

Chapitre 3

Postulats de la mécanique quantique et formalisme de Dirac

Introduction

Nous allons poser les fondements mathématiques de la mécanique quantique, plus puissante que la mécanique ondulatoire puisqu'elle englobe celle-ci et permet d'introduire naturellement des systèmes sans analogue classique (comme le spin électronique). Ils s'appuient sur la notion de *vecteur d'état*, pour laquelle nous adopterons la notation de Dirac, dont l'existence constitue le premier des principes, ou postulats, sur lesquels se fonde le cadre mathématique de la mécanique quantique. La mécanique ondulatoire est un cas particulier découlant de ces postulats. Comme pour toute théorie, le cadre mathématique formé par ces postulats est nécessaire mais non suffisant pour décrire la réalité physique, puisqu'il doit être accompagné d'une modélisation de chaque problème.

Pour un rappel sur les mathématiques de la mécanique quantique voir [Le Bellac Ch. 3]. Ici nous essayerons de rappeler certains aspects mathématiques indispensables mais sans rentrer dans les détails par faute de temps.

3.1 Les postulats de la mécanique quantique

[Chapitre 4 Le Bellac, Chapitre 5 Basdevant]

Nous allons énoncer les postulats de la MQ, valables pour tout système. Ils s'appliquent à des "états purs". L'opposé d'un état pur est un "mélange statistique". Ici il faut prendre garde à ne pas se laisser embrouiller par le caractère statistique de la mécanique quantique. Dans le chapitre précédent nous avons dit qu'une fonction d'onde donnait accès à une probabilité de présence (ou d'impulsion), pourtant on parle bien d'un état pur si la fonction d'onde est bien définie. Par contre, on peut très bien avoir une situation dans laquelle notre connaissance du système est encore plus faible car celui-ci peut se trouver dans plusieurs états propres différents avec une probabilité donnée : c'est alors qu'on parle de mélange statistique (on a alors besoin du formalisme de l'opérateur densité). Cette distinction existe en optique : la lumière peut être polarisée linéairement (état pur), ou circulairement (état pur, superposition de deux polarisations rectilignes), ou non polarisée (mélange statistique de polarisations).

3.1.1 Vecteurs d'état

Postulat I : Principe de superposition.

Les propriétés d'un système quantique sont entièrement définies par la donnée de son *vecteur d'état* $|\psi\rangle$. C'est un vecteur appartenant à un espace vectoriel appelé *espace des états* $\equiv \mathcal{E}_H$. Cet espace vectoriel, associé à chaque système physique, est un espace de Hilbert.

Rappel : espace de Hilbert \equiv espace vectoriel muni d'un produit scalaire défini positif (c-à-d, pour tout vecteur non nul $|\psi\rangle$, $\langle\psi|\psi\rangle > 0$).

On a employé la notation de Dirac "ket" : $|\psi\rangle$. Le produit scalaire entre deux vecteurs $|\psi\rangle$ et $|\phi\rangle$ est donné par $\langle\phi|\psi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle^*$, en utilisant la notation "bra" $\langle\phi|$ pour décrire un élément de \mathcal{E}_H^* espace dual de \mathcal{E}_H associé au "ket" $|\phi\rangle$.

Rappel : espace dual d'un espace vectoriel \equiv espace des formes linéaires sur cet espace vectoriel. Comme par exemple ici le produit scalaire avec un vecteur donnée ("bra").

Le postulat I entraîne que toute superposition linéaire $|\psi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle$ de vecteurs d'état $|\psi_i\rangle$ avec c_i complexes et $\sum_i |c_i|^2 = 1$ est un vecteur d'état accessible.

3.1.2 Grandeurs physique

Postulat II : Mesure des grandeurs physiques.

1. **Définition d'une observable** : à toute grandeur physique A est associé un opérateur linéaire auto-adjoint (ou hermitien en dimension finie) \hat{A} de \mathcal{E}_H : \hat{A} est l'observable représentant la grandeur A .

Rappel : auto-adjoint $\equiv \hat{A} = \hat{A}^\dagger$. L'opérateur adjoint \hat{A}^\dagger (ou hermitien conjugué) étant défini par $\langle\phi|\hat{A}^\dagger\psi\rangle = \langle\hat{A}\phi|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}\phi\rangle^*$. Le caractère auto-adjoint (hermitien) assure que valeurs propres et valeurs moyennes soient réelles.

2. **Principe de quantification** : Soit $|\psi\rangle$ l'état du système au moment de la mesure de A . Quelque soit $|\psi\rangle$, les seuls résultats possibles sont les valeurs propres a de l'observable \hat{A} .

Rappel : vecteur propre $|\psi_a\rangle$ et valeur propre $a \equiv \hat{A}|\psi_a\rangle = |\hat{A}\psi_a\rangle = a|\psi_a\rangle$.

3. **Principe de décomposition spectrale** : Il existe une probabilité $P(\psi \rightarrow \psi_a) = |\langle\psi_a|\psi\rangle|^2$ qu'un système dans un état $|\psi\rangle$ soit trouvé dans un état $|\psi_a\rangle$ si cela est testé. Soit \hat{P}_a le projecteur sur le sous-espace associé à la valeur propre a de \hat{A} . La probabilité de trouver la valeur a lors d'une mesure de A effectuée sur l'état $|\psi\rangle$ est

$$P(a) = \langle\psi|\hat{P}_a|\psi\rangle .$$

Si $|\psi_a\rangle$ est l'unique vecteur propre associé à a : $\hat{P}_a = |\psi_a\rangle\langle\psi_a|$. Sinon, $\hat{P}_a = \sum_i |\psi_a^i\rangle\langle\psi_a^i|$.

4. **Principe de réduction du paquet d'ondes** : Immédiatement après une mesure de A ayant donné le résultat a , le nouvel état du système est

$$|\psi'\rangle = \frac{\hat{P}_a|\psi\rangle}{\|\hat{P}_a|\psi\rangle\|} ,$$

où la norme est définie par $\|\psi\rangle\| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}$.

Les vecteurs $|\psi\rangle$ et $|\psi'\rangle = e^{i\beta}|\psi\rangle$ représentent le même état physique car on ne sait que mesurer des probabilités et

$$|\langle\chi|\psi\rangle|^2 = |\langle\chi|\psi'\rangle|^2 ,$$

pour tout $|\chi\rangle \in \mathcal{E}_H$.

La valeur moyenne $\langle a \rangle$ du résultat a d'une mesure de A est donnée par : $\langle a \rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$. C'est une valeur réelle puisque \hat{A} est auto-adjoint.

Décomposition spectrale d'un opérateur

Les vecteurs et valeurs propres d'un opérateur sont données par

$$\hat{A}|\alpha, r\rangle = a_\alpha|\alpha, r\rangle ,$$

r numérotant les vecteurs propres pour chaque valeur propre a_α dégénérée. Supposons ces vecteurs orthonormés $\langle\alpha', r'|\alpha, r\rangle = \delta_{\alpha, \alpha'}\delta_{r, r'}$. L'ensemble de vecteurs propres orthonormés d'un opérateur auto-adjoint forme une base

hilbertienne de \mathcal{E}_H . Tout vecteur $|\psi\rangle$ peut être décomposé sur cette base, l'identité se décomposant

$$\hat{I} = \sum_{\alpha} \sum_r |\alpha, r\rangle \langle \alpha, r| .$$

L'opérateur \hat{A} a une décomposition spectrale

$$\hat{A} = \sum_{\alpha} \sum_r a_{\alpha} |\alpha, r\rangle \langle \alpha, r| .$$

Une base n'est pas forcément discrète, c'est le cas de celle des états de position $|\vec{r}\rangle$ pour laquelle

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

[Basdevant p. 111]

3.1.3 Évolution temporelle

Postulat III : Équation de Schrödinger.

Soit $|\psi\rangle$ l'état du système à l'instant t . Tant que le système n'est soumis à aucune observation, son évolution au cours du temps est régie par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle ,$$

où \hat{H} est l'observable d'énergie, ou hamiltonien du système.

Ce postulat assure la conservation de la norme $\| |\psi\rangle \|$. Cela découle du caractère hermitien du hamiltonien. [Basdevant p. 119]

Dépendance en temps d'un vecteur d'état

Supposons \hat{H} indépendant du temps (système isolé) et, pour simplifier, considérons les valeurs propres de \hat{H} non dégénérées

$$\hat{H} |\psi_{\alpha}\rangle = E_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle .$$

L'ensemble de ces vecteurs propres constitue une base de l'espace \mathcal{E}_H sur laquelle on peut développer tout vecteur

$$|\psi(t=0)\rangle = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}(t=0) |\psi_{\alpha}\rangle ,$$

et on aura à l'instant t

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}(t) |\psi_{\alpha}\rangle .$$

L'équation de Schrödinger devient alors

$$i\hbar \sum_{\alpha} \frac{d}{dt} \lambda_{\alpha}(t) |\psi_{\alpha}\rangle = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}(t) E_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle ,$$

que l'on peut projeter sur chaque $|\psi_{\alpha}\rangle$ (ils sont orthogonaux)

$$i\hbar \frac{d}{dt} \lambda_{\alpha}(t) = \lambda_{\alpha}(t) E_{\alpha} .$$

On en déduit la relation fondamentale

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}(t=0) e^{-iE_{\alpha}t/\hbar} |\psi_{\alpha}\rangle .$$

3.1.4 Observables en mécanique classique : passage à la MQ

En mécanique analytique une observable est une fonction à valeurs réelles $F(\vec{q}, \vec{p}, t)$ de (\vec{q}, \vec{p}, t) où q sont les coordonnées généralisées et p les moments canoniques. Son évolution est donnée par

$$\frac{dF}{dt} = \{F, H\} + \frac{\partial F}{\partial t},$$

où H est le hamiltonien du système et les crochets de Poisson sont définis par

$$\{F, H\} = \frac{\partial F}{\partial q_\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial F}{\partial p_\alpha} \frac{\partial H}{\partial q_\alpha},$$

en utilisant la convention de sommation d'Einstein. On peut alors montrer que

$$\{q_\alpha, p_\beta\} = \delta_{\alpha, \beta},$$

$$\{q_\alpha, q_\beta\} = 0 = \{p_\alpha, p_\beta\}.$$

Le passage à la mécanique quantique se fait en remplaçant les variables par des opérateurs $\hat{x}_\alpha, \hat{p}_\beta$ et le crochet de Poisson par le commutateur canonique

$$[\hat{x}_\alpha, \hat{p}_\beta] = \hat{x}_\alpha \hat{p}_\beta - \hat{p}_\beta \hat{x}_\alpha = i\hbar \delta_{\alpha, \beta},$$

$$[\hat{x}_\alpha, \hat{x}_\beta] = 0 = [\hat{p}_\alpha, \hat{p}_\beta].$$

Les équations canoniques de la mécanique analytique sont

$$\frac{dq_\alpha}{dt} = \{q_\alpha, H\},$$

$$\frac{dp_\alpha}{dt} = \{p_\alpha, H\}.$$

En MQ, le théorème de Ehrenfest nous donne l'évolution de la valeur moyenne d'une observable $\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$

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

En toute généralité, l'observable $\hat{A}(t)$ peut dépendre explicitement du temps, alors

$$\frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, H] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle,$$

et on retrouve une forme similaire à l'évolution classique d'une observable.

[Basdevant Ch. 14]

Point de vue d'Heisenberg

Jusqu'ici on a implicitement pris le point de vue de Schrödinger selon lequel la dépendance en temps du vecteur d'état contient toute l'évolution physique et les observables physiques sont indépendantes de t . Sans rentrer dans les détails, dans la représentation dite de Heisenberg, les vecteurs d'état sont constants et ce sont les observables qui évoluent puisqu'on peut écrire

$$\langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | \hat{U}^\dagger(t) \hat{A} \hat{U}(t) | \psi(0) \rangle = \langle \psi(0) | \hat{A}_H(t) | \psi(0) \rangle,$$

avec \hat{U} l'opérateur évolution et $\hat{U} = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ dans le cas où \hat{H} indépendant du temps (voir section 2.2.3). L'équation d'évolution est alors

$$\frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_H(t), \hat{H}] + \left(\frac{d\hat{A}}{dt} \right)_H.$$

[Cohen p.311] Et pour plus d'informations sur le sens physique de ces équations, voir le [Le Bellac Ch. 8] sur les symétries en MQ.

3.1.5 Principe de correspondance et commutations canoniques

Maintenant que les fondements théoriques de la mécanique quantique sont posés, ils restent très abstraits. Il nous faut définir les observables et le hamiltonien lui-même. Cela relève d'une étape de modélisation et d'approximation nécessaire à toute approche d'un problème de physique. Par exemple, on peut s'appuyer sur le *principe de correspondance* selon lequel les grandeurs physiques position et impulsion sont des opérateurs \vec{R} et \vec{P} , de composantes X_i et P_i vérifiant les relations de commutation canoniques

$$[X_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij}\hat{I} .$$

Toujours suivant ce principe de correspondance, on va remplacer dans l'expression classique de l'énergie E les positions \vec{r} et impulsions \vec{p} classiques par les opérateurs correspondants pour construire le hamiltonien

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + v(\vec{r}) \rightarrow \hat{H} = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(\vec{R}) .$$

Cela n'est en rien un principe fondamental : en effet, on sait déjà que cela ne peut être valable que dans une limite non relativiste (en suivant le même chemin dans le cas relativiste on construit l'équation de Dirac, qui elle-même n'est qu'une approximation de l'électrodynamique quantique).

[Basdevant p. 57-59 et Le Bellac p.126].

3.1.6 Lien avec la mécanique ondulatoire

Bien évidemment, la mécanique quantique est cohérente avec la mécanique ondulatoire. On peut se ramener à cette dernière en utilisant comme base de l'espace de Hilbert les vecteurs propres $|\vec{r}\rangle$ de l'opérateur position \vec{R} . Attention, comme les ondes planes, les états localisés $|\vec{r}\rangle$ ne sont pas des états physiques mais peuvent servir de base car $\langle\vec{r}|$ appartient au dual de l'espace de Hilbert. La fonction d'onde est alors donnée par la projection du vecteur $|\psi\rangle$ sur cette base

$$\psi(\vec{r}, t) = \langle\vec{r}|\psi\rangle ,$$

l'interprétation en amplitude de probabilité de présence en \vec{r} étant respectée. On aurait pu aussi choisir comme base celle des impulsions $|\vec{p}\rangle$, cette représentation étant équivalente à celle en position comme on l'a vu.

Pour simplifier, plaçons nous dans le cas 1D. On peut décomposer un vecteur d'état sur la base liée aux positions

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \langle x|\psi\rangle |x\rangle ,$$

et la décomposition spectrale nous permet d'écrire

$$\hat{X} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx |x\rangle \langle x| x .$$

Donc, l'application de l'opérateur position au vecteur d'état permet de remonter à la position moyenne

$$\langle x \rangle = \langle\psi|\hat{X}|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \langle\psi|x\rangle \langle x|\psi\rangle x = \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi(x, t)|^2 x ,$$

ce qui nous ramène au calcul de position moyenne de la mécanique ondulatoire. De plus, on peut associer l'opérateur \hat{X} à une multiplication par x de la fonction d'onde. On peut montrer de même que l'opérateur impulsion \vec{P}_x est lié à l'opération $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ sur la fonction d'onde. À l'aide du principe de correspondance, on peut donc remonter à l'équation de Schrödinger sous sa forme de mécanique ondulatoire vue au chapitre précédent (voir tableau 3.1).

[Le Bellac Chapitre 9 et p.271]