Mécanique quantique, résumé du cours du prof. F. Mila

Thibaut Vernay

1 Espaces de Hilbert

Un espace de Hilbert $\mathcal{H}$ est un $\mathbb{C}$-espace vectoriel muni d'un produit scalaire, c'est-à-dire une forme sesquilinéaire hermitique définie positive : $\mathcal{H} \times \mathcal{H} \to \mathbb{C}$.

En mécanique quantique, on travaille avec deux espaces de Hilbert :

1.1 L'espace $l^{(2)}$

C'est un espace de Hilbert de dimension n dont les vecteurs sont de la forme :

$$|\phi\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ a_n \end{pmatrix} \qquad\qquad |\psi\rangle = \begin{pmatrix} b_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ b_n \end{pmatrix}$$

où $a_i, b_i \in \mathbb{C} \qquad \forall i$.

Le produit scalaire entre deux éléments $|\phi\rangle$ et $|\psi\rangle$ est défini par :

$$\langle\phi|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{n} a_i^* b_i$$

où a_i^* désigne le conjugué complexe de a_i.

A noter donc que $\langle\phi| = (a_1^*, \ldots, a_n^*)$.

Propriétés de ce produit scalaire :

- $\langle\phi|\psi\rangle = (\langle\psi|\phi\rangle)^*$
- Soit $\mu \in \mathbb{C}$ alors $\langle\mu\phi|\psi\rangle = \mu^*\langle\phi|\psi\rangle$ et $\langle\phi|\mu\psi\rangle = \mu\langle\phi|\psi\rangle$

1.2 L'espace $\mathcal{L}^{(2)}$

C'est un espace de Hilbert de dimension infinie dont les vecteurs correspondent à des fonctions : $\mathbb{R}^3 \to \mathbb{C}$ dépendantes du temps.

Toutes les fonctions de cet espace ont la propriété d'être de carrés sommables. Explicitement, soit $\phi(\vec{r}, t) \in \mathcal{L}^{(2)}$, alors :

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\phi(\vec{r}, t)|^2 \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z < \infty$$

Le produit scalaire entre deux éléments de cet espace $\phi(\vec{r}, t)$ et $\psi(\vec{r}, t)$ est défini par :

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \phi^*(\vec{r}, t) \cdot \psi(\vec{r}, t) \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

Il possède également les propriétés du produit scalaire de $l^{(2)}$.

Tout système peut, en mécanique quantique, être décrit dans le cadre de l'un ou l'autre de ces espaces vectoriels de façon équivalente.

2 Lien entre $l^{(2)}$ et $L^{(2)}$

Le lien qui va être établi concerne les systèmes à une dimension, c'est-à-dire que les éléments de $L^{(2)}$ sont des fonctions de $\mathbb{R}$ dans $\mathbb{C}$.

Définissons tout d'abord le vecteur $|x_0\rangle \in l^{(2)}$: c'est un vecteur propre de l'opérateur position à une dimension $\hat{x}$ de valeur propre $x_0 \in \mathbb{R}$, i.e :

$$\hat{x}|x_0\rangle = x_0|x_0\rangle$$

Soit maintenant $|\phi\rangle \in l^{(2)}$. Il existe bien sûr un vecteur équivalent appartenant à $L^{(2)}$, noté $\phi(x, t)$ et la relation entre les deux est :

$$\phi(x_0) = \langle x_0 | \phi \rangle$$

De même, en ce qui concerne l'application des opérateurs (cf. section suivante pour la définition d'un opérateur) :

$$\hat{A}\,\phi(x_0) = \langle x_0 | \hat{A} | \phi \rangle$$

3 Observables = Opérateurs

On appelle une observable une grandeur physique qui caractérise un système, comme par exemple la position, l'impulsion, l'énergie, le moment cinétique, etc. En mécanique classique, les observables sont des grandeurs scalaires ou vectorielles : $\vec{x}(t)$, $\vec{p}(t)$, $E = H$ (hamiltonien), $\vec{L}$, etc.

En mécanique quantique, les observables deviennent des opérateurs linéraires de l'espace de Hilbert considéré, c'est-à-dire des transformations linéaires de $\mathcal{H}$. On les note : $\hat{x}$, $\hat{p}$, $\hat{H}$, $\hat{L}$, etc. Si la grandeur classique considérée est représentée par un vecteur (comme le moment cinétique $\vec{L}$) alors la grandeur quantique est un vecteur d'opérateurs dont chaque composante correspond à un opérateur dans une direction de l'espace (noté par exemple $\hat{\vec{L}}$ dans le cas du moment cinétique). En présence de problèmes à trois dimensions, la position et l'impulsion sont également des vecteurs d'opérateurs, notés $\hat{\vec{r}}$ et $\hat{\vec{p}}$

Explicitement :

$$\hat{\vec{L}} = \begin{pmatrix} \hat{L}_x \\ \hat{L}_y \\ \hat{L}_z \end{pmatrix} \qquad \hat{\vec{r}} = \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{pmatrix} \qquad \hat{\vec{p}} = \begin{pmatrix} \hat{p}_x \\ \hat{p}_y \\ \hat{p}_z \end{pmatrix}$$

avec bien sûr, de manière analogue à la mécanique classique :

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$$

3.1 Commutateur

On définit le commutateur de deux opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$ par :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

3.2 Conjugué hermitique d'un opérateur

Le conjugué hermitique d'un opérateur $\hat{A}$ de $\mathcal{H}$, noté $\hat{A}^\dagger$, est tel que si $|\phi\rangle, |\psi\rangle \in \mathcal{H}$, alors :

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

Si on représente cette observable par rapport à une certaine base de $\mathcal{H}$ comme une matrice A, alors $A^\dagger$ correspond à la conjuguée complexe de la transposée de A. En d'autres termes, si les a_{ij} correspondent aux élément de A et les $a^\dagger_{ij}$ correspondent aux éléments de $A^\dagger$, alors :

$$a_{ij} = (a^\dagger_{ji})^*$$

3.3 Représentation des observables

Soit $\{|\phi_n\rangle\}$ une base orthonormée de $l^{(2)}$, formée des vecteurs propres d'un opérateur hermitique $\hat{B}$. Si on cherche à représenter un opérateur $\hat{A}$ par rapport à cette base au moyen d'un matrice A, alors :

$$A_{ij} = \langle\phi_i|\hat{A}|\phi_j\rangle$$

La représentation de $\hat{B}$ par rapport à cette base sera bien sûr une matrice diagonale.

3.4 Opérateur hermitique

Un opérateur est appelé hermitique s'il est égal à son conjugué hermitique.

Propriétés des opérateurs hermitiques :

- Un opérateur hermitique $\hat{A}$ d'un espace de Hilbert $\mathcal{H}$ est diagonalisable, et de plus il existe une base de $\mathcal{H}$ formée des vecteurs propres de $\hat{A}$ qui est orthonormée.

- Les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles.

Preuve :
Soit $|\phi\rangle$ un vecteur propre d'un opérateur hermitique $\hat{A}$, de valeur propre λ. En utilisant la définition du conjugué hermitique d'un opérateur, on a :

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

D'autre part :

$$\langle\phi|\hat{A}|\phi\rangle = \lambda\langle\phi|\phi\rangle$$

$$(\langle\phi|\hat{A}|\phi\rangle)^* = \lambda^*(\langle\phi|\phi\rangle)^* = \lambda^*\langle\phi|\phi\rangle$$

et donc

$$\lambda = \lambda^* \iff \lambda \in \mathbb{R}$$

QED

Les opérateurs représentant des grandeurs physiques sont hermitiques. En effet, leurs valeurs propres correspondent aux grandeurs mesurables d'un système physique, qui doivent bien entendu être réelles.

3.5 Opérateur hermitique aux vecteurs propres dénombrables

Si un opérateur hermitique possède un ensemble dénombrable de vecteurs propres $\{|\phi_n\rangle\}$, on pourra considérer ces n vecteurs propres comme une base orthonormée de l'espace $l^{(2)}$, de dimension n. C'est par exemple le cas de l'opérateur hamiltonien $\hat{H}$ dans le cas de l'oscillateur harmonique à une dimension.

3.6 Opérateur hermitique aux vecteurs propres non dénombrables

Si un opérateur hermitique possède un ensemble infini non dénombrable de vecteurs propres, on peut considérer ces vecteurs propres comme une base orthonormée de l'espace $L^{(2)}$, de dimension infinie. C'est par exemple le cas de l'opérateur position $\hat{x}$. En effet, les positions d'un système physique n'étant naturellement pas distribuées de manière discrète, il existe une infinité de valeurs propres mesurables et donc une infinité de vecteurs propres de l'opérateur position.

Il est à noter que les vecteurs propres de $\hat{x}$ dans $L^{(2)}$ ne sont pas en toute rigueur des fonctions, mais des distributions de Dirac : le vecteur propre de $\hat{x}$ de valeur propre x_0 dans $L^{(2)}$ est $\phi(x) = \delta(x - x_0)$ (cette distribution prend la valeur 0 partout sauf en x_0 où elle prend une valeur infinie).

4 Opérateur projection

Le projecteur sur l'état $|\phi\rangle$ est un opérateur noté $P_{|\phi\rangle}$ et défini par :

$$P_{|\phi\rangle}|\Psi\rangle = \underbrace{\langle\phi|\Psi\rangle}_{scalaire}|\phi\rangle = (|\phi\rangle\langle\phi|)|\Psi\rangle$$

Comme $|\Psi\rangle$ n'est pas a priori colinéaire à $|\phi\rangle$, il vient que $|\phi\rangle\langle\phi|$ est un opérateur qui projette $|\Psi\rangle$ sur $|\phi\rangle$.

4.1 Relation de fermeture

Soit $\{|\phi_n\rangle\}$ une base orthonormée dénombrable de l'espace $l^{(2)}$, alors

$$\sum_n (|\phi_n\rangle\langle\phi_n|) = \mathrm{Id}$$

où Id est l'opérateur identité.

Soit $\{|x\rangle\}$ l'ensemble infini des vecteurs propres de l'opérateur position $\hat{x}$. Alors :

$$\int \mathrm{d}x|x\rangle\langle x| = \mathrm{Id}$$

En effet :

$$\langle\Psi|\int \mathrm{d}x|x\rangle\langle x|\phi\rangle = \int \mathrm{d}x\langle\Psi|x\rangle\langle x|\phi\rangle = \int \mathrm{d}x\Psi^*(x)\phi(x) = \langle\Psi|\phi\rangle$$

De même, soit $\{|p\rangle\}$ l'ensemble infini des vecteurs propres de l'opérateur impulsion $\hat{p}$, alors :

$$\int \mathrm{d}p|p\rangle\langle p| = \mathrm{Id}$$

5 Opérateurs $\hat{x}$ et $\hat{p}$

Première caractéristique : $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \cdot \mathrm{Id}$

5.1 Formulation de leurs effets dans $L^{(2)}$

Soit $\phi(x) \in L^{(2)}$, alors :

$$\hat{x}\phi(x) = x\phi(x)$$

$$\hat{p}\phi(x) = -i\hbar\frac{\partial\phi(x)}{\partial x}$$

5.2 vecteurs propres de $\hat{x}$ et $\hat{p}$

Dans $L^{(2)}$, le vecteur propre de $\hat{x}$ de valeur propre x_0 est

$$\phi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0)$$

En effet :

$$\hat{x}\delta(x - x_0) = x\delta(x - x_0) = x_0\delta(x - x_0)$$

Son correspondant dans $l^{(2)}$ est noté $|x_0\rangle$:

$$\hat{x}|x_0\rangle = x_0|x_0\rangle$$

et donc, de par la relation expliquée à la section 2 :

$$\langle x|x_0\rangle = \phi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0)$$

Dans $L^{(2)}$, le vecteur propre de $\hat{p}$ de valeur propre p_0 est

$$\phi_{p_0}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{ip_o x}{\hbar}}$$

En effet :

$$\hat{p}\phi_{p_0}(x) = \hat{p}\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{ip_o x}{\hbar}} = \frac{-i\hbar}{\sqrt{2\pi\hbar}}\frac{\partial}{\partial x} e^{\frac{ip_o x}{\hbar}} = p_0\phi_{p_0}(x)$$

Son correspondant dans $l^{(2)}$ est noté $|p_0\rangle$:

$$\hat{p}|p_0\rangle = p_0|p_0\rangle$$

et donc, de par la relation expliquée à la section 2 :

$$\langle x|p_0\rangle = \phi_{p_0}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{ip_o x}{\hbar}}$$

Le coefficient de cette fonction propre sert à la normaliser afin qu'elle satisfasse la relation de fermeture décrite à la section précédente.

6 Vecteur d'état du système

Tout système physique décrit au sein de $l^{(2)}$ peut être représenté par un vecteur $|\Psi\rangle$ indiquant l'état du système. De même, si le système est décrit au sein de $L^{(2)}$, son vecteur d'état est une fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ qui satisfait l'équation d'onde de Schrödinger :

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle\Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r}, t)}$$

Si le système se trouve dans un état stationnaire, i.e. son vecteur d'état ne dépend pas du temps, alors son vecteur d'état dans $L^{(2)}$ satisfait l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle\Psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})}$$

Remarquons que dans le cas d'un problème à une dimension, l'équation du vecteur d'état, s'il est stationnaire, s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \iff \hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

Si un système physique est dans un état stationnaire, alors son vecteur d'état est un vecteur propre de l'opérateur hamiltonien.

Considérons maintenant une particule de masse m qui se déplace dans une unique dimension et reprenons les notations de la section traitant des opérateurs $\hat{x}$ et $\hat{p}$. Alors la probabilité de trouver cette particule à la position x_0 est donnée par (cf. section suivante) :

$$P = |\langle x_0|\Psi\rangle|^2 = |\Psi(x_0)|^2$$

Pour être plus précis, la position correspondant à une observable continue, ce qui est défini au-dessus sous le nom de probabilité est en fait la densité de probabilité de la position, et on a alors :

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \int_{\mathbb{R}} |\Psi(x)|^2 \mathrm{d}x = 1$$

Le vecteur d'état d'un système physique est donc normé.

Le vecteur d'état d'un système est souvent décomposé dans la base formée par les vecteurs propres $\{|\phi_n\rangle\}$ de l'opérateur hamiltonien $\hat{H}$:

$$|\Psi\rangle = \sum_n \langle\phi_n|\Psi\rangle|\phi_n\rangle$$

où $\hat{H}|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad \forall n.$

6.1 Etat lié

On dit qu'un état décrit par le vecteur $|\Psi\rangle$ est lié si

$$\lim_{x\to\pm\infty} \Psi(x) = 0$$

Autrement dit, si le système se trouve dans un état lié, la probabilité de trouver la particule du système à l'infini est nulle.

7 Mesure d'une observable

Supposons qu'un système physique se trouve dans un état décrit par le vecteur $|\Psi\rangle$ et que l'on veuille mesurer la valeur d'une observable $\hat{A}$. Soit $|\phi_a\rangle$ le vecteur propre associé à la valeur propre a, que l'on suppose non-dégénérée, i.e. ne possédant qu'un seul vecteur propre. Alors la probabilité de mesurer la valeur a pour l'opérateur $\hat{A}$ est donnée par :

$$P = |\langle\phi_a|\Psi\rangle|^2$$

De plus, si la valeur a fut mesurée, alors le système adopte $|\phi_a\rangle$ comme nouveau vecteur d'état.

8 Evolution temporelle

Soit un système physique dont l'état n'est pas stationnaire, i.e. dont le vecteur d'état évolue avec le temps. On peut alors considérer l'évolution temporelle du vecteur d'état du système donnée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

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

On peut également caractériser l'évolution du vecteur d'état par un opérateur d'évolution $\hat{U}(t)$ tel que :

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\Psi(0)\rangle$$

$\hat{U}$ est unitaire : $\hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{U}^\dagger\hat{U} = \mathrm{Id}$

D'un autre point de vue, on peut également considérer les opérateurs hermitiques comme étant les grandeurs évoluant avec le temps. Dans cette optique, on note $\hat{A}_H(t)$ un opérateur $\hat{A}$ évoluant avec le temps, qui est défini alors par :

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t)\hat{A}(0)\hat{U}(t)$$

et cet opérateur voit son évolution temporelle gouvernée par la relation suivante :

$$\frac{d\hat{A}_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}_H, \hat{H}_H]$$

(L'indice H fait référence à "Heisenberg", physicien fondateur de la mécanique quantique qui a développé ce point de vue considérant les opérateurs comme évoluant avec le temps.)

Si l'opérateur hamiltonien est indépendant du temps, alors

$$\hat{U}(t) = e^{\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}}$$

9 Valeur moyenne et relation d'incertitude

On définit la valeur moyenne d'un opérateur (d'une observable) $\hat{A}$ dans l'état Ψ par :

$$\langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle$$

De façon analogue à l'écart-type d'une variable aléatoire, on peut définir "l'écart-type" de cet opérateur dans l'état Ψ par :

$$\Delta\hat{A}_{|\Psi\rangle} = \sqrt{\langle\Psi|\hat{A}^2|\Psi\rangle - (\langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle)^2}$$

Deux opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$ satisfont la relation d'incertitude :

$$\Delta\hat{A}_{|\Psi\rangle}\Delta\hat{B}_{|\Psi\rangle} \geqslant \frac{1}{2}|\langle\Psi|[\hat{A},\hat{B}]|\Psi\rangle|$$

où $|\Psi\rangle$ est le vecteur d'état du système.

10 Particule dans un potentiel Coulombien

Intéressons-nous quelque peu à un problème à trois dimensions : une particule dans un potentiel Coulombien, c'est-à-dire un potentiel $V = V(\hat{r})$ où $\hat{r} = \sqrt{\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}}$