Cours Mécanique Quantique

Emmanuel FROMAGER

Les outils mathématiques de la mécanique quantique : espace des états et notations de Dirac

I _ Reformulation de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi(\vec{r}) + V(\vec{r})\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}) \qquad \text{Eq.(1)}$$

Notations:

- $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ ⟵ opérateur différentiel agissant sur une fonction $f(\vec{r})$ des trois variables d'espace

$$(\hat{T}f)(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right]$$

- $\hat{V} = V(\vec{r})\times$ ⟵ opérateur qui multiplie la fonction $f(\vec{r})$ à laquelle il est appliqué par $V(\vec{r})$

soit $(\hat{V}f)(\vec{r}) = V(\vec{r})f(\vec{r})$

- $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ → Eq.(1) s'écrit donc

$$(\hat{H}\varphi)(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})$$

soit $\boxed{\hat{H}\varphi = E\varphi}$ Eq.(1)bis ⟵ rappelle une équation aux valeurs propres

- Exemple d'équation aux valeurs propres :

Soit la matrice $A = \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{bmatrix}$ avec $(\alpha,\beta) \in (\mathbb{R}^*)^2$

Un vecteur propre V de A est un vecteur non nul tel que

Eq.(2) $\boxed{AV = \lambda V}$ où λ est un nombre (réel ou complexe)

Equation aux valeurs propres où V et λ sont inconnus.

En réécrivant l'Eq.(2) comme suit

$$AV - \lambda V = \underbrace{(A - \lambda\mathbb{1})}_{\text{matrice identité}} V = 0$$

matrice identité $\mathbb{1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$

on conclue que $(A - \lambda\mathbb{1})$ n'est pas inversible, Sinon $(A-\lambda \mathbb{1})^{-1}\underbrace{(A-\lambda\mathbb{1})V}_{0} = 0 = V$ (absurde!),

de sorte que $\boxed{\det(A-\lambda\mathbb{1})=0}$ ← permet de déterminer les valeurs possibles de λ

$$\begin{vmatrix} \alpha-\lambda & \beta \\ \beta & \alpha-\lambda \end{vmatrix} = (\alpha-\lambda)^2-\beta^2 = 0 \Leftrightarrow \begin{array}{l}\lambda=\alpha-\beta \text{ ou} \\ \lambda=\alpha+\beta\end{array}$$

- Soit V_+ et V_- les vecteurs propres associés à $\alpha+\beta$ et $\alpha-\beta$, respectivement.

$$V_+ = \begin{bmatrix} C_1^+ \\ C_2^+ \end{bmatrix} \qquad V_- = \begin{bmatrix} C_1^- \\ C_2^- \end{bmatrix}$$

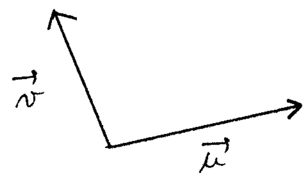
$$AV_+ = (\alpha+\beta)V_+ \Rightarrow \begin{bmatrix} \alpha C_1^+ + \beta C_2^+ \\ \beta C_1^+ + \alpha C_2^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (\alpha+\beta) C_1^+ \\ (\alpha+\beta) C_2^+ \end{bmatrix} \Rightarrow C_1^+ = C_2^+$$

$$AV_- = (\alpha-\beta)V_- \Rightarrow \begin{bmatrix} \alpha C_1^- + \beta C_2^- \\ \beta C_1^- + \alpha C_2^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (\alpha-\beta) C_1^- \\ (\alpha-\beta) C_2^- \end{bmatrix} \Rightarrow C_1^- = -C_2^-$$

donc $V_+ = C_1^+ \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$ et $V_- = C_1^- \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$

II – Espace des états quantiques : représentation $|\vec{r}\rangle$

- Notion d'espace vectoriel : on considère deux vecteurs $\vec{u}$ et $\vec{v}$ linéairement indépendants ($\alpha\vec{u}+\beta\vec{v}=0 \Rightarrow \alpha=0$ et $\beta=0$)



et donc non colinéaires.

Ces deux vecteurs définissent un espace vectoriel $\mathcal{E}$ de dimension 2 dont ils sont une base.

Tout vecteur $\vec{W}$ appartenant à $\mathcal{E}$ peut se décomposer dans cette base

$$\vec{W} = C_u\vec{u} + C_v\vec{v}$$

et sa représentation sera $\begin{bmatrix} C_u \\ C_v \end{bmatrix} = W$

- Choix d'une autre base, par exemple

$$\vec{u}' = \vec{u}+\vec{v} \quad \text{et} \quad \vec{v}' = \vec{u}-\vec{v}$$

$\vec{u}'$ et $\vec{v}'$ sont bien linéairement indépendants puisque

$$\alpha'\vec{u}' + \beta'\vec{v}' = 0 \Rightarrow \alpha'[\vec{u}+\vec{v}] + \beta'[\vec{u}-\vec{v}] = 0$$

$$\Rightarrow [\alpha'+\beta']\vec{u} + [\alpha'-\beta']\vec{v} = 0$$

$$\Rightarrow \alpha'+\beta' = 0 \text{ ET } \alpha'-\beta'=0$$

$$\Rightarrow \alpha'=0 \text{ ET } \beta'=0$$

- Dans cette nouvelle base $\vec{w}$ s'écrit

$$\vec{W} = c_u \left[\frac{\vec{u}' + \vec{v}'}{2} \right] + c_v \left[\frac{\vec{u}' - \vec{v}'}{2} \right]$$

$$\vec{W} = \frac{c_u + c_v}{2} \vec{u}' + \frac{c_u - c_v}{2} \vec{v}'$$

de sorte que sa représentation sera

$$W' = \begin{bmatrix} (c_u + c_v)/2 \\ (c_u - c_v)/2 \end{bmatrix}$$

La représentation du vecteur $\vec{w}$ dépend de la base choisie.

- Notations de Dirac:

$$\vec{u} \longrightarrow |u\rangle \quad \text{"kets"}$$
$$\vec{v} \longrightarrow |v\rangle$$

- Espace de dimension N:

$$|w\rangle = c_1 |u_1\rangle + c_2 |u_2\rangle + \cdots + c_N |u_N\rangle$$

$$|w\rangle = \sum_{i=1}^{N} c_i |u_i\rangle \qquad \text{Eq.(3)}$$

qui est représenté par

$$W = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix}$$

- Fonction d'onde et représentation $|\vec{r}\rangle$:

Soit $\mathcal{E}_S = \{ |\vec{r}\rangle = |x, y, z\rangle \}$ l'espace des kets "position".

La dimension de $\mathcal{E}_S$ est infinie puisqu'il existe une infinité de positions $\vec{r}$. Soit $\varphi(\vec{r})$ une fonction d'onde spatiale donnée.

Le ket $|\varphi\rangle$ associé à $\varphi(\vec{r})$ est défini comme suit :

$$|\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\, \varphi(\vec{r})\, |\vec{r}\rangle \quad (1) \qquad \longleftrightarrow \qquad |w\rangle = \sum_{i=1}^{N} c_i |u_i\rangle \quad (2)$$

Comparons les expressions (1) et (2)

$$\underbrace{\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}}_{\text{intégrale sur } \mathbb{R}^3} \longleftrightarrow \underbrace{\sum_{i=1}^{N}}_{\text{Somme finie}}$$

$$\varphi(\vec{r})\, |\vec{r}\rangle \longleftrightarrow c_i |u_i\rangle$$

$|\vec{r}\rangle$: ket — pour une position $\vec{r}$ donnée, $\varphi(\vec{r})$ est également un scalaire

c_i : scalaire (nombre supposé réel pour l'instant) — $|u_i\rangle$: ket

Conclusion: $\varphi(\vec{r})$ peut être interprété comme la composante du ket $|\varphi\rangle$ sur le ket position $|\vec{r}\rangle$

En d'autres termes, la fonction φ donne la représentation du ket $|\varphi\rangle$ dans la base des états positions $|\vec{r}\rangle$

$$\{\varphi(\vec{r})\}_{\vec{r}\in R^3} \longleftrightarrow \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix}$$

III _ Opérateurs en représentation $|\vec{r}\rangle$

(tous les opérateurs considérés ici sont linéaires)

- Reprenons l'exemple de l'espace vectoriel $\mathcal{E}$ de dimension 2 dont une base est $(\vec{u}_1, \vec{u}_2)$ que l'on note désormais $(|u_1\rangle, |u_2\rangle)$. Un opérateur $\hat{A}$ défini sur $\mathcal{E}$ associe à un vecteur (ou ket) quelconque $|W\rangle$ de $\mathcal{E}$ un autre ket noté $\hat{A}|W\rangle$.

$$\mathcal{E} \xrightarrow{\hat{A}} \mathcal{E}$$

$$|W\rangle \qquad\qquad \hat{A}|W\rangle$$

L'opérateur $\hat{A}$ est parfaitement connu dès lors que l'on sait comment il transforme les kets de la base $|u_1\rangle$ et $|u_2\rangle$:

$$\hat{A}|u_1\rangle = A_{11}|u_1\rangle + A_{21}|u_2\rangle$$
$$\hat{A}|u_2\rangle = A_{12}|u_1\rangle + A_{22}|u_2\rangle$$

En effet $\forall |W\rangle \in \mathcal{E}$

$$|W\rangle = c_1|u_1\rangle + c_2|u_2\rangle$$

connus !

$$\Rightarrow \hat{A}|W\rangle = c_1\hat{A}|u_1\rangle + c_2\hat{A}|u_2\rangle$$

opérateur linéaire

$$= c_1\left(A_{11}|u_1\rangle + A_{21}|u_2\rangle\right) + c_2\left(A_{12}|u_1\rangle + A_{22}|u_2\rangle\right)$$

soit $$\underbrace{\hat{A}|W\rangle = [c_1A_{11} + c_2A_{12}]|u_1\rangle + [c_1A_{21} + c_2A_{22}]|u_2\rangle}_{\text{connu donc}} \qquad \text{Eq.(4)}$$

- La matrice $[\hat{A}] = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix}$ est la représentation de l'opérateur $\hat{A}$ dans la base $(|u_1\rangle, |u_2\rangle)$.

- $W = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}$ représente $|W\rangle$ dans la base $(|u_1\rangle, |u_2\rangle)$

et $$\begin{bmatrix} c_1A_{11} + c_2A_{12} \\ c_1A_{21} + c_2A_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = [\hat{A}]W$$

d'après l'Eq.(4) représente $\hat{A}|W\rangle$

- On définit désormais les deux opérateurs $\hat{T}$ et $\hat{V}$ sur $\mathcal{E}_s$ ← espace des kets "position" $|\vec{r}\rangle$

comme suit

$$|\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\; \varphi(\vec{r})\,|\vec{r}\rangle \xrightarrow{\hat{T}} \hat{T}|\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\; (\hat{T}\varphi)(\vec{r})|\vec{r}\rangle$$

$$= \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\; \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi\right)(\vec{r})\,|\vec{r}\rangle$$

$$|\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\; \varphi(\vec{r})\,|\vec{r}\rangle \xrightarrow{\hat{V}} \hat{V}|\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\; (\hat{V}\varphi)(\vec{r})\,|\vec{r}\rangle$$

$$= \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\; V(\vec{r})\,\varphi(\vec{r})\,|\vec{r}\rangle$$

de sorte que la représentation de $\hat{T}|\varphi\rangle$ et $\hat{V}|\varphi\rangle$ dans la base $\{|\vec{r}\rangle\}_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3}$ est donnée par les fonctions $(\hat{T}\varphi)(\vec{r})$ et $(\hat{V}\varphi)(\vec{r})$.

- <u>Analogies avec l'espace à deux dimensions</u> :

$$|\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\; \varphi(\vec{r})\,|\vec{r}\rangle \longleftrightarrow |w\rangle = c_1\,|u_1\rangle + c_2\,|u_2\rangle$$

$$\hat{T}|\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\; (\hat{T}\varphi)(\vec{r})\,|\vec{r}\rangle \longleftrightarrow \hat{A}|w\rangle = \left[c_1 A_{11} + c_2 A_{12}\right]|u_1\rangle + \left[c_1 A_{21} + c_2 A_{22}\right]|u_2\rangle$$

$$\left\{(\hat{T}\varphi)(\vec{r})\right\}_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3} \longleftrightarrow [\hat{A}]\,W$$

IV - Opérateur hamiltonien et équation de Schrödinger indépendante du temps

- Reprenons la forme de l'équation de Schrödinger indépendante du temps donnée dans l'Eq. (1) bis soit

$$\forall \vec{r} \in \mathbb{R}^3 \qquad (\hat{H}\varphi)(\vec{r}) = E\,\varphi(\vec{r})$$

On a donc

$$\forall \vec{r} \in \mathbb{R}^3 \qquad (\hat{H}\varphi)(\vec{r})\,|\vec{r}\rangle = E\,\varphi(\vec{r})\,|\vec{r}\rangle$$

ce qui donne par intégration sur $\mathbb{R}^3$

$$\underbrace{\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\;(\hat{H}\varphi)(\vec{r})\,|\vec{r}\rangle}_{\text{définition}} = E \underbrace{\int_{\mathbb{R}^3} \varphi(\vec{r})\,|\vec{r}\rangle}_{|\varphi\rangle}$$

$$\hat{H}|\varphi\rangle = \hat{T}|\varphi\rangle + \hat{v}|\varphi\rangle$$

soit $$\boxed{\hat{H}|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle}$$

<u>Conclusion</u>: l'équation de Schrödinger indépendante du temps utilisée en mécanique ondulatoire (c'est à dire écrite sous la forme d'une équation aux dérivées partielles) peut donc être interprétée comme une équation aux valeurs propres écrite dans la base des kets (ou états) "position".

Cela signifie que cette équation pourrait a priori être écrite dans une autre base. L'opérateur hamiltonien devient une quantité propre au système quantique considéré (ici une particule) dont nous avons défini la représentation dans la base $\{|\vec{r}\rangle\}_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3}$. De même, le ket $|\varphi\rangle$, qu'on appellera état quantique de la particule, existe indépendamment de la base. La fonction d'onde spatiale $\varphi(\vec{r})$ n'est que la représentation de l'état quantique $|\varphi\rangle$ dans la base $\{|\vec{r}\rangle\}_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3}$.

<u>Conclusion importante</u>: cette reformulation de l'équation de Schrödinger indépendante du temps permet la construction d'une théorie quantique complètement générale dans laquelle le système considéré n'est pas nécessairement une seule particule. Nous pourrons ainsi aborder les problèmes multi-électroniques (chimie, physique des matériaux), la dynamique des noyaux dans les molécules, la description quantique du champ électromagnétique et son interaction avec la matière (électrodynamique quantique), la description quantique du champ gravitationnel (gravitons), mais également les ordinateurs quantiques, etc...

Pour étudier un système quantique quelconque il faudra donc :

① définir l'espace des états quantiques

② définir l'opérateur hamiltonien dans une base de cet espace.

Dans le cas de la particule, l'espace des états $\mathcal{E}_S$ que nous avons considéré est construit à partir des états quantiques $|\vec{r}\rangle$.
On parlera de théorie de Schrödinger pour la particule.
L'espace des états peut être élargi en prenant en compte d'autres éléments décrivant la particule, par exemple le spin (rotation de la particule sur elle même). On obtient alors la théorie de Pauli pour l'électron. En théorie quantique relativiste de l'électron (théorie de Dirac), le signe de l'énergie est un degré de liberté supplémentaire qui doit être pris en compte dans l'espace des états quantiques de l'électron.

Note importante : Pour simplifier nous noterons par la suite l'opérateur agissant sur le ket $|\varphi\rangle$ et celui agissant sur la fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$ de la même manière. Il est important de noter malgré tout la différence, au sens mathématique, entre ces deux opérateurs. On écrira donc

$$\hat{H}|\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\ (\hat{H}\varphi)(\vec{r})\ |\vec{r}\rangle \leftarrow \text{au lieu de } \hat{\mathcal{H}}|\varphi\rangle = \ldots$$

V - Equation de Schrödinger pour un système quantique quelconque

- Reprenons le cas particulier d'une particule de masse m. L'équation la plus générale décrivant l'état quantique de la particule au cours du temps est l'équation de Schrödinger dépendante du temps

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

soit $$\hat{H}\,\psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) \qquad \forall\vec{r}\in\mathbb{R}^3 \text{ et } \forall t$$

où $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

L'état quantique $|\psi(t)\rangle$ de la particule s'écrit dans la base des états "position"

$$|\psi(t)\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\ \psi(\vec{r},t)\ |\vec{r}\rangle$$

le temps est ici comme un paramètre qui modifie la fonction d'onde spatiale

Comme $$\hat{H}|\psi(t)\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\ (\hat{H}\psi)(\vec{r},t)\ |\vec{r}\rangle$$

et $$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = i\hbar\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\ \frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t}\ |\vec{r}\rangle$$

Il vient

$$\boxed{\hat{H}|\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle} \quad \text{Eq. (5)}$$

L'équation de Schrödinger dépendante du temps écrite sous cette forme est complètement générale : elle permet de décrire n'importe quel système quantique (dont l'hamiltonien est indépendant du temps)

En cherchant une solution particulière du type

$$|\Psi(t)\rangle = |\Psi\rangle e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad \text{où } |\Psi\rangle \text{ et } E \text{ sont}$$

inconnus, on obtient

$$\cancel{e^{-\frac{iEt}{\hbar}}}\,\hat{H}|\Psi\rangle = i\hbar\left(-\frac{iE}{\hbar}\right)|\Psi\rangle \cancel{e^{-\frac{iEt}{\hbar}}}$$

soit $\boxed{\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle}$ ⟵ équation de Schrödinger indépendante du temps

<u>Commentaire important</u> : nous avons considéré jusqu'à maintenant le cas où l'hamiltonien est indépendant du temps. En mécanique classique du point cela correspond à un système conservatif (l'énergie totale, comprenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle d'interaction, est constante au cours du temps). Lorsque l'on étudie, par exemple, l'interaction entre une molécule et un champ électromagnétique périodique (laser), nous verrons que l'hamiltonien est dépendant du temps. Si $\hat{H}$ est l'hamiltonien de la molécule isolée (en l'absence de toute perturbation extérieure) et $\hat{V}(t) = \hat{V}_0 \cos(\omega t)$ la

contribution à l'hamiltonien décrivant l'interaction molécule - champ électromagnétique, l'équation de Schrödinger dépendante du temps à résoudre s'écrira

$$\boxed{\hat{H}(t)|\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle} \quad \text{Eq. (6)}$$

⟵ forme la plus générale

où, dans notre exemple, $\hat{H}(t) = \hat{H} + \hat{V}_0 \cos(\omega t)$.

Dans ce cas la solution <u>ne peut plus s'écrire</u> sous la forme $|\Psi(t)\rangle = |\Psi\rangle e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$ où E et $|\Psi\rangle$ sont indépendants du temps. En effet, en insérant cette expression dans l'Eq. (6), on obtient

$$\hat{H}|\Psi\rangle \cancel{e^{-\frac{iEt}{\hbar}}} + \hat{V}_0|\Psi\rangle\cos(\omega t)\cancel{e^{-\frac{iEt}{\hbar}}}$$

$$= E|\Psi\rangle \cancel{e^{-\frac{iEt}{\hbar}}}$$

$$\Rightarrow \underbrace{(\hat{H} - E)|\Psi\rangle}_{\text{indépendant du temps}} = \underbrace{\cos(\omega t)}_{\text{dépendant du temps}}\,\underbrace{\hat{V}_0|\Psi\rangle}_{\text{indépendant du temps}} \quad \text{(absurde !)}$$