

Rappel des notions élémentaires en mécanique quantique

PMO1008 – Mécanique quantique II

Gabriel Antonius



Université du Québec
à Trois-Rivières

Cours 1

- 1 Fonction d'onde et opérateurs
- 2 Équation de Schrödinger
- 3 Notation de Dirac
- 4 États propres et valeurs propres des opérateurs
- 5 Mesure d'un observable
- 6 Bases complètes de fonctions orthonormales
- 7 Représentation matricielle des opérateurs

Fonction d'onde et opérateurs

La fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ est une fonction réelle ou complexe qui encode toute l'information sur une particule.

La densité de probabilité d'observer une particule à la position \mathbf{r} est

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (1)$$

La fonction d'onde doit donc être normalisée:

$$\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} = 1 \quad (2)$$

Aussi, la fonction d'onde doit être continue et différentiable.

Par exemple, en 1D, si $\psi(x)$ est la fonction d'onde d'une particule, alors la probabilité d'observer la particule dans l'intervalle $a \leq x \leq b$ est

$$\int_a^b |\psi(x)|^2 dx \quad (3)$$

En 3D, la probabilité de trouver particule dans le volume $(x_1 \leq x \leq x_2; y_1 \leq y \leq y_2; z_1 \leq z \leq z_2)$ est

$$\int_{x_1}^{x_2} \int_{y_1}^{y_2} \int_{z_1}^{z_2} |\psi(\mathbf{r})|^2 dx dy dz \quad (4)$$

Un opérateur est un objet qui peut modifier une fonction d'onde.

Si $\psi(\mathbf{r})$ est une fonction d'onde, et A est un opérateur, alors on peut former une nouvelle fonction en faisant agir A sur ψ selon

$$\phi(\mathbf{r}) = A\psi(\mathbf{r}) \quad (5)$$

Remarque: la fonction $\phi(\mathbf{r})$ n'est pas nécessairement une fonction d'onde normalisée.

La valeur moyenne d'un opérateur pour la particule décrite par la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ est

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}) A \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (6)$$

Par exemple, si une particule se trouve dans un potentiel $V(\mathbf{r})$, ce potentiel est un opérateur, et la valeur moyenne du potentiel pour l'état $\psi(\mathbf{r})$ est

$$\langle V \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (7)$$

En 1 dimension, l'opérateur de position, noté X , agit sur une fonction d'onde en la multipliant par la position

$$X\psi(x) = x\psi(x) \quad (8)$$

La valeur moyenne de l'opérateur de position est

$$\langle X \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)x\psi(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} x|\psi(x)|^2dx \quad (9)$$

Dans l'espace des positions, l'opérateur d'impulsion P en 1D est représenté par

$$P = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (10)$$

Lorsqu'on fait agir l'opérateur d'impulsion sur une fonction d'onde, on a

$$P\psi(x) = -i\hbar \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} \quad (11)$$

On peut calculer la valeur moyenne de l'impulsion pour la fonction d'onde $\psi(x)$ avec

$$\langle P \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) dx \quad (12)$$

La constante de Plank réduite \hbar possède des unités de positions \times impulsion.

Opérateurs de position et d'impulsion en 3D



Université du Québec
à Trois-Rivières

En 3D, l'opérateur de position est noté

$$\mathbf{R} = \mathbf{X} + \mathbf{Y} + \mathbf{Z} \quad (13)$$

Une autre notation possible pour l'opérateur de position est

$$\mathbf{X} = \mathbf{X}_x + \mathbf{X}_y + \mathbf{X}_z \quad (14)$$

L'opérateur d'impulsion est

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_x + \mathbf{P}_y + \mathbf{P}_z \quad (15)$$

L'opérateur d'impulsion dans l'espace des positions est représenté par

$$\mathbf{P} = -i\hbar\nabla = -i\hbar\left(\hat{x}\frac{\partial}{\partial x} + \hat{y}\frac{\partial}{\partial y} + \hat{z}\frac{\partial}{\partial z}\right) \quad (16)$$

L'Hamiltonien est l'opérateur d'énergie

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (17)$$

En 3D, l'opérateur d'impulsion au carré est

$$\mathbf{P}^2 = -\hbar^2 \nabla^2 = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \quad (18)$$

L'énergie moyenne d'une particule en 1D est

$$\langle H \rangle = \int \psi^*(x) H \psi(x) dx = \int \psi^*(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x) dx \quad (19)$$

En général, l'action de deux opérateurs A et B sur une fonction d'onde est non-commutative, c'est à dire que

$$AB\psi(\mathbf{r}) \neq BA\psi(\mathbf{r}) \quad (20)$$

Le **commutateur** entre deux opérateurs A et B est défini comme

$$[A, B] = AB - BA \quad (21)$$

On dit que A et B commutent si $[A, B] = 0$.

Dans ce cas, on peut inverser l'ordre de ces deux opérateurs:

$$AB\psi(\mathbf{r}) = BA\psi(\mathbf{r}) \quad \text{ssi} \quad [A, B] = 0 \quad (22)$$

Commutation des opérateurs de position et d'impulsion



Université du Québec
à Trois-Rivières

En 1D, les opérateurs de position et d'impulsion ne commutent pas, et on a

$$[X, P] = i\hbar \quad (23)$$

En 3D, pour les 3 composantes X_i et P_i ($i = 1, 2, 3$), on a

$$[X_i, X_j] = 0 \quad (24)$$

$$[P_i, P_j] = 0 \quad (25)$$

$$[X_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad (26)$$

Un **observable** est une quantité physique que l'on peut mesurer. Par exemple:

- La position
- L'impulsion
- Le moment cinétique
- L'énergie

Un observable est représenté par un opérateur des valeurs propres réelles (un opérateur hermitien).

Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger nous donne l'évolution temporelle de la fonction d'onde.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = H\psi(\mathbf{r}, t) \quad (27)$$

Si une fonction d'onde correspond à un état propre de l'hamiltonien

$$H\psi_j(\mathbf{r}, t) = E_j\psi_j(\mathbf{r}, t) \quad (28)$$

Alors l'évolution temporelle de cette fonction d'onde sera donnée par

$$\psi_j(\mathbf{r}, t) = e^{-iE_j t/\hbar} \psi_j(\mathbf{r}, 0) \quad (29)$$

L'équation de Schrödinger est donc une équation aux valeurs propres.

Au temps $t = 0$, la fonction d'onde $\psi_j(r) = \psi_j(\mathbf{r}, 0)$ obéit à l'équation différentielle

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) = E_j \psi_j(\mathbf{r}) \quad (30)$$

L'indice j est un **nombre quantique** et indique que la fonction d'onde ψ_j est la j^e solution possible de l'équation de Schrödinger, et l'énergie E_j est la j^e valeur propre de l'Hamiltonien.

Les solutions de H peuvent aussi être continues et être décrites par un nombre quantique réel, par exemple, pour une particule libre

$$E(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (31)$$

Lorsque deux états propres différents ϕ_i et ϕ_j possèdent la même valeur propre $E_i = E_j$, on dit que ces états sont **dégénérés**.

La dégénérescence d'un état g_j est le nombre d'états qui possèdent la même énergie E_j . On introduit alors un nombre quantique additionnel α pour distinguer les différents états dégénérés

$$H\phi_{j\alpha} = E_j\phi_{j\alpha} \quad ; \quad \alpha = 1, \dots, g_j \quad (32)$$

Notation de Dirac

La notation de Dirac traite les fonctions d'ondes comme des vecteurs et les opérateurs comme des matrices.

On note $|\psi\rangle$ le *ket* de la fonction d'onde, et $\langle\psi|$ le *bra* de la fonction d'onde, avec la correspondance

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &\longrightarrow \psi(\mathbf{r}) \\ \langle\psi| &\longrightarrow \psi^*(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{33}$$

Le *braket* $\langle\phi|\psi\rangle$ correspond à un produit scalaire, ou encore à la projection de ψ sur ϕ :

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int \phi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \tag{34}$$

Par exemple, pour deux fonctions d'onde en 1D, on a

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi^*(x) \psi(x) \quad (35)$$

Pour un fonction d'onde à une particule en 1D, on a

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 = 1 \quad (36)$$

Et de façon générale, la fonction d'onde d'une particule est toujours normalisée, de sorte que

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (37)$$

La notation de Dirac permet d'exprimer la valeur moyenne d'un opérateur comme

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}) A \psi(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (38)$$

Remarque: si l'application d'un opérateur A sur la fonction d'onde $|\psi\rangle$ est

$$|\phi\rangle = A |\psi\rangle \quad (39)$$

alors

$$\langle \phi | = \langle \psi | A^\dagger \quad (40)$$

où A^\dagger (prononcé *A dagger*) est le conjugué hermitien de A (le conjugué complexe de la matrice transposée).

États propres et valeurs propres des opérateurs

Valeurs propres et fonctions propres d'un opérateur



Université du Québec
à Trois-Rivières

Un opérateur possède des valeurs propres a_i et des états propres $|\phi_i\rangle$ tel que

$$A |\phi_i\rangle = a_i |\phi_i\rangle \quad (41)$$

Les états propres d'un opérateur sont orthonormés:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (42)$$

On peut exprimer un opérateur en termes de ses fonctions propres et de ses valeurs propres comme

$$A = \sum_i |\phi_i\rangle a_i \langle \phi_i| \quad (43)$$

Si toutes les valeurs propres d'un opérateur sont réelles, alors on dit que c'est un opérateur **hermitien**.

L'ensemble des états propres d'un opérateur forment une base complète.

Théorème: Si deux opérateurs A et B commutent ($AB = BA$), alors ils possèdent les mêmes états propres.

Preuve: Si $|\phi_i\rangle$ est un état propre de A avec valeur propre a_i , alors

$$AB |\phi_i\rangle = BA |\phi_i\rangle$$

$$AB |\phi_i\rangle = a_i B |\phi_i\rangle$$

$$A |\tilde{\phi}_i\rangle = a_i |\tilde{\phi}_i\rangle$$

Donc, l'état $|\tilde{\phi}_i\rangle = B |\phi_i\rangle$ est aussi un état propre de A avec valeur propre a_i .

Cet état est forcément proportionnel à $|\phi_i\rangle$. Si on nomme cette constante de proportionnalité b_i , alors on a

$$|\tilde{\phi}_i\rangle = B |\phi_i\rangle = b_i |\phi_i\rangle \tag{44}$$

Donc, $|\phi_i\rangle$ est aussi un état propre de B , avec valeur propre b_i .

États propres de l'opérateur de position



Université du Québec
à Trois-Rivières

On note $|\mathbf{r}\rangle$ un état propres de l'opérateur de position tel que

$$\mathbf{X} |\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \quad (45)$$

Lorsqu'on écrit $\psi(\mathbf{r})$, on parle en fait de la projection de $|\psi\rangle$ sur l'état $|\mathbf{r}\rangle$

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (46)$$

Les états $|\mathbf{r}\rangle$ sont orthonormés, tel que

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (47)$$

Ils décrivent une fonction d'onde infiniment étroite autour de la position \mathbf{r} .

On note $|p\rangle$ un état propres de l'opérateur d'impulsion tel que

$$P |p\rangle = p |p\rangle \quad (48)$$

Les états $|p\rangle$ sont orthonormés, tel que

$$\langle p|p'\rangle = \delta^3(p - p') \quad (49)$$

Ils décrivent une fonction d'onde avec une impulsion bien définie, ou encore, une particule libre. La projection de ces états dans l'espace est

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|p\rangle = e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \quad (50)$$

Les états propres de l'Hamiltonien sont

$$H |\phi_j\rangle = E_j |\phi_j\rangle \quad (51)$$

Si au temps $t = 0$, une fonction d'onde est une combinaison linéaire de ces états

$$|\psi(0)\rangle = \sum_j c_j |\phi_j\rangle \quad (52)$$

On peut calculer les coefficients avec

$$c_j = \langle \phi_j | \psi(0) \rangle \quad (53)$$

Au temps t , l'évolution temporelle de la fonction d'onde nous donne

$$|\psi(t)\rangle = \sum_j c_j e^{-iE_j t / \hbar} |\phi_j\rangle \quad (54)$$

Mesure d'un observable

Soit un observable A , qui possède des valeurs propres a_i et des fonctions propres $|\phi_i\rangle$, et soit une particule dont la fonction d'onde est $|\psi\rangle$.

Si l'on mesure A , les résultats possibles sont les valeurs propres a_i , chacune avec une probabilité $|\langle \phi_i | \psi \rangle|^2$.

Immédiatement après avoir mesurée la valeur a_i pour l'observable A , la fonction d'onde est projetée dans l'état $|\phi_i\rangle$

La valeur moyenne, ou valeur attendue, d'un observable A pour l'état $|\psi\rangle$, est

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \sum_i a_i |\langle \phi_i | \psi \rangle|^2 \quad (55)$$

La variance d'un observable $(\Delta A)^2$ est définie comme

$$(\Delta A)^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (56)$$

Et ΔA est appelé la déviation standard de A .

Bases complètes de fonctions orthonormales

L'identité I est un opérateur qui ne modifie pas la fonction d'onde

$$I |\psi\rangle = |\psi\rangle \quad (57)$$

Il existe plusieurs façons de construire l'identité...

En général, il existe une infinité d'états propres de l'hamiltonien (ou de tout autre opérateur):

$$H |\phi_j\rangle = E_j |\phi_j\rangle \quad (58)$$

Ces fonctions sont orthonormales:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (59)$$

Elles forment une base complète orthonormale avec l'identité

$$I = \sum_{j=1}^{\infty} |\phi_j\rangle \langle \phi_j| \quad (60)$$

Une fonction d'onde peut être décomposée dans la base des fonctions propres de l'hamiltonien

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} c_j |\phi_j\rangle \quad (61)$$

Les coefficients de la fonction d'onde $|\psi\rangle$ dans cette base sont

$$c_i = \langle \phi_i | \psi \rangle \quad (62)$$

On peut démontrer ceci à l'aide de l'opérateur d'identité

$$|\psi\rangle = I |\psi\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} |\phi_j\rangle \langle \phi_j | \psi \rangle = \sum_{j=1}^{\infty} |\phi_j\rangle c_j \quad (63)$$

Si l'on dispose d'un ensemble de N fonctions orthornormales $|u_i\rangle$ tel que

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \quad (64)$$

Ces N fonctions définissent un **espace vectoriel** à N dimensions, et dans cet espace vectoriel, on a l'identité

$$I = \sum_{i=1}^N |u_i\rangle \langle u_i| \quad (65)$$

Une fonction d'onde $|\psi\rangle$ fait partie de cet espace vectoriel si on peut l'exprimer comme une combinaison linéaire

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |u_i\rangle \quad (66)$$

Les coefficients de la fonction d'onde $|\psi\rangle$ dans la base de $|u_i\rangle$ sont

$$c_i = \langle u_i | \psi \rangle \quad (67)$$

Représentation matricielle des opérateurs

Représentation matricielle d'un opérateur

Il est toujours possible de représenter un opérateur comme une matrice à l'aide d'un ensemble de fonctions de bases $|u_i\rangle$ avec

$$A_{ij} = \langle u_i | A | u_j \rangle \quad (68)$$

Par exemple, dans un espace vectoriel à 3 dimensions avec les fonctions de base $|u_1\rangle$, $|u_2\rangle$, $|u_3\rangle$, on exprimerait un opérateur comme

$$A = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle u_1 | A | u_1 \rangle & \langle u_1 | A | u_2 \rangle & \langle u_1 | A | u_3 \rangle \\ \langle u_2 | A | u_1 \rangle & \langle u_2 | A | u_2 \rangle & \langle u_2 | A | u_3 \rangle \\ \langle u_3 | A | u_1 \rangle & \langle u_3 | A | u_2 \rangle & \langle u_3 | A | u_3 \rangle \end{bmatrix} \quad (69)$$

Un terme $\langle u_i | A | u_j \rangle$ est appelé un **élément de matrice**.

Valeurs propres et fonctions propres d'un opérateur



Université du Québec
à Trois-Rivières

La représentation matricielle des opérateurs permet de trouver leurs valeurs propres et fonctions propres. Par exemple, l'opérateur

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \quad (70)$$

possède les valeurs propres

$$a_1 = -1 \quad ; \quad a_2 = 1 \quad ; \quad a_3 = 2 \quad (71)$$

et les vecteurs propres

$$|\phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad |\phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad |\phi_3\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (72)$$

Remarque 1: si on a exprimé un opérateur dans la base des $|u_i\rangle$, alors un état comme

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{bmatrix} \quad (73)$$

signifie en fait

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |u_1\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}} |u_2\rangle \quad (74)$$

Remarque 2: un ket est représenté par un vecteur-colonne, et un bra est représenté par un vecteur-ligne, e.g.

$$\langle\psi| = \frac{1}{\sqrt{2}} [1, -i, 0] = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle u_1| - \frac{i}{\sqrt{2}} \langle u_2| \quad (75)$$