

Chapter 1

PHY2810 *Mécanique quantique*

1.1 Postulats Fondamentaux

I : **Définition de l'état quantique.** La connaissance de l'état d'un système quantique est complètement contenue, à l'instant t , dans un vecteur normalisable de l'espace de Hilbert \mathcal{H} . Il est habituellement noté sous la forme d'un *ket* : $|\psi(t)\rangle$.

II : **Principe de Correspondance.** À toute propriété observable correspond un *opérateur hermitien linéaire*, nommé *observable*, agissant sur les vecteurs de l'espace de Hilbert \mathcal{H} . Ceux-ci sont définis par des règles de construction qui reposent sur un principe de correspondance avec la mécanique classique.

III : **Mesure d'un observable.** La mesure d'une grandeur physique représentée par un observable A ne peut fournir que l'une des valeurs propres a_n de l'opérateur \hat{A} associé :

$$\hat{A}|\alpha_n\rangle = a_n|\alpha_n\rangle$$

les vecteurs propres $|\alpha_n\rangle$ représentent l'état quantique du système immédiatement après la mesure. Ceux-ci sont complets et forment une base orthonormée de l'espace de Hilbert.

IV : **Interprétation probabiliste de la fonction d'onde.** Le produit scalaire d'un état quantique normalisé et d'un autre vecteur (qu'il appartienne ou non à \mathcal{H}) fournit une amplitude de probabilité, dont le carré correspond à une probabilité ou une densité de probabilité.

V : **Réduction du paquet d'onde.** Si, lors d'une mesure d'une grandeur physique A dans un système quantique, on obtient une valeur propre a_n de celle-ci associée à un état $|\alpha_n\rangle$, alors l'état du système immédiatement après la mesure est projeté sur le sous-espace propre associé à $|\alpha_n\rangle$.

VI : **Évolution temporelle de l'état quantique.** L'état $|\Phi, t\rangle$ de tout système quantique *non-relativiste* est une solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Phi, t\rangle = \hat{H} |\Phi, t\rangle$$

1.2 Dualité Onde-Particule

On définit la longueur d'onde d'une particule par la *longueur d'onde de De Broglie* :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.1)$$

où p est sa quantité de mouvement et h la constante de Planck.

On peut réécrire son impulsion comme :

$$p = \hbar k \quad (1.2)$$

où k est son vecteur d'onde. L'énergie cinétique pour une particule libre peut donc être définie comme :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.3)$$

1.3 Dispersion d'un paquet d'ondes gaussien

Soit un paquet d'ondes gaussien de la forme :

$$|\Psi(x, t)|^2 = \frac{2\pi e^{-\frac{\alpha(x-\hbar k_0 t/m)^2}{\alpha^2 + \hbar^2 t^2/m^2}}}{\sqrt{\alpha^2 + \frac{\hbar^2 t^2}{m^2}}} \quad (1.4)$$

Sa largeur en fonction du temps est donnée par :

$$\Delta x(t) = 2\sqrt{\alpha} \sqrt{1 + \frac{4\beta t^2}{\alpha^2}} \quad \text{où} \quad (1.5)$$

$$\beta = \frac{\partial^2 \omega(k)}{\partial k^2} \quad (1.6)$$

1.4 Équation de Schrödinger

On définit la fonction d'onde $\Psi(x, t)$ telle que la probabilité de retrouver un système quantique entre $x = a$ et $x = b$ est donnée par :

$$\mathcal{P}\{x \in [a, b]\} = \int_a^b |\Psi(x, t)|^2 dx \quad (1.7)$$

La dépendance spatiale et temporelle de l'état $\Psi(x, t)$ d'un système quantique est définie par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\Psi(x, t) \quad (1.8)$$

où $V(x, t)$ est le potentiel auquel est soumis le système. Dans le cas d'un potentiel indépendant du temps, on a une solution séparable :

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\varphi(t) \quad (1.9)$$

On en tire la solution temporelle :

$$\varphi_n(t) = e^{-iE_n t/\hbar} \quad (1.10)$$

où E_n est l'énergie propre de l'état n du système,
puis l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.11)$$

Si $V(x) > E$ lorsque $x \rightarrow \pm\infty$, on aura des solutions discrètes :

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n u_n(x) \quad \text{où } n \in \mathbb{N} \quad (1.12)$$

Sinon, on aura des solutions continues :

$$\int_0^{\infty} f(q)u(q, x)dq \quad \text{où } q \in \mathbb{R}^+ \quad (1.13)$$

où $f(q)$ représente une fonction de normalisation. Il est possible d'avoir des solutions mixtes, constituées d'une combinaison linéaire de (1.12) et (1.13).

À chaque état propre $u_n(x)$ sera associée une énergie propre E_n .

Attention ! : Même si $u_1(x)$ et $u_2(x)$ sont des solutions de l'équation (1.11), $\alpha_1 u_1(x) + \alpha_2 u_2(x)$ où α_i sont des constantes n'est pas nécessairement une solution, sauf si $u_1(x)$ et $u_2(x)$ sont dégénérées, c'est-à-dire si elles possèdent la même valeur propre λ_1 .

1.5 Propriétés des fonctions propres

1. Elles sont orthogonales entre elles lorsque non dégénérées sur la même valeur propre λ :

$$\langle u_i(x) | u_j(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} u_i^*(x) u_j(x) dx = \delta_{ij} \quad \text{si } \lambda_i \neq \lambda_j \quad (1.14)$$

2. Elles forment une base complète de l'espace d'Hilbert :

$$|u_n(x)\rangle \langle u_n(x)| = \mathbb{1} \quad (1.15)$$

3. Si on a une dégénérescence, alors les N fonctions propres qui sont dégénérées sur la même valeur propre λ ne seront pas nécessairement orthogonales, mais elles seront une base d'un sous-espace à N dimensions.

1.6 Normalisation

La probabilité de trouver un système dans un état quelconque doit être de 100%. On doit donc normaliser toute fonction d'onde, tel que :

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1} \quad (1.16)$$

En général, on pose donc $\Psi(x, t) = A\psi(x)\varphi(t)$ et on choisit A pour respecter (1.16). On a aussi les propriétés suivantes :

1. Une fonction d'onde non normalisable ne correspond pas à une situation physique.
2. La norme de $\Psi(x, t)$ est préservée par la partie temporelle de l'équation de Schrödinger. Ainsi, il suffit de normaliser $\psi(x)$ en ne tenant pas compte de $\varphi(t)$.

1.7 Postulat de l'expansion

L'évolution dans le temps d'une fonction propre $u_n(x)$ discrète du hamiltonien est donnée par :

$$\boxed{u_n(x, t) = u_n(x) \cdot \phi_n(t) = u_n(x)e^{-iE_n t/\hbar}} \text{ d'où on tire : } \boxed{\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n u_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}} \quad (1.17)$$

où $u_n(x)$ représente un état d'énergie E_n physiquement accessible au système. Le coefficient $|c_n|^2$ représente la probabilité que le système se trouve dans cet état.

On peut obtenir les coefficients c_n par une projection orthogonale :

$$\boxed{c_n = \langle u_n(x) | \psi(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) \psi(x) dx} \quad (1.18)$$

Les coefficients c_n doivent aussi être normalisés de la façon suivante :

$$\boxed{\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1} \quad (1.19)$$

1.8 Propriétés des opérateurs

1. Seuls les opérateurs *linéaires* sont permis en mécanique quantique, puisque l'équation de Schrödinger est linéaire.

$$\hat{A}\{bf(x) + cg(x)\} = b\hat{A}\{f(x)\} + c\hat{A}\{g(x)\} \quad (1.20)$$

2. Seuls les opérateurs *hermitiens* sont permis en mécanique quantique, pour que leurs valeurs propres soient réelles.

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A} \quad (1.21)$$

3. Deux opérateurs qui commutent ont des fonctions propres communes. Notez qu'en général, deux opérateurs différents ne commutent pas.

1.9 Commutateur

On définit le commutateur de deux opérateurs comme :

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (1.22)$$

avec les propriétés suivantes :

1. $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$
2. $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$
3. $[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}]$

1.10 Valeur moyenne

La valeur moyenne d'un observable a prise sur plusieurs systèmes préparés identiquement est donnée par :

$$\langle a \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) dx \quad (1.23)$$

où \hat{A} est l'opérateur associé à l'observable en question. Cette valeur moyenne représente aussi la valeur qui est la plus probable de mesurer pour un tel système.

1.11 Valeur moyenne par le postulat de l'expansion

En appliquant (1.23) au postulat de l'expansion (1.18), on obtient :

$$\langle a \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 a_n \quad (1.24)$$

où a_n est la valeur propre associée à la fonction d'onde ψ_n .

1.12 Parité

L'opérateur de parité est défini comme :

$$\hat{\mathbf{P}}\{f(x)\} = f(-x) \quad (1.25)$$

On a donc des fonctions propres λ telles que :

$$\hat{\mathbf{P}}\{f(x)\} = \lambda f(x) = f(-x) \quad (1.26)$$

$$\hat{\mathbf{P}}\{\hat{\mathbf{P}}\{f(x)\}\} = \lambda^2 f(x) = f(x) \quad (1.27)$$

Ainsi, on a deux cas possibles pour satisfaire à $\lambda^2 = 1$:

1. $\lambda = 1$ et $f(x)$ est une fonction *paire*.
2. $\lambda = -1$ et $f(x)$ est une fonction *impaire*.

Les fonctions propres de $\hat{\mathbf{P}}$ (ou les fonctions strictement paires et impaires) engendrent tout l'espace de Hilbert, car toute fonction de carré intégrale peut s'écrire dans cette base :

$$\boxed{f(x) = 1/2(1 + \hat{\mathbf{P}})\{f(x)\} + 1/2(1 - \hat{\mathbf{P}})\{f(x)\}} \quad (1.28)$$

où le premier terme est pair et le deuxième impair. De la troisième propriété des fonctions propres, on peut tirer le raisonnement suivant :

Si le potentiel $V(x)$ est symétrique, alors le hamiltonien \hat{H} et l'opérateur parité $\hat{\mathbf{P}}$ commutent, il en découle que ces deux opérateurs ont des fonctions propres communes : Les fonctions propres du hamiltonien seront strictement paires ou impaires. Aussi, si $\Psi(x, t)$ est solution de l'équation de Schrödinger, $\Psi(-x, t)$ le sera aussi.

1.13 Espace de représentation des états propres

Dans l'espace des positions, qu'on appelle aussi l'espace réel, on a les fonctions propres :

1. $\hat{x}u_n(x) = x_n u_n(x) \Rightarrow u_n(x) = \delta(x - x_n)$
2. $\hat{p}u_n(x) = p_n u_n(x) \Rightarrow u_n(x) \propto e^{ipx/\hbar}$
3. $\hat{H}u_n(x) = E_n u_n(x) \Rightarrow u_n(x)$ dépend de $V(x)$

Dans l'espace des impulsions, qu'on appelle aussi l'espace réciproque, on a les fonctions propres :

1. $\hat{x}u_n(x) = x_n u_n(x) \Rightarrow u_n(x) \propto e^{ipx/\hbar}$
2. $\hat{p}u_n(x) = p_n u_n(x) \Rightarrow u_n(x) = \delta(p - p_n)$
3. $\hat{H}u_n(x) = E_n u_n(x) \Rightarrow u_n(x)$ dépend de $V(p)$

1.14 Transformées de Fourier entre l'espace réel et l'espace réciproque

On peut passer de l'espace réel à l'espace réciproque par une transformée de Fourier :

$$\boxed{\phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx} \quad (1.29)$$

On peut aussi passer de l'espace réciproque à l'espace réel par une transformée de Fourier inverse :

$$\boxed{\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) e^{ipx/\hbar} dp} \quad (1.30)$$