array} \right|$$

1) a) Dans le système d'axes choisi, l'hamiltonien représentant l'énergie magnétique du proton isolé s'écrit :

$$H = -\frac{g \beta_N}{\hbar} I_z B.$$

Vérifier que les kets $| + \rangle$ et $| - \rangle$ sont kets propres de H . Calculer l'écart entre les deux énergies correspondantes. Si l'on veut que la fréquence ν_0 de la résonance soit égale à $60 \cdot 10^6$ Hz, quelle valeur de champ $\vec{B}$ faut-il choisir ?

b) Le noyau d'hydrogène est entouré d'un nuage électronique, le champ magnétique au niveau du noyau n'est plus égal au champ extérieur $\vec{B}$ mais à $\vec{B}(1-\sigma)$, σ étant la constante d'écran (effet de blindage magnétique dû au nuage électronique).

Le champ magnétique $\vec{B}$, à appliquer pour observer la résonance $\nu = 60 \cdot 10^6$ Hz pour un proton tel que $\sigma = 17,78 \cdot 10^{-6}$, n'a plus la valeur trouvée en a).

De combien diffère-t-il de cette valeur ?

c) Pour observer la résonance, on doit appliquer, en plus du champ magnétique permanent $\vec{B}$, un faible champ oscillant $\vec{B}_1$ dont la fréquence est égale à la fréquence de la résonance cherchée. Si cette condition est satisfaite, l'intensité de la raie de résonance observée sera proportionnelle au carré du module de

$$\langle + | I_x B_{1x} + I_y B_{1y} + I_z B_{1z} | - \rangle.$$

Montrer que l'intensité de la résonance est maximale si $\vec{B}_1$ est perpendiculaire à $\vec{B}$, et que l'on n'observera pas la résonance si $\vec{B}_1$ est parallèle à $\vec{B}$.

Dans la suite, le champ oscillant sera toujours supposé parallèle à Ox .

2) On considère maintenant un système formé de deux protons notés A et B, dans des sites chimiques différents définis par les constantes d'écran σ_A et σ_B .

Les spins sont supposés non couplés, ou tout au moins liés par une énergie de couplage négligeable. L'hamiltonien du système est :

$$H = -\frac{g \beta_N}{\hbar} \{ (1 - \sigma_A) I_{z_A} + (1 - \sigma_B) I_{z_B} \} B.$$

a) On considère que l'espace des états de spin des deux protons $\mathcal{E}$ est le produit tensoriel de l'espace des états de spin de A et de B.

On obtient donc une base de $\mathcal{E}$: ($|+\rangle_A$, $|-\rangle_A$, base de l'espace des états de spin de A) :

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= |+\rangle_A \otimes |+\rangle_B \text{ ou plus brièvement } |+, +\rangle \\ |\psi_2\rangle &= |+\rangle_A \otimes |-\rangle_B \quad \text{»} \quad \text{»} \quad |+, -\rangle \\ |\psi_3\rangle &= |-\rangle_A \otimes |+\rangle_B \quad \text{»} \quad \text{»} \quad |-, +\rangle \\ |\psi_4\rangle &= |-\rangle_A \otimes |-\rangle_B \quad \text{»} \quad \text{»} \quad |-, -\rangle. \end{aligned}$$

Vérifier que ces quatre kets sont des kets propres de H. Calculer les énergies correspondantes E_1, E_2, E_3, E_4 . Faire un schéma des niveaux d'énergie.

b) L'intensité de la raie de résonance entre les états caractérisés par les kets $|\psi_m\rangle$ et $|\psi_n\rangle$ est proportionnelle au carré du module de $P_{mn} = \langle \psi_m | (I_{x_A} + I_{x_B}) B_1 | \psi_n \rangle$.

Combien de raies observera-t-on dans le spectre ? Quelles seront leurs intensités respectives ?

3) On reprend le problème de deux protons A et B dans des sites chimiques différents, mais on suppose qu'ils sont couplés par l'intermédiaire d'une constante de couplage J.

a) L'hamiltonien du système s'écrit :

$$H = -\frac{g \beta_N}{\hbar} \{ (1 - \sigma_A) I_{z_A} + (1 - \sigma_B) I_{z_B} \} B + \frac{h}{\hbar^2} J \vec{I}_A \vec{I}_B$$

avec :

$$\vec{I}_A \vec{I}_B = I_{x_A} I_{x_B} + I_{y_A} I_{y_B} + I_{z_A} I_{z_B}.$$

En reprenant les notations de la question 2), vérifier que les kets $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_4\rangle$ sont kets propres de cet hamiltonien.

Calculer les énergies correspondantes E'_1 et E'_4 .

b) Calculer $H|\psi_2\rangle$ et $H|\psi_3\rangle$. En déduire que l'on peut trouver deux autres kets propres de l'hamiltonien sous la forme :

$$|\Phi_2\rangle = |\psi_2\rangle \cos \theta + |\psi_3\rangle \sin \theta$$

$$|\Phi_3\rangle = |\psi_2\rangle \sin \theta - |\psi_3\rangle \cos \theta.$$

Calculer les énergies correspondantes E'_2 et E'_3 et déterminer la valeur de θ .

On posera :

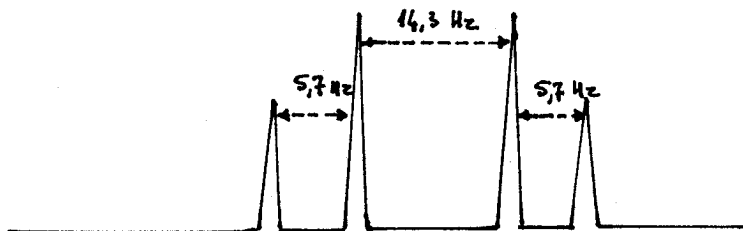
$$\delta = (\sigma_A - \sigma_B) \frac{g \beta_N B}{h}$$

$$\nu_0 = \frac{g \beta_N B}{h} \quad \text{et} \quad D = \sqrt{\delta^2 + J^2}.$$

c) Combien trouve-t-on de raies de résonance ? Faire un schéma des niveaux d'énergie, en indiquant les transitions possibles.

Quelles sont les intensités des raies de résonance ?

d) Le spectre R.M.N. du dibromo-2,3 thiopène enregistré à $60 \cdot 10^6$ Hz est composé de quatre raies dont on donne les écarts relatifs exprimés dans l'échelle des fréquences :



En déduire la valeur de δ et J , ainsi que les intensités théoriques des raies.

4) Dans les formules précédentes, 3)c), examiner le cas $\sigma_A = \sigma_B$. Quel est alors le spectre de R.M.N. ?

En déduire que le couplage des spins dans un groupe de noyaux magnétiquement équivalents n'a pas, en général, d'effet sur la résonance de ces noyaux.

N.B. — Il n'y a pas de différence significative entre les résultats obtenus par les élèves à cette épreuve et ceux obtenus lors d'exercices plus classiques.

Quelques réponses (que le lecteur aura raison de vérifier) :

$$1) \ a) \ B = \frac{h \nu_0}{g \beta_N}.$$

$$2) \ a) \ E_1 = -\frac{g \beta_N B}{2} \{2 - (\sigma_A + \sigma_B)\}$$

$$E_2 = -\frac{g \beta_N B}{2} (\sigma_B - \sigma_A)$$

$$E_3 = -\frac{g \beta_N B}{2} (\sigma_A - \sigma_B)$$

$$E_4 = \frac{g \beta_N B}{2} \{2 - (\sigma_A + \sigma_B)\}.$$

b) 4 transitions : entre E_1 et E_2 , E_1 et E_3 , E_2 et E_4 , E_3 et E_4 . 2 raies d'égale intensité.

$$3) \ a) \ E'_1 = E_1 + \frac{h J}{4}$$

$$E'_4 = E_4 + \frac{h J}{4}.$$

$$b) \ E'_2 = \frac{h}{2} \left(D - \frac{J}{2} \right)$$

$$E'_3 = -\frac{h}{2} \left(D + \frac{J}{2} \right).$$

$$\text{et} \quad \text{tg } \vartheta = \frac{D - \delta}{J}.$$

c) 4 transitions : entre E'_1 et E'_2 , E'_1 et E'_3 , E'_2 et E'_4 et E'_3 et E'_4 . 4 raies.

Rapport des intensités :

$$\frac{I_{1'2'}}{I_{1'3'}} = \left(\frac{J + D - \delta}{J - D + \delta} \right)^2.$$

$$d) \ \nu_{1'2'} - \nu_{2'4'} = D - J$$

$$\nu_{3'4'} - \nu_{1'3'} = D + J.$$

4) 2 raies comme avant la prise en compte du couplage.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.-M. LÉVY-LEBLOND : *Les inégalités de Heisenberg*. B.U.P. n° 558, p. 1.
 - [2] J.-M. LÉVY-LEBLOND : *Classical apples and quantum potatoes*. Eur. J. Phys. 2 (1981), 44-47.
 - [3] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU, F. LALOE : *Mécanique quantique*. Hermann, 1973.
FEYNMANN : *Mécanique quantique*. Interéditions, Paris, 1979.
 - [4] M. GERL : *Systèmes à deux états*. B.U.P. n° 574, p. 905.
-