

1. Opérateurs, observables et valeurs moyennes

En mécanique quantique on peut associer à toute grandeur physique A un opérateur linéaire $\hat{A}$, que l'on appellera observable. De façon plutôt générale, un opérateur agissant sur un espace de fonctions $\mathcal{F}$ est un objet mathématique qui fait correspondre à une fonction $\psi \in \mathcal{F}$ une autre fonction $\phi \in \mathcal{F}$. Un opérateur linéaire a aussi la propriété que $\hat{A}[\lambda_1\psi_1(x, y, z) + \lambda_2\psi_2(x, y, z)] = \lambda_1 [\hat{A}\psi_1(x, y, z)] + \lambda_2 [\hat{A}\psi_2(x, y, z)]$. Des exemples :

Opérateur Parité : $\hat{\Pi}\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z)$

Multiplication par x : $\hat{X}\psi(x, y, z) = x\psi(x, y, z)$

Dérivation par rapport à x : $\frac{\partial}{\partial x}\psi(x, y, z) = \frac{\partial\psi(x, y, z)}{\partial x}$.

On peut introduire les fonctions propres d'un opérateur, c'est-à-dire les fonctions $\psi_a(\mathbf{r})$ telles que $\hat{A}\psi_a(\mathbf{r}) = a\psi_a(\mathbf{r})$ où $a \in \mathbb{C}$ est une constante (pouvant être complexe).

Démontrons d'abord deux propriétés des opérateurs hermitiques. Par définition, un opérateur $\hat{A}$ est hermitique s'il obéit à la propriété suivante :

$$\int dx \psi_1^*(x) [\hat{A}\psi_2(x)] = \int dx [\hat{A}\psi_1(x)]^* \psi_2(x), \quad (1)$$

pour des fonctions arbitraires $\psi_1(x), \psi_2(x)$.

i) En utilisant la définition de l'hermiticité (et en choisissant $\psi_1(x) = \psi_2(x) = \psi_a(x)$, une fonction propre quelconque), démontrez qu'un opérateur hermitique ne peut avoir que des valeurs propres réelles.

SOLUTION

Pour une fonction propre $\psi_a(x)$ de l'opérateur hermitien qui nous intéresse, on a, puisque cette propriété est générale :

$$\int dx \psi_a^*(x) [\hat{A}\psi_a(x)] = \int dx [\hat{A}\psi_a(x)]^* \psi_a(x), \quad (2)$$

La fonction $\psi_a(x)$ étant une des fonctions propres, on sait que $\hat{A}\psi_a(x) = \lambda_a\psi_a(x)$, avec λ_a la valeur propre dont les propriétés nous intéressent. Par conséquent,

$$\begin{aligned}
\int dx \psi_a^*(x) [\lambda_a \psi_a(x)] &= \int dx [\lambda_a \psi_a(x)]^* \psi_a(x), \\
\lambda_a \cdot \int dx \psi_a^*(x) [\psi_a(x)] &= \lambda_a^* \cdot \int dx [\psi_a(x)]^* \psi_a(x), \\
\lambda_a &= \lambda_a^*,
\end{aligned} \tag{3}$$

prouvant que $\lambda_a \in \mathbb{R}$.

ii) Démontrez l'orthogonalité des fonctions propres associées à des valeurs propres distinctes d'un opérateur hermitique, c'est-à-dire $\int dx \psi_b^*(x) \psi_a(x) = 0$, $\forall a \neq b$.

SOLUTION

Pour deux fonctions propres associées à deux valeurs propres distinctes, notre définition de l'hermiticité implique que :

$$\begin{aligned}
\int dx \psi_b^*(x) [\hat{A} \psi_a(x)] &= \int dx [\hat{A} \psi_b(x)]^* \psi_a(x) \\
\int dx \psi_b^*(x) [\lambda_a \psi_a(x)] &= \int dx [\lambda_b \psi_b(x)]^* \psi_a(x) \\
\lambda_a \int dx \psi_b^*(x) [\psi_a(x)] &= \lambda_b^* \int dx [\psi_b(x)]^* \psi_a(x) \\
(\lambda_a - \lambda_b) \int dx \psi_b^*(x) \psi_a(x) &= 0.
\end{aligned} \tag{4}$$

Dans la mesure où les deux valeurs propres sont distinctes, $\lambda_a - \lambda_b \neq 0$ et la dernière égalité implique nécessairement l'orthogonalité $\int dx \psi_b^*(x) \psi_a(x) = 0$ des deux fonctions propres.

Les postulats de la mécanique quantique nous disent que la mesure de A ne peut donner comme résultat que les valeurs propres de l'opérateur $\hat{A}$ et que la probabilité de mesurer la valeur propre λ_a est donnée par $P_a = \frac{|c_a|^2}{\sum_a |c_a|^2}$ pour une fonction d'onde dont la décomposition sur les fonctions propres est $\psi(x) = \sum_a c_a \psi_a(x)$. Ici, on suppose que l'on a normalisé les fonctions propres, c'est-à-dire qu'elles ont toutes été divisées par la constante telle que $\int dx \psi_a^*(x) \psi_a(x) = 1$.

Notez que puisqu'une mesure physique doit donner un résultat réel, les observables seront associées à des opérateurs linéaires hermitiques de telle sorte que les valeurs propres (résultats possible de la mesure) soient assurément réelles.

iii) Démontrez que la moyenne quantique de la quantité A (calculée arithmétiquement) : $\langle A \rangle = \sum_a \lambda_a P_a$, peut se réécrire comme :

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int dx \psi^*(x) [\hat{A} \psi(x)]}{\int dx \psi^*(x) \psi(x)}. \quad (5)$$

Bien que l'on ait utilisé un ensemble discret de valeurs propres, la preuve est identique pour un opérateur dont les valeurs propres sont continues, il suffit alors de remplacer toutes les sommes discrètes par des intégrales.

SOLUTION

En admettant la décomposition d'une fonction arbitraire sur la base des fonctions propres : $\psi(x) = \sum_a c_a \psi_a(x)$, on peut donc de façon générale écrire :

$$\frac{\int dx \psi^*(x) [\hat{A} \psi(x)]}{\int dx \psi^*(x) \psi(x)} = \frac{\int dx \psi^*(x) [\hat{A} \sum_a c_a \psi_a(x)]}{\int dx \psi^*(x) \psi(x)} = \frac{\int dx \psi^*(x) [\sum_a c_a \hat{A} \psi_a(x)]}{\int dx \psi^*(x) \psi(x)}, \quad (6)$$

pour tout opérateur linéaire. Puisque les fonctions $\psi_a(x)$ ont été choisies comme les fonctions propres de l'opérateur $\hat{A}$, on peut aussi écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\int dx \psi^*(x) [\hat{A} \psi(x)]}{\int dx \psi^*(x) \psi(x)} &= \frac{\int dx [\sum_b c_b^* \psi_b^*(x)] [\sum_a c_a \lambda_a \psi_a(x)]}{\int dx \psi^*(x) \psi(x)} \\ &= \frac{\sum_{a,b} \lambda_a c_b^* c_a \int dx \psi_b^*(x) \psi_a(x)}{\sum_{a,b} \lambda_a \int dx \psi_b^*(x) \psi_a(x)} \end{aligned} \quad (7)$$

Considérant que l'hermiticité de l'opérateur implique l'orthogonalité des fonctions propres $\int dx \psi_b^*(x) \psi_a(x) = \delta_{a,b} \int dx \psi_a^*(x) \psi_a(x) = \delta_{a,b}$ (compte tenu de la normalisation des fonctions propres) , on trouve donc :

$$\frac{\int dx \psi^*(x) [\hat{A} \psi(x)]}{\int dx \psi^*(x) \psi(x)} = \frac{\sum_a \lambda_a |c_a|^2 \int dx \psi_a^*(x) \psi_a(x)}{\sum_a |c_a|^2 \int dx \psi_a^*(x) \psi_a(x)} = \frac{\sum_a \lambda_a |c_a|^2}{\sum_a |c_a|^2}, \quad (8)$$

soit la moyenne arithmétique des λ_a associée à une probabilité $P_a = \frac{|c_a|^2}{\sum_a |c_a|^2}$.

2. Un exemple : l'opérateur quantité de mouvement $\hat{P} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

i) Déterminez les fonctions propres $\psi_p(x)$ de $\hat{P} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ ayant la valeur propre réelle p .

SOLUTION

On cherche les fonctions telles que :

$$\hat{P}\psi_p(x) \equiv -i\hbar \frac{d}{dx}\psi_p(x) = p\psi_p(x). \quad (9)$$

Cette dernière équation correspond à une "équation différentielle" triviale, que l'on peut aisément résoudre en intégrant :

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_p(x)}{\psi_p(x)} &= \frac{p}{-i\hbar} dx \\ \ln(\psi_p(x)) &= i\frac{p}{\hbar}x + C \\ \psi_p(x) &= Ce^{i\frac{p}{\hbar}x}, \end{aligned} \quad (10)$$

pour trouver que les ondes planes forment la base des fonctions propres de cet opérateur.

ii) À l'aide d'une intégration par partie, démontrez que $\hat{P}$ est hermitique dans son action sur toute fonction s'annulant à l'infini (les états physiquement possibles).

SOLUTION

On cherche à vérifier que, pour deux fonctions arbitraires :

$$\begin{aligned} \int dx \psi_1^*(x) \left[-i\hbar \frac{d}{dx} \psi_2(x) \right] &= \int dx \left[-i\hbar \frac{d}{dx} \psi_1(x) \right]^* \psi_2(x), \\ -i\hbar \int dx \psi_1^*(x) \left[\frac{d}{dx} \psi_2(x) \right] &= i\hbar \int dx \left[\frac{d}{dx} \psi_1(x) \right]^* \psi_2(x) \\ \int dx \psi_1^*(x) \left[\frac{d}{dx} \psi_2(x) \right] &= - \int dx \left[\frac{d}{dx} \psi_1(x) \right]^* \psi_2(x), \end{aligned} \quad (11)$$

L'intégration par partie $\int_{-\infty}^{\infty} u dv = uv|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} v du$ nous permet de réécrire le terme de gauche ($dv \equiv dx \left[\frac{d}{dx} \psi_2(x) \right] \rightarrow v = \psi_2(x)$) comme :

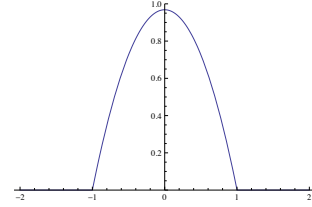
$$\int dx \psi_1^*(x) \left[\frac{d}{dx} \psi_2(x) \right] = \psi_1^*(x) \psi_2(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_2(x) \frac{d}{dx} \psi_1^*(x), \quad (12)$$

Ce qui, pour des fonctions s'annulant à $\pm\infty$, se réduit bien à la condition d'hermiticité :

$$\int dx \psi_1^*(x) \left[\frac{d}{dx} \psi_2(x) \right] = - \int dx \left[\frac{d}{dx} \psi_1(x) \right]^* \psi_2(x). \quad (13)$$

iii) Calculez explicitement les valeurs moyennes de x , x^2 , p et p^2 pour une particule dont l'état quantique serait donné par la fonction d'onde :

$$\psi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{15}{16}} (1 - x^2) & , x \in [-1, 1] \\ 0 & , x \notin [-1, 1] \end{cases}$$



SOLUTION

De par la définition générale des valeurs moyennes quantiques :

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int dx \psi^*(x) [\hat{A} \psi(x)]}{\int dx \psi^*(x) \psi(x)}. \quad (14)$$

on cherche à la calculer pour les opérateurs $\hat{P} \equiv -i\hbar \frac{d}{dx}$, $\hat{P}^2 \equiv -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$, $\hat{X} \equiv x$, $\hat{X}^2 \equiv x^2$.

Calculons d'abord la norme de cette fonction qui apparaît dans tous les calculs :

$$\begin{aligned} \int dx \psi^*(x) \psi(x) &= \int_{-1}^1 \sqrt{\frac{15}{16}} (1 - x^2) \cdot \sqrt{\frac{15}{16}} (1 - x^2) = \frac{15}{16} \int_{-1}^1 (1 - 2x^2 + x^4) \\ &= \frac{15}{16} \left(x - \frac{2}{3} x^3 + \frac{1}{5} x^5 \right) \Big|_{-1}^1 = \frac{15}{16} \left[\left(1 - \frac{2}{3} + \frac{1}{5} \right) - \left(-1 + \frac{2}{3} - \frac{1}{5} \right) \right] = 1. \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned}
\langle \hat{P} \rangle &= \int dx \psi^*(x) [\hat{P} \psi(x)] = -i\hbar \frac{15}{16} \int_{-1}^1 (1-x^2) \left[\frac{d}{dx} (1-x^2) \right] = -i\hbar \frac{15}{16} \int_{-1}^1 (1-x^2) [-2x] \\
&= i\hbar \frac{15}{16} \int_{-1}^1 (2x - 2x^3) = 0.
\end{aligned} \tag{16}$$

En effet, on trouve ici l'intégrale sur un intervalle symétrique d'une fonction impaire.

Le carré de la quantité de mouvement a quant à elle la valeur moyenne :

$$\begin{aligned}
\langle \hat{P}^2 \rangle &= \int dx \psi^*(x) [\hat{P}^2 \psi(x)] = -\hbar^2 \frac{15}{16} \int_{-1}^1 (1-x^2) \left[\frac{d^2}{dx^2} (1-x^2) \right] = \hbar^2 \frac{2 \cdot 15}{16} \int_{-1}^1 (1-x^2) \\
&= \hbar^2 \frac{15}{8} \left(x - \frac{1}{3} x^3 \right) \Big|_{-1}^1 = \hbar^2 \frac{30}{16} 2 \left(1 - \frac{1}{3} \right) = \hbar^2 \frac{30}{16} \frac{4}{3} = \frac{5}{2} \hbar^2.
\end{aligned} \tag{17}$$

La moyenne de x est quant à elle donnée par :

$$\langle \hat{X} \rangle = \int dx \psi^*(x) [\hat{X} \psi(x)] = \frac{15}{16} \int_{-1}^1 (1-x^2) [x(1-x^2)] = \frac{15}{16} \int_{-1}^1 (x - 2x^3 + x^5) = 0 \tag{18}$$

puisqu'encore une fois on a une fonction impaire.

Enfin, on a

$$\begin{aligned}
\langle \hat{X}^2 \rangle &= \int dx \psi^*(x) [\hat{X}^2 \psi(x)] = \frac{15}{16} \int_{-1}^1 (1-x^2) [x^2(1-x^2)] = \frac{15}{16} \int_{-1}^1 (x^2 - 2x^4 + x^6) \\
&= \frac{15}{16} 2 \cdot \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{5} + \frac{1}{7} \right) = \frac{1}{7}.
\end{aligned} \tag{19}$$

iv) Calculez la relation de commutation des opérateurs $\hat{P}$ et $\hat{X}$, c'est-à-dire l'opérateur $[\hat{P}, \hat{X}] \equiv \hat{P}\hat{X} - \hat{X}\hat{P}$. Pour ce faire, il suffit de calculer l'effet de cet opérateur sur une fonction arbitraire $\psi(x)$.

On peut facilement comprendre la définition de $\hat{P}$, puisque si la fonction d'onde est une onde plane $\psi(x) = e^{ikx}$ (ayant donc un vecteur d'onde parfaitement défini),

elle est fonction propre de l'opérateur $\hat{P}$) et on a alors la certitude de mesurer la quantité de mouvement $p = \hbar k$ selon l'association de De Broglie

SOLUTION L'action de l'opérateur $[\hat{P}, \hat{X}] \equiv \hat{P}\hat{X} - \hat{X}\hat{P}$ est de transformer un fonction $\psi(x)$ en une nouvelle fonction $\tilde{\psi}(x) = [\hat{P}, \hat{X}] \psi(x)$.

Le calcul explicite de cette action sur une fonction arbitraire :

$$\begin{aligned} \hat{P}\hat{X}\psi(x) - \hat{X}\hat{P}\psi(x) &= \hat{P}[x\psi(x)] - \hat{X}\left[-i\hbar\frac{d}{dx}\psi(x)\right] \\ &= -i\hbar\left(\frac{d}{dx}[x\psi(x)] - x\left[\frac{d}{dx}\psi(x)\right]\right) \\ &= -i\hbar\left(\psi(x) + x\frac{d\psi(x)}{dx} - x\frac{d\psi(x)}{dx}\right) = -i\hbar\psi(x). \end{aligned} \quad (20)$$

L'action de ce commutateur sur n'importe quelle fonction est donc de la multiplier par la constante $-i\hbar$. L'opérateur correspond donc à un opérateur fort simple de multiplication par une constante. Par contre, le fait que cette constante ne soit pas nulle, implique qu'il existe une différence entre les deux façons d'ordonner les opérateurs ($\hat{P}\hat{X} \neq \hat{X}\hat{P}$). La position et la quantité de mouvement ne sont plus des nombres comme en mécanique classique où $px = xp$.

3. Évolution temporelle des valeurs moyennes quantiques

Considérant que l'évolution temporelle de la fonction $\psi(x, t)$ est donnée par l'équation de Schrödinger (en 1D) :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}(x)\right]\psi(x, t) \equiv \hat{H}\psi(x, t), \quad (21)$$

démontrez que l'évolution temporelle de la valeur moyenne quantique de l'observable A est donnée par $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{A}\rangle_{(t)} = \langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle_{(t)}$.

Indices :

1 - Montrez d'abord que $\hat{H}$ est un opérateur hermitique.

2 - Utilisez l'hermiticité pour prouver que la norme $\int dx\psi^*(x, t)\psi(x, t)$ ne change pas lors de l'évolution temporelle décrite par l'équation de Schrödinger.

SOLUTION

Pour une fonction d'onde dépendant maintenant explicitement du temps, il demeure vrai qu'à tout temps, la moyenne quantique d'un opérateur, à un temps donné, est :

$$\langle \hat{A} \rangle_{(t)} = \frac{\int dx \psi^*(x, t) [\hat{A} \psi(x, t)]}{\int dx \psi^*(x, t) \psi(x, t)}. \quad (22)$$

1- Hermiticité

$$\begin{aligned} \int dx \psi_1^*(x) [\hat{H} \psi_2(x)] &= \int dx \psi_1^*(x) \left[\frac{\hat{P}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{X}) \right] \psi_2(x) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int dx \psi_1^*(x) \frac{d^2 \psi_2(x)}{dx^2} + \int dx \psi_1^*(x) V(x) \psi_2(x). \end{aligned} \quad (23)$$

Puisqu'on potentiel doit être réel, on a $\psi_1^*(x) V(x) \psi_2(x) = [V(x) \psi_1(x)]^* \psi_2(x)$. En intégrant par partie le terme cinétique deux fois (tel qu'on l'a fait au problème précédent), on trouve aussi $\int dx \psi_1^*(x) \frac{d^2 \psi_2(x)}{dx^2} = \int dx \frac{d^2 \psi_1^*(x)}{dx^2} \psi_2(x)$. Par conséquent, on démontre bien que :

$$\begin{aligned} \int dx \psi_1^*(x) [\hat{H} \psi_2(x)] &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int dx \frac{d^2 \psi_1^*(x)}{dx^2} \psi_2(x) + \int dx [V(x) \psi_1(x)]^* \psi_2(x) \\ &= \int dx \left[\left(\frac{\hat{P}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{X}) \right) \psi_1(x) \right]^* \psi_2(x) = \int dx [\hat{H} \psi_1(x)]^* \psi_2(x) \end{aligned} \quad (24)$$

2- On peut écrire, pour l'évolution temporelle de la norme, que :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \int dx \psi^*(x, t) \psi(x, t) &= \int dx \left[\frac{i\hbar \partial \psi^*(x, t)}{\partial t} \cdot \psi(x, t) + \psi^*(x, t) \cdot \frac{i\hbar \partial \psi(x, t)}{\partial t} \right] \\ &= \int dx \left[\left[\frac{-i\hbar \partial \psi(x, t)}{\partial t} \right]^* \cdot \psi(x, t) + \psi^*(x, t) \cdot \frac{i\hbar \partial \psi(x, t)}{\partial t} \right] \\ &= \int dx \left[-[\hat{H} \psi(x, t)]^* \cdot \psi(x, t) + \psi^*(x, t) \cdot \hat{H} \psi(x, t) \right] \end{aligned} \quad (25)$$

qui, puisque l'Hamiltonien est hermitien, peut se réécrire en modifiant le premier terme, comme :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \int dx \psi^*(x, t) \psi(x, t) = \int dx \left[-\psi^*(x, t) \cdot \hat{H} \psi(x, t) + \psi^*(x, t) \cdot \hat{H} \psi(x, t) \right] = 0, \quad (26)$$

ce qui, puisque sa dérivée temporelle est nulle, indique que la norme ne change pas dans le temps. Une fonction d'onde normalisée ($\int dx \psi^*(x, t) \psi(x, t) = 1$ au temps $t = 0$, le demeurera donc.

Puisque la norme de la fonction d'onde ne change pas, on considère que la fonction d'onde est initialement normalisée et donc le demeure, de sorte que la dérivée temporelle de l'équation (22) est donnée par :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{A} \rangle_{(t)} &= \int dx \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(x, t) \right] \left[\hat{A} \psi(x, t) \right] + \psi^*(x, t) \cdot i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[\hat{A} \psi(x, t) \right] \\ &= \int dx \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(x, t) \right] \left[\hat{A} \psi(x, t) \right] + \psi^*(x, t) \cdot \hat{A} \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) \right] \end{aligned} \quad (27)$$

L'action de $\hat{A}$ et de la dérivée temporelle peut être échangée puisque l'opérateur $\hat{A}$ ne dépend pas lui-même du temps.

Ce faisant, on trouve, de l'équation de Schrödinger, que :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{A} \rangle_{(t)} = \int dx \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(x, t) \right] \left[\hat{A} \psi(x, t) \right] + \psi^*(x, t) \left[\hat{A} \hat{H} \psi(x, t) \right]. \quad (28)$$

Parallèlement, compte tenu de l'hermiticité de H , on sait, pour toute fonction ψ_2 , que :

$$\begin{aligned} \int dx \left[\hat{H} \psi(x, t) \right]^* \psi_2(x, t) &= \int dx \psi^*(x, t) \left[\hat{H} \psi_2(x, t) \right] \\ \int dx \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) \right]^* \psi_2(x, t) &= \int dx \psi^*(x, t) \left[\hat{H} \psi_2(x, t) \right]. \end{aligned} \quad (29)$$

Puisque $\psi_2(x, t) \equiv \hat{A} \psi(x, t)$ est justement une fonction quelconque, l'équation précédente peut être réécrite (puisque $[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t)]^* = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(x, t)$) comme :

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{A} \rangle_{(t)} &= \int dx [-\psi^*(x, t)] \hat{H} [\hat{A}\psi(x, t)] + \psi^*(x, t) \cdot \hat{A}\hat{H}\psi(x, t) \\
&= \int dx \psi^*(x, t) (\hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A}) \psi(x, t) = \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle_{(t)} \quad (30)
\end{aligned}$$