Résumé du cours de mécanique quantique : séance 3

Clément Mazzocchi
d'après le cours donné par Éric Cances
École des Ponts ParisTech

2023-2024

Table des matières

Dans ce troisième résumé, après quelques rappels des séances précédentes, on énonce les postulats fondamentaux de la mécanique quantique.

1 Rappels

On considère une particule quantique de masse m sans spin, soumise à un potentiel extérieur V, évoluant dans $\mathbb{R}^d$.

1.1 Représentation position

On se place dans l'espace d'états $\mathcal{H} = L^2\left(\mathbb{R}^d, \mathbb{C}\right)$ muni du produit scalaire $\langle \psi | \phi \rangle = \displaystyle\int_{\mathbb{R}^d} \overline{\psi}\phi$ et de la norme hermitienne qui en découle.

L'état de la particule à l'instant t est décrit par une fonction d'onde $\Psi(t) \in \mathcal{H}$, que l'on note $|\Psi(t)\rangle$, telle que $||\Psi(t)||_{\mathcal{H}} = 1$.

Remarque. *Pour toute fonction θ à valeurs dans $\mathbb{R}$, $\Psi(t)$ et $e^{i\theta(t)}$ représentent le même état.*

$|\psi(\mathbf{x}, t)|^2$ est la probabilité d'observer la particule au point $\mathbf{x}$ à l'instant t.

1.2 Dynamique du système entre deux mesures

La dynamique de la particule est régie par l'équation de Schrödinger dépendant du temps

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}t}(t) = \hat{H}\Psi(t) \tag{1}$$

où $\hat{H}$ est l'hamiltonien du système. C'est un opérateur auto-adjoint sur $\mathcal{H}$.

On a plus précisément

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta}_{E_c} + \underbrace{V}_{E_p} = \frac{|\hat{\mathbf{p}}|^2}{2m} + V$$

où $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla_{\mathbf{x}}$ et donc $|\hat{\mathbf{p}}|^2 = -\hbar^2\Delta_{\mathbf{x}}$.

En injectant $\Psi(t)(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x}, t)$ dans (1), on obtient l'équation maintenant bien connue $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}(\mathbf{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathbf{x}}\psi(\mathbf{x}, t) + V(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}, t)$.

1.3 États stationnaires

Un état stationnaire est un état de la forme

$$\Psi(t) = e^{i\theta(t)}\psi$$

où θ est à valeurs dans $\mathbb{R}$ et ψ ne dépend pas du temps.

Remarque. *On a nécessairement $\theta(t) = \theta_0 - \frac{Et}{\hbar}$ avec E une quantité homogène à une énergie.*

La fonction ψ vérifie alors

$$\begin{cases} \hat{H}\psi = E\psi \\ ||\psi||_{\mathcal{H}} = 1 \end{cases}$$

ou de manière équivalente

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathbf{x}}\psi(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}) \\ ||\psi||_{\mathcal{H}} = 1 \end{cases}$$

2 Axiomatique de la mécanique quantique

La mécanique quantique est régie par quelques postulats fondamentaux. Nous allons énoncer les premiers ici.

$\mathcal{H}$ désigne dans la suite n'importe quel espace de Hilbert complexe séparable.

2.1 Définition de l'état quantique

Postulat 1 (Espace d'états d'un système quantique)**.** *On peut associer à tout système quantique fermé un espace de Hilbert complexe séparable $\mathcal{H}$ tel que*

- *tout état pur du système peut être représenté par un élement $\Psi \in \mathcal{H}$ tel que $||\Psi||_{\mathcal{H}} = 1$*
- *les vecteurs Ψ et $e^{i\alpha}\Psi$ avec $\alpha \in \mathbb{R}$ représentent le même état*
- *tout vecteur $\Psi \in \mathcal{H}$ tel que $||\Psi||_{\mathcal{H}} = 1$ représente un état pur physiquement admissible du système.*

Ce premier postulat justifie en fait la représentation position utilisée jusqu'ici et rappelée dans la sous-section 1.1.

2.2 Principe de correspondance

Postulat 2 (Observables)**.** *À toute quantité physique scalaire A est associée un opérateur auto-adjoint $\hat{A}$ sur $\mathcal{H}$ appelé observable associée à la quantité physique A.*

Ce postulat justifie l'utilisation d'opérateurs linéaires pour la mesure de quantités physiques.

Remarque. *Dans le cas où $\mathcal{H} = \mathbb{C}^N$, un opérateur auto-adjoint sur $\mathcal{H}$ est représenté par une matrice hermitienne.*

2.3 Mesure : valeurs possibles d'une observable

Postulat 3 (Résultats possibles d'une mesure)**.** *Le résultat d'une mesure de la quantité A est nécessairement un point de $\sigma\left(\hat{A}\right)$, le spectre de $\hat{A}$.*

Illustrons ce postulat par trois exemples. Le premier est un cas où la quantification est toale : le spectre de l'hamiltonien est réduit au spectre ponctuel.

Exemple 1. *Plaçons-nous dans $\mathcal{H} = L^2\left(\mathbb{R}, \mathbb{C}\right)$ et considérons*

$$\hat{H_{OH}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

On peut alors vérifier que les niveaux d'énergie sont tous quantifiés, de la forme

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, n \in \mathbb{N}$$

Le hamiltonien est alors diagonalisable, sous la forme

$$\hat{H_{OH}} = \sum_{n=0}^{+\infty} E_n \left|\psi_n\right\rangle \left\langle\psi_n\right|$$

Ainsi $\sigma\left(\hat{H_{OH}}\right) = \sigma_p\left(\hat{H_{OH}}\right) = \left(\mathbb{N} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ et $\sigma_c\left(\hat{H_{OH}}\right) = \emptyset$, ce qui traduit bien une quantification totale.

Intéressons-nous à présent à un cas où le spectre est réduit au spectre continu (pas de quantification de l'énergie).

Exemple 2. *Plaçons-nous dans $\mathcal{H} = L^2\left(\mathbb{R}^d, \mathbb{C}\right)$ et considérons*

$$\hat{H_O} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathbf{x}}$$

On a cette fois $\sigma_p\left(\hat{H_O}\right) = \emptyset$ et $\sigma\left(\hat{H_O}\right) = \sigma_c\left(\hat{H_O}\right) = \mathbb{R}^+$. Il n'y a pas de quantification : le spectre est continu.

Voyons enfin un cas présentant des états liés et des états de diffusion.

Exemple 3. *L'atome d'hydrogène présente une quantification partielle. Son spectre contient une partie ponctuelle*

$$\sigma_p\left(\hat{H_H}\right) = -\frac{E_{Ryd}}{n^2}, n \in \mathbb{N}$$

C'est l'ensemble des états liés, appelés états de Rydberg. Une partie du spectre est continue :

$$\sigma_c\left(\hat{H_H}\right) = \mathbb{R}^+$$

C'est l'ensemble des états de diffusion (ils ne sont pas normalisés).

Remarque. *En dimension finie, le spectre est égal au spectre ponctuel : la quantification est forcément totale.*

2.4 Postulat de Born : interprétation probabiliste de la fonction d'onde

Commençons par introduire quelques résultats de calcul fonctionnel sur les opérateurs auto-adjoints.

On considère un opérateur $\hat{A}$ associé à la quantité physique scalaire A supposé diagonalisable, de telle sorte que

$$\hat{A} = \sum_n \alpha_m \left|\psi_m\right\rangle \left\langle\psi_m\right|$$

On peut vérifier que l'on a alors

$$\hat{A}^2 = \sum_n \alpha_m^2 \left|\psi_m\right\rangle \left\langle\psi_m\right|$$

On définit de même pour toute fonction $f : \mathbb{R} \to \mathbb{C}$

$$f\left(\hat{A}\right) = \sum_n f\left(\alpha_m\right) \left|\psi_m\right\rangle \left\langle\psi_m\right|$$

Postulat 4 (Distribution de probabilité des résultats d'une mesure)**.** *Si à l'instant $t_0 - 0$, le système est dans l'état (normalisé) $\Psi(t0-0)$, la probabilité que le résultat d'une mesure à l'instant t_0 de la quantité A soit dans l'intervalle $[a,b] \subset \mathbb{R}$ est $||\chi_{[a,b]}\left(\hat{A}\right)\Psi(t_0-0)||^2$.*

On peut vérifier que $\chi_{[a,b]}\left(\hat{A}\right) = \sum_{n|\alpha_n\in[a,b]} \alpha_m |\psi_m\rangle\langle\psi_m|$ est une projection orthogonale. C'est effectivement le cas puisque $\chi_{[a,b]}\left(\hat{A}\right) = \chi_{[a,b]}\left(\hat{A}\right)^2 = \chi_{[a,b]}\left(\hat{A}\right)^*$. En effet, l'adjoint de $|\psi\rangle\langle\phi|$ est $|\phi\rangle\langle\psi|$.

On a ainsi accès à la probabilité que la mesure se situe dans l'intervalle $[a,b]$. On peut donc définir une mesure de probabilité comme suit :

$$\mu_{\hat{A},\Psi(t_0-0)}([a,b]) = ||\chi_{[a,b]}\left(\hat{A}\right)\Psi(t_0-0)||^2$$

Les propriétés suivantes sont vérifiées par $\mu_{\hat{A},\Psi(t_0-0)}([a,b])$:

Proposition.
— $0 \le \mu_{\hat{A},\Psi(t_0-0)}([a,b]) \le 1$
— $\mu_{\hat{A},\Psi(t_0-0)}(\mathbb{R}) = ||\underbrace{\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|}_{I_{\mathcal{H}}}\Psi(t_0-0)||^2 = ||\Psi(t_0-0)||^2 = 1$
— *Pour deux boréliens de $\mathbb{R}$ disjoints B_1 et B_2,*

$$\mu_{\hat{A},\Psi(t_0-0)}(B_1\cup B_2) = \mu_{\hat{A},\Psi(t_0-0)}(B1) + \mu_{\hat{A},\Psi(t_0-0)}(B_2)$$

— *Enfin, $\mu_{\hat{A},\Psi(t_0-0)}$ est σ-additive.*

Ainsi, $\mu_{\hat{A},\Psi(t_0-0)}$ est bien une mesure de probabilité sur $\mathbb{R}$.

Remarque. *Voici une formule très utile pour les calculs :*

$$\hat{A} = \sum_{\alpha\in\sigma\left(\hat{A}\right)} \alpha\Pi^{\hat{A}}_{\{\alpha\}}$$

où $\Pi^{\hat{A}}_{\{\alpha\}} = \chi_{\{\alpha\}}\left(\hat{A}\right)$ est la projection orthogonale sur l'espace propre $\ker\left(\hat{A}-\alpha I_{\mathcal{H}}\right)$.

On a alors

$$\Pi^{\hat{A}}_{\{a\}}\Pi^{\hat{A}}_{\{b\}} = \delta_{a,b}\Pi^{\hat{A}}_{\{a\}}$$

À partir des formules ci-dessus, on peut facilement calculer la moyenne et l'écart-type de A si le système est dans l'état Ψ :

$$< A >= \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle$$

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