Mécanique quantique

I) Insuffisances de la mécanique classique.

Expérience de Franck et Hertz. (cf cours)

Loi de Balmer sur les transitions vers l'état excité : $\Delta E_{n,p} = K\left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ $n,p \in \mathbb{N}^*$

Pour H : $E_n = -\frac{13,6}{n^2}$ eV

Hypothèse de Bohr : $\vec{\sigma} = \vec{OM} \wedge m\vec{v} = n\hbar$ ($[\sigma] = J.s$, σ est le moment cinétique)

L'expérience des spectres d'émission de Balmer montre que le rayonnement est associé au mouvement d'une particule gravitant autour d'un noyau.

$\Rightarrow$ Onde et particule indissociables !

Catastrophe ultraviolette : Corps noir.

Loi de Stephan : $P = \sigma T^4$

Loi de Wien : $\lambda_{max} T = K$

$\left.\right\}$ Densité d'énergie par unité de temps : $u(\lambda) = \frac{8\pi k_B T}{\lambda^4}$

$\Rightarrow$ Théorie insuffisante, car divergence de u si $\lambda \to 0$.

Hypothèse de Planck : $u(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{e^{-\frac{hc}{\lambda kT}}}{1 - e^{-\frac{hc}{\lambda kT}}}$ avec k : constante de Boltzmann.

Variation "par sauts" des grandeurs physiques $\to$ notion de quantification.

$\to$ grandeur physique $\leftrightarrow$ observable. Valeurs prises varient discontinument.

Dualité onde-corpuscule :

Loi de de Broglie : $p = \frac{h}{\lambda}$

Rappel : p caractérise la particule ; et λ l'onde associée.

II) Postulats de la mécanique quantique.

Notion d'observable : à toute grandeur physique, on associe une observable renvoyant à un opérateur (à valeurs propres quantifiées).

Représentation d'un opérateur : introduction d'une base (algébrique) permettant d'écrire leur action

Opérateurs à connaître :

Impulsion / Quantité de mouvement : $\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$

Hamiltonien : $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ avec $\hat{T}$: énergie cinétique $\rightarrow \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\Delta}$
$\hat{V}$: énergie potentielle

Linéarité : $\hat{\Omega}(\lambda f + \mu g) = \lambda\hat{\Omega}(f) + \mu\hat{\Omega}(g)$

Notation de Dirac

Penser une fonction comme un vecteur dont les coordonnées sont les valeurs de f aux points successifs.

$\cdot\, |f\rangle = \sum f(x_0)|x_0\rangle$ $\quad f(x_0) \equiv \langle x_0|f\rangle$ "$|f\rangle$ projetée sur $|x_0\rangle$".

"$\sum$" se réfère plus à une intégration qu'à une somme : $|f\rangle = \int_{x_0\in\mathbb{R}} f(x_0)|x_0\rangle$

$\cdot\, \langle f|f\rangle = \underbrace{\iint_{x_0^* x_0} \langle x_0^*|f(x_0^*)f(x_0)|x_0\rangle}_{=\|f\|^2}$. Avec $\langle x_0^*|x_0\rangle = \delta_{x_0,x_0^*}$ $\rightarrow$ 1 si $x_0^* = x_0$, 0 sinon.

Hermiticité : $\hat{\Omega}$ hermitique ssi $\langle f|\hat{\Omega}|g\rangle = \langle g|\hat{\Omega}|f\rangle^*$

Thm : Si $\hat{\Omega}$ hermitique, alors $\hat{\Omega}$ diagonalisable dans une base orthonormée et valeurs propres réelles.

Soit $\hat{\Omega}$ un opérateur hermitique et soit $\{|f_n\rangle\}$ une base orthonormée de vecteurs propres associés aux valeurs propres ω_n.
Soit $|g\rangle$ une fonction quelconque : $|g\rangle = \sum_n c_n|f_n\rangle$.

On obtient :

$$\hat{\Omega}|g\rangle = \hat{\Omega}\Big(\sum_n c_n|f_n\rangle\Big) \overset{\text{linéarité}}{=} \sum_n c_n \hat{\Omega}|f_n\rangle \overset{\text{hermiticité}}{=} \sum_n \underbrace{c_n}_{\text{coordonnées}} \overbrace{\omega_n}^{\text{valeurs propres}} \underbrace{|f_n\rangle}_{\text{base.}}$$

Postulats fondamentaux :

- $\exists \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N, t)$ qui rend compte des pptés du Σ.

- Valeur moyenne : $\langle \hat{\Omega} \rangle = \dfrac{\langle \Psi | \hat{\Omega} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$

Si $\langle \Psi | \Psi \rangle = \underbrace{\int}_{3N \text{ variables}} \Psi^*(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N, t) \cdot \Psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N, t)\, d\tau \neq 1$, alors Ψ n'est pas normée.

Si $|\Psi\rangle$ est normée, $|\Psi\rangle$ est décomposée sur une base $\{|f_n\rangle\}_n$ de vecteurs propres de $\hat{\Omega}$.

- Commutateur entre $\hat{A}$ et $\hat{B}$: $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$.

  $\hat{A}$ et $\hat{B}$ commutent si $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. Si ces opérateurs sont diagonalisables, $\exists$ base commune de diagonalisation.

Équation de Schrödinger :

Soit un Σ composé de N particules. L'évolu° de Ψ répond à une =°.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$$ L'unité est J !

En décomposant $\Psi(x,t)$ en deux fonctions $\varphi(x)$ et $\theta(t)$, on arrive au système suivant :

$$\begin{cases} \dfrac{1}{\theta}\dfrac{d\theta}{dt} = \dfrac{E}{i\hbar} & \rightarrow \text{Solution : } \theta(t) = \theta_0\, e^{\frac{iEt}{\hbar}} \\ -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2\varphi}{dx^2} + \hat{V}\varphi = E\varphi & \Rightarrow \text{Équation de Schrödinger indépendante de } t. \end{cases}$$