Mécanique Quantique

L3 - Physique 2021-2022

Paul-Antoine Hervieux
Unistra/IPCMS
hervieux@unistra.fr

4) Formalisme de la Mécanique Quantique

0.1.1 Types d'opérateurs linéaires

Définitions

On appelle opérateur un être mathématique qui transforme un élément d'un ensemble en un autre élément de ce même ensemble.

$$\Psi' = \hat{A}\Psi \ , \tag{1}$$

où Ψ et Ψ' appartiennent à $\mathfrak{E}$ un espace vectoriel à n dimensions sur le corps des nombres complexes $\mathbb{C}$. Ψ et Ψ' sont des vecteurs de $\mathfrak{E}$.

- $\hat{A}$ est un opérateur linéaire si $\forall \Psi, \Phi \in \mathfrak{E}^2$ et $\forall \lambda_1$ et $\lambda_2 \in \mathbb{C}^2$ on a

$$\hat{A}(\lambda_1\Psi + \lambda_2\Phi) = \lambda_1\hat{A}\Psi + \lambda_2\hat{A}\Phi \ . \tag{2}$$

- Addition et multiplication des opérateurs

  $\hat{A} \to \hat{A}\Psi$; $\hat{B} \to \hat{B}\Psi$; $\hat{A} + \hat{B} \to (\hat{A} + \hat{B})\Psi$.

- Le produit de $\hat{A}$ et $\hat{B}$ est noté $\hat{A}\hat{B}$.

  C'est un opérateur tel que

$$\hat{A}\hat{B}\Psi = \hat{A}(\hat{B}\Psi) \ . \tag{3}$$

D'abord $\hat{B}$ sur Ψ puis $\hat{A}$ sur $\hat{B}\Psi$.

- Inverse d'un opérateur $\Psi' = \hat{A}\Psi$ par définition $\Psi = \hat{A}^{-1}\Psi'$ et $\hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{1}$ (opérateur identité).

  Rq: Alors que tous les nombres, autres que zéro, possèdent un inverse, un opérateur non nul peut ne pas admettre d'inverse.

- Commutateur de deux opérateurs

  En général deux opérateurs ne commutent pas entre eux i.e. $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$. Par définition le commutateur est donné par

Ordre des opérateurs est important !

$$\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}\,. \tag{4}$$

En mécanique classique l'équivalent est le crochet de Poisson $\{A, B\}$ (cf. cours de mécanique analytique).

$$\boxed{\{f, g\}_{p,q} \equiv \{f, g\} \equiv \sum_i \frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial g}{\partial q_i} - \frac{\partial f}{\partial q_i}\frac{\partial g}{\partial p_i}}$$

Produit scalaire

On appelle produit scalaire (PS) sur un espace vectoriel $\mathfrak{E}$ une correspondance qui a tout couple (Ψ, Φ) de deux vecteurs de $\mathfrak{E}$ associe un nombre complexe noté $< \Psi, \Phi >$ satisfaisant aux propriétés suivantes:

- $< \Psi, \Phi >=< \Phi, \Psi >^*$.
- $< \Psi, \Phi + \eta >=< \Psi, \Phi > + < \Psi, \eta > \; \forall \Psi, \Phi, \eta \in \mathfrak{E}^3$. Le PS est distributif par rapport à l'addition vectorielle.
- $< \Psi, \lambda \Phi >= \lambda < \Psi, \Phi >$.
- Le PS est défini positif si $< \Psi, \Psi >> 0$ pour $\Psi \neq 0$.

Un espace vectoriel complexe muni d'un PS défini positif est appelé un espace hermitien ou préhilbertien.

Propriétés du PS:

- $< \Psi, \Phi >= 0 \Rightarrow$ les vecteurs Ψ et Φ sont orthogonaux.
- $< \lambda\Psi, \Phi >=< \Phi, \lambda\Psi >^*= (\lambda < \Phi, \Psi >)^* = \lambda^* < \Phi, \Psi >^*= \lambda^* < \Psi, \Phi >$.
- La norme de $\Psi \rightarrow ||\Psi|| = \sqrt{< \Psi, \Psi >} \in \mathbb{R}$ car $< \Psi, \Psi >=< \Psi, \Psi >^*$ et $< \Psi, \Psi >> 0$.

Opérateurs adjoints

Soit $\mathfrak{E}$ un espace vectoriel herminitien et soit $\hat{A}$ un opérateur linéaire sur $\mathfrak{E}$. S'il existe un opérateur linéaire $\hat{A}^+$ sur $\mathfrak{E}$ tel qu'on ait

$$< \Psi, \hat{A}\Phi >=< \hat{A}^+\Psi, \Phi > \forall\Psi, \Phi \in \mathfrak{E}^2 \ , \tag{5}$$

alors $\hat{A}^+$ est l'opérateur adjoint de $\hat{A}$.

1) Propriétés

- $(\hat{A}^+)^+ = \hat{A}$.
- $(\lambda\hat{A})^+ = \lambda^*\hat{A}^+$.

2) Addition et multiplication des opérateurs adjoints

- $\hat{A}^+ + \hat{B}^+$ est l'adjoint de $\hat{A} + \hat{B}$.
- $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+$.

Mécanique Quantique

Opérateurs hermitiens (hermitiques ou auto-adjoint)

$$\hat{A} = \hat{A}^+ \; . \tag{6}$$

Propriétés

- Somme de deux opérateurs hermitiques = un opérateur hermitique.
- Produit d'un opérateur hermitique par un réel = un opérateur hermitique.
- Comme $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+ = \hat{B}\hat{A} \neq \hat{A}\hat{B} \Rightarrow$ le produit de deux opérateurs hermitiques n'est pas en général un opérateur hermitique.

  Rq: il est hermitique si $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.
- Si $\hat{A}$ est hermitique et inversible alors son inverse est hermitique.
- Produit scalaire: $< \Psi, \hat{A}\Phi >=< \Phi, \hat{A}\Psi >^*$ (transposée + conjugué).

Opérateurs unitaires

Par définition on a:

$$\hat{A}\hat{A}^+ = \hat{A}^+\hat{A} = \hat{1} \; . \tag{7}$$

- Une importante propriétés des opérateurs unitaires est qu'ils conservent le PS $\Rightarrow < \hat{A}\Psi, \hat{A}\Phi >=< \Psi, \Phi >$.
- Le produit de deux opérateurs unitaires est un opérateur unitaire. Exemple d'opérateurs unitaires: (i) l'opérateur d'évolution $\hat{U}_{\delta t} = e^{-i\hat{H}\delta t/\hbar} \Rightarrow \Psi(\vec{r}, t_0 + \delta t) = \hat{U}_{\delta t}\Psi(\vec{r}, t_0)$; (ii) l'opérateur de translation d'espace $\hat{T}_{\delta x} = e^{-i\hat{p}_x\delta x/\hbar} \Rightarrow \Psi(x + \delta x, t) = \hat{T}_{\delta x}\Psi(x, t)$.
- Un opérateur unitaire peut toujours s'écrire comme la somme $\hat{A} = \hat{B} + i\hat{C}$ ou $\hat{B}$ et $\hat{C}$ sont hermitiques qui commutent et sont donnés par $\hat{B} = \frac{(\hat{A}+\hat{A}^+)}{2}$ et $\hat{C} = i\frac{(\hat{A}^+-\hat{A})}{2}$.

Fonction d'opérateur

Soit $F(x)$ une fonction de x qui peut s'écrire comme

$$F(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n \; . \tag{8}$$

Si on fait $x \to \hat{A}$ on obtient

$$F(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \hat{A}^n \; . \tag{9}$$

$F(\hat{A})$ est un opérateur. Par exemple $e^{\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{A}^n}{n!}$. Pour que l'opérateur $F(\hat{A})$ existe il faut que la série (9) converge ce qui dépend des valeurs propres de $\hat{A}$ (cf. plus loin) et du rayon de convergence de $F(x)$. cf. Analyse propriétés des séries

Dérivée d'un opérateur

Soit $\hat{A}(\alpha)$ un opérateur dépendant continuement d'un paramètre α on a

$$\frac{d\hat{A}}{d\alpha} = lim_{\Delta\alpha\to 0} \frac{\hat{A}(\alpha+\Delta\alpha) - \hat{A}(\alpha)}{\Delta\alpha} \; . \tag{10}$$

Mécanique Quantique

Espace produit tensoriel

Soient $\mathfrak{E}_p$ et $\mathfrak{E}_q$ deux espaces vectoriels de dimension finie p et q. $\Psi_i \in \mathfrak{E}_p$ et $\Phi_j \in \mathfrak{E}_q$. On a $\mathfrak{E}_{pq} = \mathfrak{E}_p \bigotimes \mathfrak{E}_q$ l'espace produit tensoriel des espaces vectoriels $\mathfrak{E}_p$ et $\mathfrak{E}_q$.

Produit tensoriel d'opérateurs

Soient $\hat{A}$ un opérateur de $\mathfrak{E}_p$ et $\hat{B}$ un opérateur de $\mathfrak{E}_q$ alors $\hat{C} = \hat{A} \bigotimes \hat{B}$ est un opérateur qui agit sur un vecteur $\Psi \bigotimes \Phi \in \mathfrak{E}_{pq}$. L'opérateur $\hat{A} \bigotimes \hat{B}$ est l'opérateur produit tensoriel des opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$.

Illustration de l'utilité du produit tensoriel.

Exemple 1: l'Hamiltonien de Hartree (approximation du champ moyen; système de N particules indépendantes). Soit $\hat{h}_i \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i)$ ($\hat{h}_i$ n'agit que sur les états de la particule i). Soient $\mathfrak{e}_i$ l'espace vectoriel associé à la particule i et $\mathfrak{E}_N$ l'espace produit tensoriel associé au système de N particules indépendantes $\mathfrak{e}_1 \bigotimes \mathfrak{e}_2 \bigotimes ...\mathfrak{e}_N$. L'opérateur $\hat{\hat{h}}_1 = \hat{h}_1 \bigotimes \hat{1}_2 ... \bigotimes \hat{1}_N$ représente le prolongement de $\hat{h}_1$ dans $\mathfrak{E}_N$. On a $\hat{H} = \hat{\hat{h}}_1 + \hat{\hat{h}}_2 + ... + \hat{\hat{h}}_N$ et $\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N)$ avec $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1) \bigotimes \varphi_2(\vec{r}_2) \bigotimes ...\varphi_N(\vec{r}_N)$ et $E = \sum_{i=1,N} \varepsilon_i$.

Mécanique Quantique

autre exemple : assemblée de qbits (N)

1 ———	1 ———	1 ———	1 ———	- - - - -
0 ———	0 ———	0 ———	0 ———	- - - - -
$\lvert\alpha\rangle$	$\lvert\beta\rangle$	$\lvert\gamma\rangle$	$\lvert\delta\rangle$	- - - - -

$$\Rightarrow \underbrace{|\alpha\beta\gamma\delta \ldots\rangle}_{N} = |\alpha\rangle \otimes |\beta\rangle \otimes |\gamma\rangle \otimes |\delta\rangle \otimes \ldots$$

1 état : $|0110\ldots\rangle$ parmi 2^N états.

0.1.2 Vecteurs propres et valeurs propres

Définitions

Soit A un opérateur linéaire. Si Ψ est un vecteur tel que:

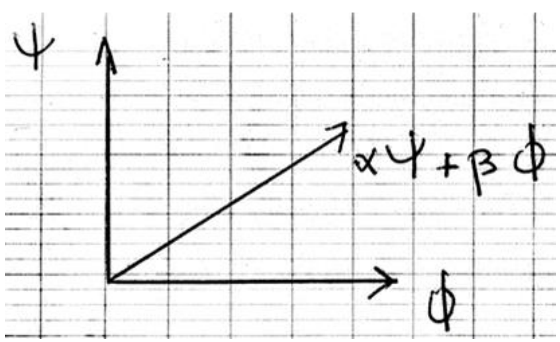
$$\hat{A}\Psi = \lambda\Psi \ , \tag{11}$$

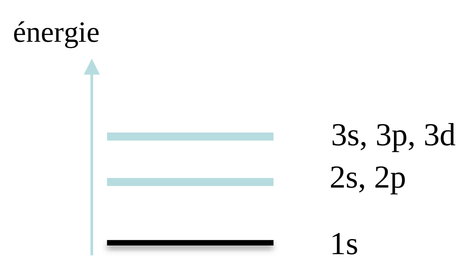
alors Ψ est un vecteur propre de l'opérateur $\hat{A}$ et le nombre complexe λ est appelé la valeur propre de $\hat{A}$ relative au vecteur propre Ψ.

L'ensemble des valeurs propres s'appelle le spectre.

Ce spectre peut-être discret ou continu.

Lorsqu'à une même valeur propre correspondent plusieurs vecteurs propres on dit que la valeur propre est dégénérée (e.g. atome d'hydrogène). Le nombre de vecteurs propres associés à une même valeur propre est l'ordre de la dégénérescence. Soient Ψ et $\Phi \in \mathfrak{E}^2$ tel que $\hat{A}\Psi = \lambda\Psi$ et $\hat{A}\Phi = \lambda\Phi$ alors $\alpha\hat{A}\Psi + \beta\hat{A}\Phi = \hat{A}(\alpha\Psi + \beta\Phi) = \lambda(\alpha\Psi + \beta\Phi)$. Ainsi toute combinaison linéaire $\alpha\Psi + \beta\Phi$ des vecteurs propres associés à une même valeur propre λ est encore un vecteur propre de $\hat{A}$ associé à la même valeur propre. L'espace $\mathfrak{E}_\lambda$ est appelé sous-espace propre associé a λ. On a $\dim\mathfrak{E}_\lambda$ = dégénérescence de λ (cf. dessin).





Opérateurs hermitiques

Théorème: Toutes les valeurs propres d'un opérateur hermitien (hermitique) sont réelles.

Théorème: Deux vecteurs propres d'un opérateur hermitique correspondant à des valeurs propres distinctes sont orthogonaux entre eux.

La réciproque des deux propriétés ci-dessus est également vérifiée: si un opérateur a toutes ses valeurs propres réelles et si les vecteurs propres associés à deux valeurs propres distinctes sont perpendiculaires entre eux alors l'opérateur est hermitien.

Opérateurs qui commutent

Soient $\hat{A}$ et $\hat{B}$ deux opérateurs qui communtent $\Rightarrow \hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ si on a $\hat{A}\Psi = \lambda\Psi$ alors $\hat{B}\Psi$ est un vecteur propre de $\hat{A}$ associé à la même valeur propre λ.

Si λ est non dégénérée $\hat{B}\Psi = \alpha\Psi \Rightarrow \Psi$ est vecteur propre de $\hat{B}$ avec la valeur propre α.

Si λ est dégénérée alors $\hat{B}\Psi \in$ au sous-espace E_λ formé par les vecteurs propres de $\hat{A}$ associés à λ. On dit que le sous-espace est stable sous l'action de $\hat{B}$.

Fonction d'opérateur

$\hat{A}\Phi = \alpha\Phi \Rightarrow F(\hat{A})\Phi = F(\alpha)\Phi$.

0.1.3 Matrice d'un opérateur

Définition

Les opérateurs agissant sur les vecteurs d'un espace vectoriel sont des êtres mathématiques définis indépendamment de toute base de l'espace considéré. Le choix d'une base permet d'écrire explicitement un opérateur sous forme d'une matrice qui constitue une représentation de celui-ci.

Soient $\hat{A}$ un opérateur linéaire, $\Psi \in \mathfrak{E}$ de dimension finie et $\{\varphi_i\}$ les vecteurs formant une base orthonormée de $\mathfrak{E}$. On a

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i \ . \tag{12}$$

Les coefficients c_i sont les composantes de Ψ sur la base $\{\varphi\}$. On a de plus

$$\Psi' = \hat{A}\Psi = \hat{A} \sum_i c_i \varphi_i = \sum_i c_i \hat{A} \varphi_i \ , \tag{13}$$

avec

$$\hat{A}\varphi_i = \sum_j a_{ji} \varphi_j \ . \tag{14}$$

Les nombres complexes a_{ji} constituent les éléments de matrice de l'opérateur $\hat{A}$ définie sur la base $\{\varphi_i\}$. Dans un espace vectoriel de dimension n on a:

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} \tag{15}$$

Propriétés

- $\hat{C} = \alpha\hat{A} + \beta\hat{B} \to \mathcal{C} = \alpha\mathcal{A} + \beta\mathcal{B}$.
- $\hat{A}\hat{B} \to \mathcal{A}\mathcal{B}$ produit matriciel = produit de matrices: $\mathcal{A}\mathcal{B} \to (ab)_{ki} = \sum_j a_{kj} b_{ji}$.
- Soit $\hat{A}$ un opérateur linéaire et $\hat{A}^+$ son adjoint on a $a^*_{jk} = (a^+)_{kj}$. On a défini $\hat{A} \to \mathcal{A} \to a_{ji}$ et $\hat{A}^+ \to \mathcal{A}^+ \to (a^+)_{ji}$ éléments de matrice de $\mathcal{A}^+$. La matrice de $\hat{A}^+$ est la transposée de la matrice conjuguée de $\hat{A}$. Elle est appelée la matrice adjointe de la matrice $\mathcal{A}$ et est notée $\mathcal{A}^+$.
- Si l'opérateur $\hat{A}$ est hermitique alors $\hat{A} = \hat{A}^+ \Rightarrow (a^+)_{kj} = a^*_{jk} = a_{kj}$. Ainsi les éléments de matrice diagonaux sont réels ($a_{jj} \in \mathbb{R}$).
- Trace d'une matrice

  - par définition $\mathrm{Tr}\mathcal{A} \equiv \sum_k a_{kk}$.

  - propriétés: (i) $\mathrm{Tr}(\mathcal{A}\mathcal{B}) = \mathrm{Tr}(\mathcal{B}\mathcal{A})$; (ii) $\mathrm{Tr}(\mathcal{A}\mathcal{B}\mathcal{C}) = \mathrm{Tr}(\mathcal{B}\mathcal{C}\mathcal{A}) = \mathrm{Tr}(\mathcal{C}\mathcal{A}\mathcal{B})$.

Changement de base

$\varphi_i \to \varphi'_j \Leftrightarrow$ ancienne base $\to$ nouvelle base. On définit $\mathcal{P}$ la matrice de changement de base. Soient p_{ij} ses éléments de matrice on a $\varphi'_j = \sum_i p_{ij}\varphi_i$. Soient $\mathcal{A}$ la matrice de $\hat{A}$ dans φ_i et $\mathcal{A}'$ la matrice de $\hat{A}$ dans φ'_j on a

$$\mathcal{A}' = \mathcal{P}^{-1}\mathcal{A}\mathcal{P} \; . \tag{16}$$

En utilisant la formule de la trace du produit de trois matrices on a

$$\mathrm{Tr}\mathcal{A}' = \mathrm{Tr}(\mathcal{P}^{-1}\mathcal{A}\mathcal{P}) = \mathrm{Tr}(\mathcal{P}\mathcal{P}^{-1}\mathcal{A}) = \mathrm{Tr}\mathcal{A} \; . \tag{17}$$

Ainsi la trace d'une matrice est invariant par changement de base.

Les éléments de la matrice notée $\frac{d\mathcal{A}}{d\alpha}$ représentant l'opérateur $\frac{d\hat{A}}{d\alpha}$ sont donnés par: $\left(\frac{d\mathcal{A}}{d\alpha}\right)_{ij} = \frac{d}{d\alpha}a_{ij}$.

0.1.4 Espaces de Hilbert

Définition

Soient $\Psi(q)$ des fonctions d'onde dont l'intégrale sur leur domaine de définition D existe

$$\int_D \Psi^*(q)\Psi(q)dq = \int_D |\Psi(q)|^2 dq \ . \tag{18}$$

La notation q désigne l'ensemble des coordonnées de l'espace de configuration.

Ces fonctions sont appelées "fonctions de carré sommable (intégrable)" et peuvent constituer des espaces vectoriels de dimension ∞ notés $L^2(D)$. Ces espaces vectoriels peuvent être munis d'un produit scalaire défini par

$$\langle \Psi, \Phi \rangle = \int_D \Psi^*(q)\Phi(q)dq \ . \tag{19}$$

On peut vérifier que cette définition a toutes les propriétés du produit scalaire défini précédemment.

La norme d'un vecteur de $L^2(D)$ s'écrit pour une fonction Ψ

$$||\Psi|| = \sqrt{\langle \Psi, \Psi \rangle} = \sqrt{\int_D |\Psi(q)|^2 dq} \ . \tag{20}$$

Les espaces vectoriels $L^2(D)$ normés constituent des exemples d'espaces de Hilbert notés $\mathfrak{H}$.

Base orthonormée

- $\{\varphi_j\} \in \mathfrak{H}$ est un système orthonormé si l'on a:

$$\langle \varphi_i, \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \ . \tag{21}$$

- Soit $\{\varphi_j\}$ une suite orthonormée de vecteurs de $\mathfrak{H}$ cette suite est une base orthonormée de $\mathfrak{H}$ si tout vecteur $f \in \mathfrak{H}$ peut s'écrire sous la forme

$$f = \sum_{j=0}^{\infty} \langle f, \varphi_j \rangle \, \varphi_j \ . \tag{22}$$

- Egalité de Parseval

  $f, g \in \mathfrak{H}^2$, (22) $\Rightarrow < f, g >= \sum_{j=0}^{\infty} \langle f, \varphi_j \rangle \langle \varphi_j, g \rangle$

$$\Rightarrow ||f||^2 = \sum_{j=0}^{\infty} | \langle \varphi_j, f \rangle |^2 \equiv < f, f > \ . \tag{23}$$

Réalisations des fonctions d'onde

Rappel: $\langle \Psi, \varphi_n \rangle = \int\int\int_D \Psi^*(\vec{r})\varphi_n(\vec{r})d^3\vec{r}$ avec Ψ, φ_n vecteurs $\in \mathfrak{F} \subset L^2(\mathbb{R}^3)$.

1. réalisation - φ_n

   Une réalisation est un mode de description des vecteurs d'un espace vectoriel obtenu en choisissant une base discrète ou continue de cet espace. Soit φ_n une base discrète formée de fonctions d'onde φ_n on a

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \varphi_n(\vec{r}) \ . \tag{24}$$

   Si toute fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ de l'espace $\mathfrak{F}$ peut être développée d'une manière unique sous la forme d'une série (24) convergente alors l'ensemble φ_n constitue une base orthonormée de $\mathfrak{F}$. Les coefficients a_n sont les composantes de Ψ sur la base $\{\varphi_n\}$ = réalisation - $\{\varphi_n\}$ de la fonction d'onde sur la base $\{\varphi_n\}$.

2. réalisation - p

D'autres types de bases peuvent être utilisés

$$F(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx \; . \tag{25}$$

Soit $f_p(x) \equiv \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}$. On peut reécrire (25) comme

$$F(p) = < f_p, \Psi >= \int_{-\infty}^{+\infty} f_p^*(x) \Psi(x) dx \tag{26}$$

$$\Rightarrow \; (\mathrm{TF}^{-1}) \; \Psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(p) f_p(x) dp \; . \tag{27}$$

Ceci est à comparer avec $\Psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \varphi_n(x)$.

L'ensemble $\{f_p(x)\}$ constitue une base continue (p indice continu $\leftrightarrow$ n indice discret). $f_p(x)$: ondes planes de vecteur d'onde $p/\hbar = k$.

On dit que $F(p)$ constitue la réalisation - p de la fonction d'onde sur la base $f_p(x)$.

Remarque: à 3D on a $F(\vec{p}) = < f_p, \Psi >= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(\vec{r}) e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} d^3\vec{r}$

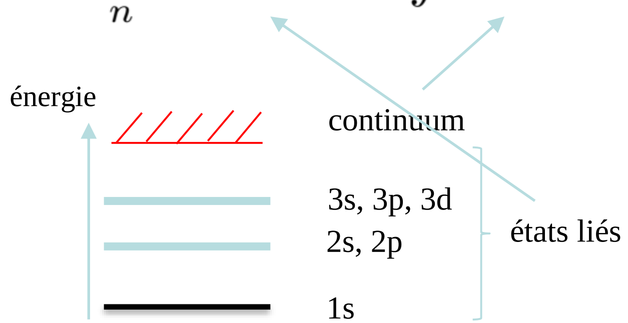
3. réalisation - φ_α

Un opérateur peut avoir un spectre continu de valeurs propres α. Ainsi φ_α est un ensemble continu. On a $\Psi(\vec{r}) = \int c_\alpha \varphi_\alpha(\vec{r}) d\alpha$ avec $c_\alpha =< \varphi_\alpha, \Psi >= \int\int\int \varphi^*_\alpha(\vec{r})\Psi(\vec{r})d^3\vec{r}$. Les coefficients c_α constituent la réalisation - φ_α de la fonction d'onde sur la base $\{\varphi_\alpha(\vec{r})\}$.

Spectre discret et continu

Il existe des opérateur qui possède à la fois un spectre discret et un spectre continu (exemples: atome d'hydrogène, puits fini...). On a alors

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_n a_n \varphi_n(\vec{r}) + \int c_\alpha \varphi_\alpha(\vec{r}) d\alpha \ . \tag{28}$$



Vecteur d'état

Une fonction d'onde peut être représentée sous diverses formes mathématiques mais ces dernières ne font évidemment que décrire une seule et même réalité.

On peut donc noter par un symbole l'état quantique sans se référer à une réalisation particulière (P. A. M. Dirac).

$$|\rangle \ \rightarrow \ \mathrm{vecteur} \ \ d'\mathrm{etat} \tag{29}$$

vecteur ket: $\varphi_n \rightarrow |\varphi_n\rangle \rightarrow |n\rangle$

vecteur bra: $\langle\varphi_n| \rightarrow \langle n|$ vecteur de l'espace dual.

A partir de maintenant on oublie la virgule dans les éléments de matrice $\langle,\rangle \rightarrow \langle|\rangle$:

- $< \Psi|\Phi >=< \Phi|\Psi >^*$
- $< \Psi|\Phi + \eta >=< \Psi|\Phi > + < \Psi|\eta >$
- $< \Psi|\lambda\Phi >= \lambda < \Psi|\Phi >$
- $< \Psi|\Psi >> 0$ si $|\Psi\rangle \neq 0$
- $< \lambda\Psi|\Phi >= \lambda^* < \Psi|\Phi >$
- $\lambda|\Psi\rangle = |\lambda\Psi\rangle \Rightarrow \langle\lambda\Psi| = \lambda^*\langle\Psi|$

Opérateurs

- $\hat{A}|\Phi\rangle = |\hat{A}\Phi\rangle$
- $\langle\Phi|\hat{A}\Psi\rangle = \langle\Phi|\hat{A}|\Psi\rangle$
- si $\hat{A}$ est hermitique ($\hat{A} = \hat{A}^+$) alors $\langle\Phi|\hat{A}|\Psi\rangle = \langle\hat{A}^+\Phi|\Psi\rangle = \langle\hat{A}\Phi|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{A}\Phi\rangle^* = \langle\Psi|\hat{A}|\Phi\rangle^*$
- $|\Psi\rangle\langle\Phi|$ est un opérateur !

  En effet: $|\Psi\rangle\langle\Phi||\eta\rangle = |\Psi\rangle\langle\Phi|\eta\rangle = \langle\Phi|\eta\rangle|\Psi\rangle$ (vecteur)

Opérateur de projection

Soit $|\Phi\rangle$ avec $\langle\Phi|\Phi\rangle = 1$ et $\hat{P}_\Phi = |\Phi\rangle\langle\Phi|$ on a

$$\hat{P}_\Phi|\Psi\rangle = \langle\Phi|\Psi\rangle|\Phi\rangle \ . \tag{30}$$

C'est la projection orthogonale de $|\Psi\rangle$ sur le vecteur $|\Phi\rangle$.

Propriété: $\hat{P}_\Phi^2 = \hat{P}_\Phi$.

Projecteur sur un sous-espace

Soient $|\Psi_1\rangle|\Psi_2\rangle...|\Psi_p\rangle$, p vecteurs formant un sous-espace $\mathfrak{E}_p$ de $\mathfrak{E}$ vecteurs d'état. On définit

$$\hat{P}_p = \sum_{i=1}^{p} |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \ . \tag{31}$$

On a la relation de fermeture

$$\sum_{i=1}^{\infty} |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| = \hat{1} \ ; \int d^3\vec{r}|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}| = \hat{1} \ . \tag{32}$$

0.1.5 Postulats fondamentaux

Postulat 1

A tout instant t, l'état d'un système quantique est décrit par un vecteur d'état $|\Psi(t)\rangle$ appartenant à l'espace vectoriel $\mathfrak{E}$ des états quantiques.

Postulat 2

A toute grandeur physique mesurable A on peut faire correspondre un opérateur $\hat{A}$ qui agit sur les vecteurs d'état de l'espace $\mathfrak{E}$; cet opérateur est une observable.

Postulat 3

Les valeurs propres de l'observable $\hat{A}$, correspondant à une grandeur physique A sont les seules valeurs mesurables.

L'équation de Schrodinger $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ est une équation dont les énergies E sont les valeurs propres de l'opérateur $\hat{H}$. Toutes les grandeurs physiques mesurables vont ainsi être des valeurs propres de l'opérateur correspondant. La mesure d'une grandeur physique étant nécessairement un nombre réel, l'opérateur correspondant doit être hermitien (hermitique).

Mécanique Quantique

Postulat 4

L'opérateur hamiltonien $\hat{H}(t)$ d'un système est l'observable associée à l'énergie totale de ce système. L'évolution dans le temps du vecteur d'état $|\Psi(t)\rangle$ est régie par l'équation de Schrodinger: $\hat{H}(t)|\Psi(t)\rangle = i\hbar\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle$.

Symétrisation des opérateurs Les grandeurs de la mécanique classique sont exprimées en fonction des vecteurs position et impulsion $(\vec{r}, \vec{p})$. On a

$$\vec{r} \longrightarrow \hat{\vec{R}} \text{ (observable)} \tag{33}$$

$$\vec{p} \longrightarrow \hat{\vec{P}} \text{ (observable)} \tag{34}$$

$$\frac{\vec{p}^2}{2m} \longrightarrow \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2m} \text{ (observable)} \tag{35}$$

$$U(\vec{r}) \longrightarrow U(\hat{\vec{r}}) \text{ (observable)} \tag{36}$$

En mécanique classique: $\vec{r} \cdot \vec{p} = \vec{p} \cdot \vec{r}$. Par contre, en mécanique quantique: $\hat{\vec{R}} \cdot \hat{\vec{P}} \neq \hat{\vec{P}} \cdot \hat{\vec{R}}$.

De plus l'opérateur $\hat{\vec{R}} \cdot \hat{\vec{P}}$ n'est pas hermitique. En effet:

1D: $(\hat{X}\hat{P}_X)^+ = \hat{P}_X^+ \hat{X}^+ = \hat{P}_X \hat{X} \neq \hat{X}\hat{P}_X$. Ainsi on doit symétriser.

$$\vec{r} \cdot \vec{p} \longrightarrow \frac{1}{2}\left(\hat{\vec{R}} \cdot \hat{\vec{P}} + \hat{\vec{P}} \cdot \hat{\vec{R}}\right) \tag{37}$$

Mécanique Quantique

Mesure de l'énergie Soit la fonction d'onde $|\Psi\rangle = \sum_n c_n|u_n\rangle$ ou $|u_n\rangle$ est la base propre de l'hamiltonien du système quantique et E_n les énergies propres non dégénérées.

Dans un état stationnaire l'énergie E_n du système est donnée par $E_n = \langle u_n|\hat{H}|u_n\rangle$. On a

$$\langle W\rangle \equiv \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n \ . \tag{38}$$

D'après le postulat 3, les seules valeurs mesurables sont les valeurs E_n.

Si l'on effectue un grand nombre de mesures N de l'énergie sur un système dans un état quelconque $|\Psi\rangle$ on obtiendra un certain nombre de fois, n_j la valeur E_j.

$$N \gg 1 \rightarrow P(E_j) \approx \frac{n_j}{N} \ . \tag{39}$$

La valeur moyenne $\langle W_{\rm exp}\rangle$ des valeurs obtenues à partir de ces N mesures est

$$\langle W_{\rm exp}\rangle = \frac{1}{N}\sum_j n_j E_j \approx \sum_j P(E_j)E_j \ . \tag{40}$$

Si on compare avec $\langle W\rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n$ on voit que $|c_n|^2$ représente la probabilité d'obtenir pour résultat E_n lors de la mesure ($\langle\Psi|\Psi\rangle = \sum_n |c_n|^2 = 1$). C'est l'interprétation statistique de Max Born (1926).

On généralise cette interprétation à toutes les observables.

Postulat 5

- Valeurs propres non dégénérées

  Soit A une grandeur physique d'un système quantique et $\hat{A}$ l'observable correspondante dont le spectre ne comporte que des valeurs propres non dégénérées a_n associées aux vecteurs propres orthonormés $|u_n\rangle$. Lorsqu'on mesure A sur le système dans l'état quelconque $|\Psi\rangle$ de norme unité, la probabilité $P(a_n)$ d'obtenir comme résultat a_n est donnée par $P(a_n) = |\langle u_n|\Psi\rangle|^2$.

- Valeurs propres dégénérées

  Si a_n est g_n fois dégénérées alors $|\Psi\rangle = \sum_n \sum_{k=1}^{g_n} c_n^k |u_n^k\rangle$ et $P(a_n) = \sum_{k=1}^{g_n} |c_n^k|^2$.

Propriétés des observables

Dérivée d'un opérateur par rapport au temps.

La dérivée d'une grandeur physique $A(t)$ par rapport au temps ne peut être définie en mécanique quantique de la même manière qu'en mécanique classique ceci à cause du principe d'incertitude d'Heisenberg

$$\Delta t \Delta E \geq \hbar/2 \ . \tag{41}$$

En effet, en mécanique quantique, une grandeur ayant une valeur déterminée à un instant donné ne peut avoir une valeur précise à l'instant suivant. En mécanique quantique on a par définition

$$\left\langle \frac{d\hat{A}}{dt} \right\rangle = \frac{d}{dt} \left\langle \hat{A} \right\rangle \ . \tag{42}$$

Avec $A(t) \rightarrow \hat{A}(t)$ on a $\left\langle \hat{A} \right\rangle (t) = \left\langle \Psi(t) | \hat{A}(t) | \Psi(t) \right\rangle$.

$\frac{d}{dt} \left\langle \hat{A} \right\rangle = \left(\frac{d}{dt} \langle \Psi | \right) | \hat{A} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{A} | \left(\frac{d}{dt} | \Psi \rangle \right)$. On a $\frac{d}{dt} | \Psi \rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) | \Psi \rangle$; $\frac{d}{dt} \langle \Psi | = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{H}(t)$. On démontre ces relations en utilisant $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \Rightarrow \frac{d}{dt} \langle \Psi | \Psi \rangle = 0$.

Mécanique Quantique

Ainsi on a

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle(t) = -\frac{i}{\hbar}\langle\Psi|\hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A}|\Psi\rangle + \langle\Psi|\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}(t)|\Psi\rangle \ , \tag{43}$$

ou encore

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle(t) = -\frac{i}{\hbar}\langle[\hat{A}(t), \hat{H}(t)]\rangle + \langle\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}\rangle \ . \tag{44}$$

Avec la définition $\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle = \left\langle\frac{d\hat{A}}{dt}\right\rangle$ on obtient finalement

$$\boxed{\frac{d}{dt}\hat{A}(t) = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}(t), \hat{A}(t)] + \frac{\partial}{\partial t}\hat{A}(t) \ .} \tag{45}$$

Constante du mouvement

Si $\hat{A}$ ne dépend pas explicitement du temps alors $\left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle = 0$ ce qui implique que $\frac{d}{dt}\hat{A}(t) = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}(t), \hat{A}(t)]$.

Les grandeurs physiques pour lesquelles on a simultanément $\left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle = 0$ et $[\hat{H}(t), \hat{A}(t)] = 0$ donnent $\frac{d}{dt}\left\langle \hat{A} \right\rangle(t) = 0$. Ainsi on a

$$\forall |\Psi\rangle \;\; \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \text{constante } \forall t \ . \tag{46}$$

Exemple. $\hat{A}(t) = \hat{H}(t)$ avec $\left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \right\rangle = 0$. Si le hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps alors l'hamiltonien est lui-même une constante du mouvement. C'est l'énergie du système $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \text{constante } \; \forall t$.

Théorème d'Ehrenfest

Soit $\hat{H} = \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2m} + U(\hat{\vec{R}})$. Comme $\hat{\vec{R}}$ et $\hat{\vec{P}}$ ne dépendent pas explicitement du temps on a

$$\frac{d}{dt}\left\langle\hat{\vec{R}}\right\rangle = -\frac{i}{\hbar}\left\langle[\hat{\vec{R}},\hat{H}]\right\rangle = -\frac{i}{\hbar}\left\langle\left[\hat{\vec{R}},\frac{\hat{\vec{P}}^2}{2m}\right]\right\rangle = \frac{1}{m}\left\langle\hat{\vec{P}}\right\rangle \tag{47}$$

$$\frac{d}{dt}\left\langle\hat{\vec{P}}\right\rangle = -\frac{i}{\hbar}\left\langle[\hat{\vec{P}},\hat{H}]\right\rangle = -\frac{i}{\hbar}\left\langle[\hat{\vec{P}},U(\hat{\vec{R}})]\right\rangle = -\left\langle\vec{\nabla}_{\hat{R}}U(\hat{\vec{R}})\right\rangle . \tag{48}$$

Ceci est à comparer aux équations classiques: $\frac{d}{dt}\vec{r} = \vec{p}/m$; $\frac{d}{dt}\vec{p} = -\nabla_r U(\vec{r})$.

On peut démontrer (par récurrence en utilisant un développement en série) les relations importantes et utiles suivantes:

$$[\hat{X}, F(\hat{P})] = i\hbar F'(\hat{P}) , \tag{49}$$

$$[\hat{P}, G(\hat{X})] = -i\hbar G'(\hat{X}) , \tag{50}$$

ou F et G sont des fonctions d'opérateur.