

Formalisme et Postulats. Cours Physique et Applications Quantiques, UE-D FISE IMT Atlantique

Gines Martinez¹ and Guillaume Batigne¹

¹Subatech (IMT Atlantique, Nantes Université, CNRS/IN2P3), Nantes, France

29 septembre 2023

Table des matières

1 Espace des fonctions d'onde \mathcal{F}	2
1.1 Exercices	3
2 Notation de Dirac	4
2.1 Exercices	6
3 Valeurs propres d'un opérateur linéaire	6
4 Postulats	7
4.1 1er Postulat	7
4.2 2ème Postulat	8
4.3 Démonstration du Principe d'Indétermination	9
4.4 3ème Postulat	10
4.5 4ème Postulat	10
4.6 5ème Postulat	10
4.7 6ème Postulat	10
4.8 Théorème d'Ehrenfest	12
4.9 Courant de probabilité	12
4.10 Exercices	14
5 TD. La particule quantique en repos	14

Résumé

Notes de cours "Formalisme et Postulats" de la formation ingénieur FISE IMT Atlantique. 4 séances de 1h15 : 2 séances de CM et 2 séances de TD. Dans les séances CM nous aborderons des notions sur le formalisme mathématique de l'espace de fonctions d'onde, la notation de Dirac, les opérateurs et leurs valeur propres, les postulats

de la mécanique quantique, le courant de probabilité, l'équation de Schrödinger et le théorème d'Ehrenfest. Dans le TD nous aborderons l'étude quantique de la particule au repos et du système à deux niveaux. Ce cours a été construit à partir des chapitres II, III et IV du livre *Mécanique Quantique I* de C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, édition Hermann.

1 Espace des fonctions d'onde \mathcal{F}

Un système quantique est défini par sa fonction d'onde. La fonction d'onde est un vecteur (dimension discrète) de fonctions (dimension discrète ou continue) complexes. Un exemple de fonction d'onde est la fonction $\psi(\vec{r}, t)$, connectée à la réalité par l'interprétation probabiliste (voir cours d'introduction). Une propriété importante de la fonction d'onde est qu'il s'agit d'une fonction de carré sommable :

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

car la probabilité de trouver la particule dans tout le espace est l'unité. De plus, le fait qu'elle doit représenter un système physique impose d'autres propriétés : fonction définie dans tout l'espace, fonction continue, fonction dérivable, etc. L'espace des fonctions d'onde, l'espace \mathcal{F} , est un sous-espace des fonctions de carré sommable L^2 . \mathcal{F} est un espace vectoriel :

Soient $\psi_1(\vec{r}), \psi_2(\vec{r}) \in \mathcal{F}$ et $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$, alors $\psi(\vec{r}) = \lambda_1\psi_1(\vec{r}) + \lambda_2\psi_2(\vec{r}) \in \mathcal{F}$.

Le produit scalaire est défini via l'intégrale suivante du produit des fonctions d'ondes :

$$(\phi, \psi) = \int d^3r \phi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \in \mathbb{C} \quad (2)$$

Le produit scalaire est linéaire par rapport à la deuxième fonction d'onde et anti-linéaire par rapport à la première. De plus, $(\phi, \psi) = (\psi, \phi)^*$.

En outre $(\psi, \psi) \in \mathbb{R}$ est positif, ce qui permet de définir la norme de $\psi(\vec{r})$, $|\psi|$, comme $|\psi| \equiv \sqrt{(\psi, \psi)}$. Si $|\psi| = 0$, alors $\psi = 0$.

L'inégalité de Schwarz est également vérifiée : $|(\phi, \psi)| \leq |\phi||\psi|$ (*démonstration comme devoir à la maison*).

Un opérateur linéaire \hat{A} dans l'espace \mathcal{F} est défini par les propriétés suivantes :

1. la fonction $\hat{A}\psi$ appartient à \mathcal{F}
2. $\hat{A}[\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2] = \lambda_1\hat{A}\psi_1 + \lambda_2\hat{A}\psi_2$
3. Le produit des opérateurs $(\hat{A}\hat{B})\psi = \hat{A}[\hat{B}\psi]$. En général $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$. Pour caractériser la commutativité des opérateurs, nous définissons l'opérateur commutateur : $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$

Nous pouvons définir un ensemble dénombrable de fonctions de \mathcal{F} : $u_i(\vec{r}) \in \mathcal{F}$ avec i ($i = 1, 2, \dots, n, \dots$) un indice discret. L'ensemble $\{u_i(\vec{r})\}$ est orthonormé si :

$$(u_i, u_j) = \int d^3r u_i^*(\vec{r}) u_j(\vec{r}) = \delta_{ij} \quad (3)$$

où δ_{ij} est le delta de Kronecker qui vaut 1 pour $i = j$ et 0 pour $i \neq j$.

De surcroit, l'ensemble constitue une base si toute fonction de \mathcal{F} peut se développer de façon unique comme :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i c_i u_i(\vec{r}), \quad \text{avec } c_i \in \mathbb{C} \quad (4)$$

Il est possible de décomposer toute fonction d'onde $\psi(\vec{r}) \in \mathcal{F}$ dans une base continue $\{w_\alpha(\vec{r})\}$ avec $\alpha \in \mathbb{R}$

$$\psi(\vec{r}) = \int d\alpha c(\alpha) w_\alpha(\vec{r}) \quad (5)$$

et qui respecte les relations d'orthonormalisation :

$$(w_\alpha, w_{\alpha'}) = \delta(\alpha - \alpha') \quad (6)$$

Nous constatons que $w_\alpha(\vec{r})$ n'appartient pas à \mathcal{F} car $|w_\alpha| = (w_\alpha, w_\alpha) \rightarrow \infty$.

Pour que l'ensemble continue $\{w_\alpha(\vec{r})\}$ soit une base, les fonctions $w_\alpha(\vec{r})$ doivent vérifier la relation de fermeture :

$$\int d\alpha w_\alpha^*(\vec{r}) w_\alpha(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (7)$$

Un exemple particulièrement intéressant pour la mécanique quantique est la décomposition en ondes planes en 1D pour lesquelles ($\alpha \equiv p$) :

$$w_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \quad (8)$$

et, en définissant les coefficients $\bar{\psi}(p) \equiv \sqrt{2\pi\hbar} c(p)$, nous pouvons exprimer la fonction d'onde comme :

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \bar{\psi}(p) e^{ipx/\hbar} \quad (9)$$

En fait, $\bar{\psi}(p)$ est la transformée de Fourier de $\psi(x)$ (voir les notes sur la transformée de Fourier).

1.1 Exercices

1. Démontrer que \mathcal{F} est un espace vectoriel.
2. Démontrer les propriétés du produit scalaire dans \mathcal{F} .
3. Démontrer que l'opérateur parité $\hat{P}\psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r})$ est un opérateur linéaire.
4. Démontrer que l'opérateur $\hat{X}\psi = x\psi(\vec{r})$ est un opérateur linéaire.
5. Démontrer que l'opérateur dérivée partielle $\hat{D}_i\psi(\vec{r}) = \frac{\partial\psi}{\partial x_i}$ est un opérateur linéaire.
6. Calculer le commutateur entre l'opérateur \hat{X} et l'opérateur $\hat{D}_x : [\hat{X}, \hat{D}_x]$.
7. Vérifier que pour une base orthonormée $\{u_i(\vec{r})\}$ avec $\psi(\vec{r}) = \sum_i c_i u_i(\vec{r})$ alors $c_i = (u_i, \psi)$

8. Vérifier que $|\psi(\vec{r})|^2 = (\psi, \psi) = \sum_i |c_i|^2$
9. Vérifier que pour $\phi(\vec{r}) = \sum_i b_i u_i(\vec{r})$, alors $(\phi, \psi) = \sum_i b_i^* c_i$
10. Démontrer la relation de fermeture : pour une base orthonormée, $\sum_i u_i^*(\vec{r}) u_i(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$. Inversement un ensemble orthonormé vérifiant la relation de fermeture est nécessairement une base.
11. Vérifier que les relations d'orthonormalisation et de fermeture sont respectées pour les ondes planes à une dimension.
12. Exprimer l'opérateur \hat{X} et \hat{D}_x dans l'espace de p .

2 Notation de Dirac

Une fonction d'onde peut être exprimée de façon différente en fonction de la base utilisée : expression analytique $\psi(\vec{r})$, composantes sur une base discrète c_i , composantes d'une base continue $c(\alpha)$, transformée de Fourier $\bar{\psi}(p)$ pour le cas particulier des ondes planes, etc.

Pour cette raison, nous allons considérer un espace vectoriel abstrait \mathcal{E} dans lequel le vecteur d'état d'une particule est représenté, selon la notation de Dirac, par le vecteur-*ket* $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ et qui va représenter l'état exprimé comme $\psi(\vec{r}) \in \mathcal{F}$. L'ensemble \mathcal{E} , espace des kets, et l'ensemble \mathcal{F} , espace des fonctions d'onde, sont isomorphes, mais la notation en format ket est plus générale car elle ne dépend pas de la base orthonormée choisie.

Dans l'espace \mathcal{E} , le produit scalaire est défini comme nous l'avons vu avant :

$$(|\phi\rangle, |\psi\rangle) = (\phi, \psi) = \int d^3\vec{r} \phi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \quad (10)$$

Mais il est plus pratique de l'écrire en utilisant la notion de la fonctionnelle linéaire qu'est le *bra* $\langle\phi|$ (voir ci-après) comme :

$$(|\phi\rangle, |\psi\rangle) = \langle\phi|\psi\rangle \quad (11)$$

En général, une fonctionnelle linéaire χ va associer un ket $|\psi\rangle$ à un nombre complexe $\chi(|\psi\rangle) \in \mathbb{C}$ respectant la propriété de linéarité :

$$\chi(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \lambda_1\chi(|\psi_1\rangle) + \lambda_2\chi(|\psi_2\rangle) \quad (12)$$

Nous pouvons démontrer que l'ensemble des fonctionnelles linéaires est un espace vectoriel que l'on appelle espace dual de \mathcal{E} , noté \mathcal{E}^* . A tout ket correspond un bra (l'inverse n'est pas forcément vrai).

Pour un état vecteur ket $|\phi\rangle \in \mathcal{E}$, nous pouvons facilement définir une fonctionnelle linéaire notée comme étant le bra $\langle\phi| \in \mathcal{E}^*$ de façon à ce que :

$$\langle\phi|(|\psi\rangle) = (|\phi\rangle, |\psi\rangle) \equiv \langle\phi|\psi\rangle \quad (13)$$

Il est intéressant de constater la propriété d'anti-linéarité car la fonctionnelle linéaire associée au ket $\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle$ est le bra $\lambda_1^*\langle\psi_1| + \lambda_2^*\langle\psi_2|$. En particulier, si $|\lambda\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$, alors le bra $\langle\lambda\psi| = \lambda^*\langle\psi|$.

Les opérateurs linéaires sont définis dans l'espace \mathcal{E} de la même façon : $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$ avec la propriété de linéarité :

$$\hat{A}(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \lambda_1\hat{A}|\psi_1\rangle + \lambda_2\hat{A}|\psi_2\rangle \quad (14)$$

Notez que $\hat{A} = |\psi\rangle\langle\psi|$ est un opérateur qui projette un ket $|\phi\rangle$ sur la composante $|\psi\rangle$.

Il est possible de définir un opérateur linéaire dans l'espace dual \mathcal{E}^* avec la notation suivante : $\langle\phi'| = \langle\phi|\hat{A}$. Le nombre complexe associé à la fonctionnelle linéaire $\langle\phi'|$ est le suivant :

$$\langle\phi'|(|\psi\rangle) = \langle\phi'|\psi\rangle = (\langle\phi|\hat{A})|\psi\rangle = \langle\phi|(\hat{A}|\psi\rangle) = \langle\phi|\hat{A}|\psi\rangle \quad (15)$$

Cette définition de l'opérateur dans l'espace dual est, par construction, linéaire. Pour $\langle\chi| = \lambda_1\langle\phi_1| + \lambda_2\langle\phi_2|$, nous pouvons vérifier la linéarité de $\langle\chi|\hat{A}$:

$$(\langle\chi|\hat{A})(|\psi\rangle) = (\langle\chi|\hat{A})|\psi\rangle = \langle\chi|(\hat{A}|\psi\rangle) = \lambda_1\langle\phi_1|(\hat{A}|\psi\rangle) + \lambda_2\langle\phi_2|(\hat{A}|\psi\rangle) \quad (16)$$

ainsi :

$$\langle\chi|\hat{A} = \lambda_1\langle\phi_1|\hat{A} + \lambda_2\langle\phi_2|\hat{A} \quad (17)$$

Pour un opérateur \hat{A} , son opérateur adjoint \hat{A}^\dagger est défini de façon à ce que le bra associé au ket $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$ est le bra $\langle\psi'| = \langle\psi|\hat{A}^\dagger$.

A partir de la propriété du produit scalaire $\langle\psi'|\phi\rangle = \langle\phi|\psi'\rangle^*$, nous obtenons que :

$$\langle\psi|\hat{A}^\dagger|\phi\rangle = \langle\phi|\hat{A}|\psi\rangle^* \quad (18)$$

En général, les règles suivantes permettent d'obtenir le conjugué hermitien d'une expression :

- Remplacer les constantes par leurs complexes conjugués
- Remplacer les kets par les bras associés
- Remplacer les bras par les kets associés
- Remplacer les opérateurs par leurs opérateurs adjoints
- Inverser l'ordre des facteurs (pour les constantes, cette règle n'a pas d'importance)

Un opérateur est hermitien s'il est son propre adjoint : $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$.

Un ensemble discret orthonormal de kets $\{|u_i\rangle\}$ vérifie :

$$\langle u_i|u_j\rangle = \delta_{ij} \quad (19)$$

et pour un ensemble continu orthonormal de kets $\{|w_\alpha\rangle\}$:

$$\langle w_\alpha|w_{\alpha'}\rangle = \delta(\alpha - \alpha') \quad (20)$$

Pour que ces ensembles soient une base, ils doivent vérifier la relation de fermeture :

$$\hat{I} = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i| \quad (21)$$

ou

$$\hat{I} = \int d\alpha |w_\alpha\rangle\langle w_\alpha| \quad (22)$$

Les bases orthonormales discrètes vont permettre d'exprimer les kets sous forme de vecteurs colonne, les bras sous forme de vecteurs ligne et les opérateurs sous forme de matrices : $A_{ij} = \langle u_i | \hat{A} | u_j \rangle$. L'opérateur adjoint d'un opérateur hermitien s'écrit comme :

$$(\hat{A}^\dagger)_{ij} = (\hat{A})_{ji}^* \quad (23)$$

2.1 Exercices

1. Démontrer qu'au ket $\lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle$ correspond le bra $\lambda_1^* \langle \psi_1 | + \lambda_2^* \langle \psi_2 |$
2. Démontrer que $\langle \psi | \hat{A}^\dagger | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle^*$
3. Démontrer que $(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}$, $(\lambda \hat{A})^\dagger = \lambda^* \hat{A}^\dagger$, $(\hat{A} + \hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger$ et $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger$.
4. Démontrer que $(|\phi\rangle\langle\psi|)^\dagger = |\psi\rangle\langle\phi|$
5. Démontrer que le produit de deux opérateurs hermitiens $\hat{A}\hat{B}$ est hermitien seulement s'ils commutent ($[\hat{A}, \hat{B}] = 0$)
6. Démontrer que, pour deux opérateurs hermitiens \hat{A} et \hat{B} , l'opérateur $\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ est également hermitien

3 Valeurs propres d'un opérateur linéaire

Le ket $|\psi\rangle$ est un vecteur propre (ou ket propre) de l'opérateur \hat{A} si $\hat{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$ avec $\lambda \in \mathbb{C}$ une valeur propre de l'opérateur \hat{A} . L'ensemble des valeurs propres d'un opérateur \hat{A} , $\{\lambda_i\}$, s'appelle le *spectre de \hat{A}* .

Pour une valeur propre, l'ensemble des kets propres associés représente un sous-espace vectoriel. Si la dimension du sous-espace est l'unité, la valeur propre est dite non-dégénérée ou simple, autrement λ est une valeur propre dégénérée d'ordre g , avec $g > 1$.

L'équation caractéristique pour trouver les valeurs propres d'un opérateur linéaire selon son expression matricielle est :

$$\text{Det}[\hat{A} - \lambda \hat{I}] = 0 \quad (24)$$

Une fois les valeurs propres trouvées, les vecteurs propres $|\psi^{k,l}\rangle = \sum_i c_i^{k,l} |u_i\rangle$, sont trouvés avec le systèmes d'équations :

$$\sum_i (A_{ij} - \lambda_k \delta_{ij}) c_i^{k,l} = 0 \quad (25)$$

où $l = (1, \dots, g)$ représente l'indice de dégénérescence du sous-espace vectoriel associé à la valeur propre λ_k .

Les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont réelles. Deux vecteurs propres de deux valeurs propres différentes sont orthogonaux.

Si deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} commutent et que $|\psi\rangle$ est vecteur propre de \hat{A} , alors $\hat{B}|\psi\rangle$ est aussi un vecteur propre de \hat{A} .

Si deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} commutent, tout sous-espace propre de \hat{A} est globalement invariant sous l'action de \hat{B} .

Si deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} commutent, il est possible de trouver une base orthonormée constituée de vecteurs propres de \hat{A} et de \hat{B} .

Considérons un opérateur \hat{A} avec des valeurs propres simples, alors les vecteurs propres de \hat{A} constituent une base unique orthonormée. L'opérateur \hat{A} constitue à lui seul un ensemble complet d'observables qui commutent (E.C.O.C).

En général, un ensemble d'opérateurs $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$ est un E.C.O.C si :

- Toutes les observables commutent deux à deux.
- La donnée des valeurs propres de tous les opérateurs $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$ suffit à déterminer une base orthonormée unique.

4 Postulats

4.1 1er Postulat

À un instant t_0 donné, un système physique est décrit par un ket $|\psi(t_0)\rangle$ appartenant à l'espace des états \mathcal{E} .

Dans la base orthonormée continue en une dimension $\{|x\rangle\}$, le ket $|\psi(t_0)\rangle$ s'exprime comme :

$$|\psi(t_0)\rangle = \int dx' \psi(x', t_0) |x'\rangle \quad (26)$$

ainsi

$$\psi(x, t_0) = \langle x|\psi(t_0)\rangle \quad (27)$$

en considérant la relation d'orthonormalisation :

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x') \quad (28)$$

et la relation de fermeture :

$$\hat{I} = \int dx |x\rangle\langle x| \quad (29)$$

Dans la base orthonormée continue à une dimension $\{|p\rangle\}$, avec les relations d'orthonormalisation et de fermeture similaires et une définition de $|p\rangle$ dans la base $\{|x\rangle\}$ du type onde plane :

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px} \quad (30)$$

nous obtenons que :

$$\psi(x, t_0) = \langle x|\psi(t_0)\rangle = \langle x|\hat{I}|\psi(t_0)\rangle = \langle x| \int dp |p\rangle\langle p|\psi(t_0)\rangle \quad (31)$$

comme $\bar{\psi}(p, t_0) = \langle p|\psi(t_0)\rangle$:

$$\psi(x, t_0) = \int dp \langle x|p\rangle \bar{\psi}(p, t_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp \bar{\psi}(p, t_0) e^{\frac{i}{\hbar}px} \quad (32)$$

Et dans le sens inverse

$$\bar{\psi}(p, t_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx \psi(x, t_0) e^{-\frac{i}{\hbar}px} \quad (33)$$

Pour un espace à trois dimensions, les bases orthonormées de position $\{|\vec{r}\rangle\}$ et d'impulsion $\{|\vec{p}\rangle\}$ vérifient :

$$\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \quad (34)$$

avec des relations d'orthonormalisation et de fermeture analogues :

$$\langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (35)$$

$$\hat{\mathcal{I}} = \int d^3\vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \quad (36)$$

$$\langle \vec{p} | \vec{p}' \rangle = \delta(\vec{p} - \vec{p}') \quad (37)$$

$$\hat{\mathcal{I}} = \int d^3\vec{p} |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| \quad (38)$$

4.2 2ème Postulat

Toute grandeur physique mesurable \mathcal{A} est décrite par un opérateur \hat{A} agissant dans \mathcal{E} ; cet opérateur est une observable.

L'opérateur position \hat{X} est défini de telle sorte que :

$$\langle x | \hat{X} | \psi(t_0) \rangle = x \langle x | \psi(t_0) \rangle = x \psi(x, t_0) \quad (39)$$

Dans l'espace des impulsions

$$\langle p | \hat{X} | \psi(t_0) \rangle = \langle p | \left[\int dx |x\rangle \langle x| \right] \hat{X} | \psi(t_0) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx x \psi(x, t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} px} \quad (40)$$

Compte tenu que :

$$\int dx x \psi(x, t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} px} = (i\hbar) \int dx \psi(x, t_0) \frac{d e^{-\frac{i}{\hbar} px}}{dp} \quad (41)$$

Comme $\psi(x, t_0)$ ne dépend pas explicitement de p , nous avons :

$$\langle p | \hat{X} | \psi(t_0) \rangle = i\hbar \frac{d}{dp} \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx \psi(x, t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} px} \right] = i\hbar \frac{d\bar{\psi}(p, t_0)}{dp} \quad (42)$$

L'opérateur impulsion \hat{P} est défini comme :

$$\langle x | \hat{P} | \psi(t_0) \rangle = -i\hbar \frac{d \langle x | \psi(t_0) \rangle}{dx} = -i\hbar \frac{d\psi(x, t_0)}{dx} \quad (43)$$

Les observables, en particulier \hat{X} et \hat{P} , sont des opérateurs hermitiens car leurs valeurs propres sont réelles et leurs vecteurs propres définissent une base orthonormée.

Par analogie, l'observable énergie cinétique est un opérateur défini comme :

$$\hat{K} = \frac{\hat{P}^2}{2m} \quad (44)$$

$$\langle x | \frac{\hat{P}^2}{2m} | \psi(t_0) \rangle = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x, t_0)}{dx^2} \quad (45)$$

et

$$\langle p | \frac{\hat{P}^2}{2m} | \psi(t_0) \rangle = \frac{p^2}{2m} \bar{\psi}(p, t_0) \quad (46)$$

Pour une observable \hat{A} , la valeur moyenne de la mesure pour des systèmes dans un état ket $|\psi\rangle$ est calculée comme :

$$\langle a \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int dx \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) \quad (47)$$

Dans la base orthonormée définie par les vecteurs kets propres à \hat{A} ($\{|u_i\rangle\}$ avec $\hat{A}|u_i\rangle = a_i|u_i\rangle$), la représentation du ket est :

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle \quad (48)$$

et ainsi :

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \left(\sum_j c_j^* \langle u_j | \right) \left(\sum_i a_i c_i |u_i\rangle \right) = \sum_j \sum_i c_j^* c_i a_i \langle u_j | u_i \rangle = \sum_i |c_i|^2 a_i = \langle a \rangle \quad (49)$$

4.3 Démonstration du Principe d'Indétermination

Supposons un état vecteur ket $|\psi\rangle$. Par simplicité, nous allons considérer en moyenne le système dans la position 0 avec une impulsion nulle : $\langle x \rangle = 0$ et $\langle p \rangle = 0$.

Soit l'état $|\phi\rangle = (\hat{P}_X + i\lambda\hat{X})|\psi\rangle$ avec $\lambda \in \mathbb{R}$:

$$\langle \phi | \phi \rangle \geq 0$$

$$\langle \phi | \phi \rangle = \langle \psi | (\hat{P}_X^\dagger - i\lambda\hat{X}^\dagger) (\hat{P}_X + i\lambda\hat{X}) | \psi \rangle \geq 0$$

comme les opérateurs \hat{P}_X et \hat{X} sont hermitiens :

$$\langle \psi | (\hat{P}_X - i\lambda\hat{X}) (\hat{P}_X + i\lambda\hat{X}) | \psi \rangle \geq 0$$

$$\langle \psi | (\hat{P}_X^2 - i\lambda\hat{X}\hat{P}_X + i\lambda\hat{P}_X\hat{X} + \lambda^2\hat{X}^2) | \psi \rangle \geq 0$$

comme $[\hat{P}_X, \hat{X}] = -i\hbar$

$$\langle \psi | (\hat{P}_X^2 + \lambda\hbar + \lambda^2\hat{X}^2) | \psi \rangle \geq 0$$

$$\langle \psi | \hat{P}_X^2 | \psi \rangle + \lambda\hbar + \lambda^2 \langle \psi | \hat{X}^2 | \psi \rangle \geq 0$$

$$\sigma_{p_x}^2 + \lambda^2 \sigma_x^2 + \lambda\hbar \geq 0$$

où σ_{p_x} et σ_x sont les écarts-types, respectivement, en impulsion et position. Comme tous les coefficients du polynôme en λ sont positifs, il existe une valeur de λ qui minimise ce

polynôme et qui vaut : $\lambda_{min} = -\hbar/(2\sigma_x^2)$. Dans ce cas le plus contraignant, les écarts-types doivent satisfaire la relation suivante :

$$\sigma_{p_x}^2 + \hbar^2/(4\sigma_x^2) - \hbar^2/(2\sigma_x) \geq 0 \quad (50)$$

$$\sigma_{p_x} \times \sigma_x \geq \hbar/2 \quad (51)$$

Noter que pour les observables qui commutent, il n'y a pas de principe d'indétermination comme par exemple $[\hat{X}_i, \hat{P}_j] = 0$ si $i \neq j$.

4.4 3ème Postulat

La mesure d'une grandeur physique \mathcal{A} ne peut donner comme résultat qu'une des valeurs propres de l'observable \hat{A} correspondante.

4.5 4ème Postulat

Lors d'une mesure de la grandeur physique \mathcal{A} sur un système dans un état ket $|\psi\rangle$ normé, la probabilité d'obtenir a_i comme résultat sera (cas d'un spectre discret non-dégénéré) : $\mathcal{P}(a_i) = |\langle u_i | \psi \rangle|^2$.

La généralisation pour un degré de dégénérescence g est la suivante :

$$\mathcal{P}(a_i) = \sum_{j=1}^g |\langle u_i^j | \psi \rangle|^2 = |c_i|^2 \quad (52)$$

Pour un spectre continu, nous parlerons de densité de probabilité :

$$d\mathcal{P}(\alpha) = d\alpha |\langle w_\alpha | \psi \rangle|^2 \quad (53)$$

4.6 5ème Postulat

Si la mesure de la grandeur physique \mathcal{A} sur le système dans l'état $|\psi\rangle$ donne un résultat a_i , l'état du système après la mesure est la projection normée de $|\psi\rangle$ sur le sous-espace propre associé à la valeur propre a_i :

$$\frac{\hat{P}_i |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | \hat{P}_i | \psi \rangle}} \quad (54)$$

avec :

$$\hat{P}_i = \sum_{j=1}^{g_i} |u_i^j\rangle \langle u_i^j| \quad (55)$$

4.7 6ème Postulat

L'évolution dans le temps du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ est régie par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (56)$$

où $\hat{H}(t)$ est l'observable associée à l'énergie totale du système.

\hat{H} est appelé l'opérateur hamiltonien du système car il est obtenu à partir de la fonction de Hamilton de la mécanique classique analytique.

Dans le cas particulier d'un hamiltonien indépendant du temps, l'évolution temporelle des états propres de l'opérateur \hat{H} ($\hat{H}|\psi_E\rangle = E|\psi_E\rangle$) satisfait nécessairement l'équation de Schrödinger qui prend une forme simple :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_E(t)\rangle = \hat{H} |\psi_E(t)\rangle = E |\psi_E(t)\rangle \quad (57)$$

dont la solution est :

$$|\psi_E(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E(t-t_0)} |\psi_E(t_0)\rangle \quad (58)$$

La densité de probabilité associée vaut :

$$|\psi_E(x, t)|^2 = |\langle x | \psi_E(t) \rangle|^2 = |e^{-\frac{i}{\hbar}E(t-t_0)} \langle x | \psi_E(t_0) \rangle|^2 = |\psi_E(x, t_0)|^2 = \text{constante} \quad (59)$$

En général, pour un état du système $|\psi(t)\rangle$, nous pouvons l'exprimer en fonction de la base orthonormée des états propres de l'opérateur \hat{H} ($\{|\psi_E\rangle\}$), que nous allons supposer continue :

$$|\psi(t_0)\rangle = \int dE \langle \psi_E(t_0) | \psi(t_0) \rangle |\psi_E(t_0)\rangle = \int dE \bar{\psi}(E, t_0) |\psi_E(t_0)\rangle \quad (60)$$

ou discrète :

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_E \langle u_E(t_0) | \psi(t_0) \rangle |u_E(t_0)\rangle = \sum_E c_E |u_E(t_0)\rangle \quad (61)$$

La linéarité de l'équation de Schrödinger nous permet de trouver l'évolution temporelle de l'état $|\psi(t)\rangle$ à partir de l'évolution temporelle des états de la base orthonormée :

$$|\psi(t)\rangle = \int dE e^{-\frac{i}{\hbar}E(t-t_0)} \bar{\psi}(E, t_0) |\psi_E\rangle \quad (62)$$

et pour une base discrète :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_E c_E e^{-\frac{i}{\hbar}E(t-t_0)} |\psi_E\rangle \quad (63)$$

Dans un système ne dépendant pas explicitement du temps, l'énergie totale, calculée comme $E = \langle \psi(t) | \hat{H} | \psi(t) \rangle$, est conservée :

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d\langle \psi(t) |}{dt} \hat{H} | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \hat{H} \frac{d| \psi(t) \rangle}{dt} = \quad (64)$$

$$\frac{d\langle \psi(t) |}{dt} (i\hbar) \frac{d| \psi(t) \rangle}{dt} - (i\hbar) \frac{d\langle \psi(t) |}{dt} \frac{d| \psi(t) \rangle}{dt} = 0 \quad (65)$$

En général, pour une observable \hat{A} :

$$\frac{d\langle \hat{A} \rangle(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle \quad (66)$$

Par conséquent, toute grandeur physique dont l'opérateur associé commute avec l'opérateur hamiltonien, est conservée.

4.8 Théorème d'Ehrenfest

Supposons un opérateur hamiltonien de la forme :

$$\hat{H} = \hat{P}^2/2m + \hat{V}(\hat{X}) \quad (67)$$

Pour les opérateurs position \hat{X} et impulsion \hat{P} , nous obtenons d'une part que :

$$\frac{d\langle\hat{X}\rangle(t)}{dt} = \frac{i}{2m\hbar}\langle[\hat{P}^2, \hat{X}]\rangle = \frac{i}{2m\hbar}\langle\hat{P}^2\hat{X} - \hat{X}\hat{P}^2\rangle \quad (68)$$

$$= \frac{i}{2m\hbar}\langle-2i\hbar\hat{P} - \hat{P}\hat{X}\hat{P} + \hat{P}\hat{X}\hat{P}\rangle = \frac{\langle\hat{P}\rangle}{m} \quad (69)$$

$$(70)$$

où nous avons utilisé la relation de commutation entre \hat{P} et \hat{X} , et d'autre part que :

$$\frac{d\langle\hat{P}\rangle(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H}, \hat{P}]\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{V}(\hat{X}), \hat{P}]\rangle \quad (71)$$

En utilisant la propriété suivante :

$$[\hat{P}, \hat{V}(\hat{X})] = -i\hbar\frac{d\hat{V}(\hat{X})}{d\hat{X}} \quad (72)$$

nous obtenons finalement que :

$$\frac{d\langle\hat{P}\rangle(t)}{dt} = -\left\langle\frac{d\hat{V}(\hat{X})}{d\hat{X}}\right\rangle \quad (73)$$

Ces équations des valeurs moyennes de la position et de l'impulsion rappellent les équations de Hamilton-Jacobi pour une particule de la mécanique classique de Newton. En particulier, sous certaines conditions, notamment quand les dimensions du paquet d'ondes sont très petites comparées aux échelles naturelles du système, nous pouvons écrire que :

$$\frac{d\langle\hat{P}\rangle(t)}{dt} = -\left\langle\frac{d\hat{V}(\hat{X})}{d\hat{X}}\right\rangle \approx -\frac{dV(x)}{dx} \Big|_{x=\langle\hat{X}\rangle} \quad (74)$$

Quand les longueurs d'onde de de Broglie sont très petites par rapport aux échelles de variation du potentiel, il est possible de former des paquets d'onde suffisamment focalisés pour que les valeurs moyennes vérifient les équation de Hamilton-Jacobi.

Toutefois, il ne faudra pas oublier que la valeur moyenne d'une fonction n'est en général pas égale à sa valeur dans la position moyenne du paquet d'ondes.

4.9 Courant de probabilité

La densité de probabilité $\mathcal{P}(\vec{r})$ doit respecter la conservation locale de probabilité $\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\langle\vec{r}|\psi(t)\rangle|^2 = \langle\psi(t)|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|\psi(t)\rangle$, comme dans le cas de la conservation locale de la charge électrique :

$$\frac{\partial\rho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot\vec{j}(\vec{r}, t) = 0 \quad (75)$$

En développant et en utilisant l'équation de Schrödinger, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} &= \frac{\partial \langle \psi(t) | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi(t) \rangle}{\partial t} = \\
&= \frac{\partial \psi^*(\vec{r}, t)}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) + \psi^*(\vec{r}, t) \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \\
&= \frac{-i}{\hbar} \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \psi(\vec{r}, t) \Delta \psi^*(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) \right) + \\
&= \frac{i}{\hbar} \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \psi^*(\vec{r}, t) \Delta \psi(\vec{r}, t) + \psi^*(\vec{r}, t) V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) \right) = \\
&= \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi(\vec{r}, t) \Delta \psi^*(\vec{r}, t) - \psi^*(\vec{r}, t) \Delta \psi(\vec{r}, t) \right) = \\
&= \frac{i\hbar}{2m} \vec{\nabla} \left(\psi(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}, t) - \psi^*(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) \right)
\end{aligned}$$

Par identification, le courant de probabilité est défini comme :

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^*(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}, t) \right) \quad (76)$$

Unités naturelles. La valeur de la constante de Planck est $h = 6,62607015 \cdot 10^{-34}$ J.s. Aucune erreur sur sa valeur lui est associée car elle définit l'unité du kilogramme dans le système international d'unités (SI) depuis mai 2019. La constante de Planck réduite est définie comme $\hbar = h/(2\pi) = 1,0545718176$ J.s. L'unité de la constante de Planck est une unité d'énergie fois de temps, ce qui est homogène à ce qu'en physique nous appelons l'action.

L'électron volt (eV) est une unité d'énergie utilisée dans le monde atomique et subatomique. Elle équivaut à l'énergie d'un électron (charge $e = 1,602176634 \cdot 10^{-19}$ C sans erreur également car elle définit l'unité du Coulomb dans le SI) acquise sous l'effet d'une différence de tension d'un volt : $1 \text{ eV} = 1,602176634 \cdot 10^{-19}$ J. La constante h peut être donnée comme $h = 6,62607015 \cdot 10^{-34}/1,602176634 \cdot 10^{-19}$ eV.s = $4,1356676969 \cdot 10^{-21}$ MeV.s, et $\hbar = 6,5821195695 \cdot 10^{-22}$ MeV.s.

La vitesse de la lumière est également une constante sans erreur dans le SI (elle définit le mètre du SI) : $c = 2,99792458 \cdot 10^8$ m/s. Dans le monde subatomique il est habituel d'exprimer les masses des particules en unité d'énergie, notamment les eV, en utilisant la formule relativiste $E = mc^2$ pour l'équivalence entre masse et énergie d'une particule au repos. De cette façon, la masse de l'électron qui vaut $m_e = 9,109383 \cdot 10^{-31}$ kg dans le SI, devient : $m_e = 510999 \text{ eV}/c^2 \simeq 511 \text{ keV}/c^2 = 0,511 \text{ MeV}/c^2$. Et la masse du proton $m_p = 1,672621 \cdot 10^{-27}$ kg, devient $938,2 \text{ MeV}/c^2$. Souvent, le terme c^2 est omis. il faut alors se placer dans un système où $c = 1$ (unité naturelle) ; l'eV peut alors être considéré comme une unité de masse.

De la même façon, l'impulsion peut être exprimée en unité d'énergie en utilisant la formule relativiste $E^2 = mc^2 + p^2c^2$, c'est-à-dire en multipliant l'impulsion par la vitesse de la lumière pc . Ainsi, l'impulsion peut être exprimée en unités de eV/c. De même, le terme c est parfois oublié.

La constante $\hbar c$ est homogène à une énergie fois une longueur et permet de relier le nombre d'onde de De Broglie, à l'impulsion d'une particule, exprimée en unité d'énergie :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{p}{\hbar} = \frac{pc}{\hbar c} \quad (77)$$

La constante $\hbar c = 1973,270 \text{ eV} \cdot \text{Å} = 197,327 \text{ MeV} \cdot \text{fm}$. De façon approximative : $\hbar c \approx 2000 \text{ eV} \cdot \text{Å} = 200 \text{ MeV} \cdot \text{fm}$.

Pour conclure, dans le cas d'un potentiel du type $V(r) = A/r$, A est, elle aussi, homogène à une énergie fois une longueur. Dans le cas du potentiel de Coulomb entre deux charges égales à la charge d'une particule fondamentale :

$$V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (78)$$

ainsi

$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (79)$$

La constante $\alpha = A/(\hbar c)$ est donc sans unité et vaut :

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = 1/137,036 \quad (80)$$

Il s'agit de la constante de structure fine.

4.10 Exercices

1. Démontrer que $[\hat{P}, \hat{X}] = -i\hbar$
2. Démontrer que $\langle p | \hat{P} | \psi(t_0) \rangle = p \langle p | \psi(t_0) \rangle = p \bar{\psi}(p)$
3. Démontrer que $[\hat{P}, \hat{V}(\hat{X})] = -i\hbar \frac{d\hat{V}(\hat{X})}{d\hat{X}}$
4. Calculer les valeurs moyennes de la position et de l'impulsion
5. Calculer le valeur moyenne de l'énergie cinétique

5 TD. La particule quantique en repos

- Construire la fonction d'onde la plus simple possible pour laquelle la densité de probabilité dans l'espace de positions (1D) est gaussienne de largeur σ_x .
- Calculer la fonction d'onde dans l'espace des impulsions
- Calculer les valeurs moyennes de la position et de l'impulsion
- Calculer la valeur moyenne de l'énergie cinétique
- Calculer l'évolution temporelle de la fonction d'onde
- Applications numériques au confinement d'une particule dans une zone de l'espace