

Les outils mathématiques de la mécanique quantique

Emmanuel Fromager



Institut de Chimie de Strasbourg - Laboratoire de Chimie Quantique -
Université de Strasbourg /CNRS

ECPM, Strasbourg, France

Reformulation de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

- En mécanique ondulatoire, l'équation de Schrödinger est une équation aux **dérivées partielles** où l'énergie E et la fonction d'onde $\varphi(\mathbf{r})$ sont **toutes deux inconnues** :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \times \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r})$$

- Difficile, *a priori*, de résoudre une telle équation de manière générale, d'où ces questions :

(1) Peut-on trouver une **solution analytique** ? Existe-t-il toujours des solutions ?

(2) La quantité E est interprétée comme une énergie : est-on sûr que seules des valeurs **réelles** de E ont une solution $\varphi(\mathbf{r})$ associée ? Ce n'est en effet pas évident de donner un sens physique à une énergie complexe ...

(3) Cette formulation n'est **pas assez générale** (elle ne permet pour l'instant de décrire qu'une seule particule) : ne pourrait-on pas réécrire l'équation de Schrödinger sous une forme facilement généralisable à n'importe quel système quantique ?

— Introduction d'**opérateurs** agissant sur les fonctions d'onde : $f \xrightarrow{\hat{O}} \hat{O}f$ où $f : \mathbf{r} \mapsto f(\mathbf{r})$
 $\hat{O}f : \mathbf{r} \mapsto (\hat{O}f)(\mathbf{r})$

Par exemple $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \longrightarrow (\hat{T}f)(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 f(\mathbf{r})$

$$\hat{V} = V(\mathbf{r})\times \longrightarrow (\hat{V}f)(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) \times f(\mathbf{r})$$

— L'équation de Schrödinger s'écrit ainsi $(\hat{H}\varphi)(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r})$

où $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \longleftarrow$ opérateur **hamiltonien**

— Analogie avec une **équation aux valeurs propres** : $[A]\mathbf{W} = \lambda\mathbf{W}$ où, par exemple,

$$[A] = \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \mathbf{W} = \begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \end{bmatrix}.$$

$$\begin{aligned} \mathbf{W} &\longleftrightarrow \{\varphi(\mathbf{r})\}_{\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3} \\ \lambda &\longleftrightarrow E \\ [A] &\longleftrightarrow \hat{H} \end{aligned}$$

Valeur et vecteur propres

- **Définition** : un **vecteur propre** \mathbf{W} de la matrice $[A]$ est un vecteur colonne **non nul** tel que $[A]\mathbf{W} = \lambda\mathbf{W}$ où λ est un nombre (réel ou complexe) que l'on appelle **valeur propre**.

- **Détermination de λ** : en notant $[\mathbf{1}] = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ la matrice identité, il vient

$$([A] - \lambda[\mathbf{1}])\mathbf{W} = 0.$$

Nous en déduisons que $([A] - \lambda[\mathbf{1}])$ n'est pas inversible sinon

$$([A] - \lambda[\mathbf{1}])^{-1}([A] - \lambda[\mathbf{1}])\mathbf{W} = 0 = \mathbf{W} \leftarrow \text{absurde !}$$

de sorte que

$$\det([A] - \lambda[\mathbf{1}]) = 0$$

- Dans notre exemple $\begin{vmatrix} \alpha - \lambda & \beta \\ \beta & \alpha - \lambda \end{vmatrix} = (\alpha - \lambda)^2 - \beta^2 = 0 \rightarrow \lambda = \alpha + \beta \text{ ou } \lambda = \alpha - \beta$

— Détermination de \mathbf{W} :

$$[A]\mathbf{W}_+ = (\alpha + \beta)\mathbf{W}_+ \longrightarrow \mathbf{W}_+ = w_+ \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$
$$[A]\mathbf{W}_- = (\alpha - \beta)\mathbf{W}_- \longrightarrow \mathbf{W}_- = w_- \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

où w_+ et w_- sont deux nombres complexes non nuls quelconques.

— Un vecteur colonne $\mathbf{W} = \begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \end{bmatrix}$ est la **représentation** d'un vecteur $\vec{w} = w_1 \vec{u}_1 + w_2 \vec{u}_2$ dans une base donnée $\{\vec{u}_1, \vec{u}_2\}$.

— La **représentation change** si l'on utilise une **autre base** mais **le vecteur reste le même** !

Par exemple, en posant $\vec{u}'_1 = \vec{u}_1 + \vec{u}_2$ et $\vec{u}'_2 = \vec{u}_1 - \vec{u}_2$,

$$\vec{w} = \frac{w_1}{2} (\vec{u}'_1 + \vec{u}'_2) + \frac{w_2}{2} (\vec{u}'_1 - \vec{u}'_2) \longrightarrow \mathbf{W}' = \begin{bmatrix} (w_1 + w_2)/2 \\ (w_1 - w_2)/2 \end{bmatrix}$$

- Considérons un espace vectoriel "abstrait" \mathcal{E}_N de dimension quelconque N (*qui n'a rien à voir avec l'espace réel à trois dimensions*) dont une base est notée $\{\vec{u}_i\}_{i=1,N}$. Tout vecteur \vec{w} de \mathcal{E}_N peut se décomposer dans cette base **discrète** :

$$\vec{w} = w_1 \vec{u}_1 + w_2 \vec{u}_2 + \dots + w_N \vec{u}_N = \sum_{i=1}^N w_i \vec{u}_i$$

- Nous adoptons désormais les **notations de Dirac** : tout vecteur \vec{v} de cet espace "abstrait" sera noté $|v\rangle$ et appelé "ket v ". On notera ainsi $|w\rangle$ tout élément (ket donc) de \mathcal{E}_N et on écrira

$$|w\rangle = \sum_{i=1}^N w_i |u_i\rangle$$

- En réécrivant l'équation de Schrödinger, nous avons fait précédemment une analogie entre un vecteur colonne \mathbf{W} et l'ensemble des valeurs $\varphi(\mathbf{r})$ que prend la fonction d'onde lorsque \mathbf{r} varie dans \mathbb{R}^3 .

$$|w\rangle \longleftarrow \mathbf{W} = \begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_N \end{bmatrix} \longleftrightarrow \{\varphi(\mathbf{r})\}_{\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3} \longrightarrow |\varphi\rangle = ?$$

- Cas d'un espace \mathcal{E}_∞ de dimension **infinie** et de **base continue** $\{|u_\xi\rangle\}_{\xi \in \mathbb{R}}$:

$$\forall |w\rangle \in \mathcal{E}_\infty, \quad |w\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi w(\xi) |u_\xi\rangle$$

- La fonction $w(\xi)$ **représente** le ket $|w\rangle$ dans la base $\{|u_\xi\rangle\}_{\xi \in \mathbb{R}}$.

- Cas d'une particule se déplaçant sur l'axe des x :

on peut construire, à partir de la fonction d'onde $\varphi(x)$ décrivant la particule, le ket

$$|\varphi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \varphi(x) |u_x\rangle.$$

Dans la suite on notera simplement $|x\rangle = |u_x\rangle$ le ket que l'on associera à l'état quantique **"la particule est à la position x "**.

- En mécanique quantique **les kets décrivent des états quantiques**. Il est donc usuel d'employer le mot "état" au lieu du mot "ket".

Espace des états quantiques et représentation $|\mathbf{r}\rangle$

- **Construction d'un espace vectoriel** décrivant les états possibles de la particule : on note

$$|x, y, z\rangle = |\mathbf{r}\rangle$$

le ket décrivant l'état "la particule est à la position \mathbf{r} ".

- L'ensemble des kets $|\mathbf{r}\rangle$ obtenus en faisant varier \mathbf{r} dans \mathbb{R}^3 forme l'espace vectoriel $\mathcal{E}_{\text{Schrödinger}}$ des états quantiques de la particule en théorie de Schrödinger : $\mathcal{E}_{\text{Schrödinger}} = \{|\mathbf{r}\rangle\}_{\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3}$.
- Différences notables entre $\mathcal{E}_{\text{Schrödinger}}$ et l'espace \mathcal{E}_N introduit précédemment : $\mathcal{E}_{\text{Schrödinger}}$ est un espace de **dimension infinie** dans lequel on passe **continûment** d'un vecteur (ou ket) de base à l'autre.
- Étant donnée une fonction d'onde $\varphi(\mathbf{r})$ décrivant la particule, le ket $|\varphi\rangle$ peut être construit comme suit

$$|\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \varphi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle$$

Espace des états quantiques et représentation $|\mathbf{r}\rangle$

- La fonction d'onde calculée en \mathbf{r} est alors interprétée comme la composante du ket $|\varphi\rangle$ selon le ket de base $|\mathbf{r}\rangle$. En d'autres termes, **la fonction d'onde est une représentation du ket $|\varphi\rangle$** qui existe donc indépendamment de la base et que nous appellerons tout simplement **état quantique de la particule**.

- En résumé,

$$\mathcal{E}_N \longleftrightarrow \mathcal{E}_{\text{Schrödinger}}$$

$$|w\rangle = \sum_{i=1}^N w_i |u_i\rangle \longleftrightarrow |\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \varphi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle$$

$$\sum_{i=1}^N \longleftrightarrow \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}$$

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_N \end{bmatrix} \longleftrightarrow \{\varphi(\mathbf{r})\}_{\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3}$$

Opérateur linéaire et représentation matricielle

- Un opérateur \hat{A} de l'espace vectoriel \mathcal{E}_N transforme un ket quelconque $|w\rangle$ de \mathcal{E}_N en un autre ket de \mathcal{E}_N noté $\hat{A}|w\rangle$.
- Dans la suite, tous les opérateurs que nous considérerons seront **linéaires**, c'est-à-dire qu'ils vérifient les relations suivantes :

$$\forall |v\rangle \in \mathcal{E}_N, \quad \forall |w\rangle \in \mathcal{E}_N, \quad \hat{A}(|v\rangle + |w\rangle) = \hat{A}|v\rangle + \hat{A}|w\rangle,$$

$$\forall \alpha \in \mathbb{C}, \quad \forall |w\rangle \in \mathcal{E}_N, \quad \hat{A}(\alpha|w\rangle) = \alpha\hat{A}|w\rangle.$$

- Du fait de sa linéarité, **si l'on sait comment \hat{A} agit sur les kets de base $\{|u_i\rangle\}_{i=1,N}$ alors on sait comment \hat{A} agit sur n'importe quel ket de \mathcal{E}_N et donc \hat{A} est parfaitement défini.**

Opérateur linéaire et représentation matricielle

En effet, si $\hat{A}|u_j\rangle = \sum_{i=1}^N A_{ij} |u_i\rangle$ et $|w\rangle = \sum_{j=1}^N w_j |u_j\rangle$ alors

$$\hat{A}|w\rangle = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^N A_{ij} w_j \right) |u_i\rangle$$

— Représentation matricielle dans la base $\{|u_i\rangle\}_{i=1,N}$:

$$\hat{A} \rightarrow [\hat{A}] = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_{N1} & A_{N2} & \dots & A_{NN} \end{bmatrix}, \quad \hat{A}|w\rangle \rightarrow \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^N A_{1j} w_j \\ \sum_{j=1}^N A_{2j} w_j \\ \vdots \\ \sum_{j=1}^N A_{Nj} w_j \end{bmatrix} = [\hat{A}] \begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_N \end{bmatrix} = [\hat{A}] \mathbf{W}$$

— **Notons** que la $j^{\text{ème}}$ colonne de la matrice $[\hat{A}]$ est tout simplement le vecteur colonne qui représente $\hat{A}|u_j\rangle$ dans la base $\{|u_i\rangle\}_{i=1,N}$.

Opérateur hamiltonien défini sur $\mathcal{E}_{\text{Schrödinger}}$

— Un opérateur $\hat{\mathcal{O}}$ agira sur l'espace des états quantiques de la particule $\mathcal{E}_{\text{Schrödinger}}$ comme suit,

$$\forall |\varphi\rangle \in \mathcal{E}_{\text{Schrödinger}}, \quad |\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \varphi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle \quad \text{et} \quad \boxed{\hat{\mathcal{O}}|\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} (\hat{\mathcal{O}}\varphi)(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle}$$

— Exemples : $\hat{T}|\varphi\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle$ et $\hat{V}|\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \times \varphi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle$

— Analogies avec \mathcal{E}_N :

$$\begin{array}{ccc} \mathcal{E}_N & \longleftrightarrow & \mathcal{E}_{\text{Schrödinger}} \\ |w\rangle = \sum_{i=1}^N w_i |u_i\rangle & \longleftrightarrow & |\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \varphi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle \\ \hat{A}|w\rangle = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^N A_{ij} w_j \right) |u_i\rangle & \longleftrightarrow & \hat{\mathcal{O}}|\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} (\hat{\mathcal{O}}\varphi)(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle \\ [\hat{A}] \mathbf{w} & \longleftrightarrow & \left\{ (\hat{\mathcal{O}}\varphi)(\mathbf{r}) \right\}_{\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3} \end{array}$$

Équation de Schrödinger pour un système quantique quelconque

- Cas de la particule : l'équation de Schrödinger réécrite sous la forme $(\hat{H}\varphi)(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r})$ est vérifiée pour n'importe quelle valeur de \mathbf{r} dans \mathbb{R}^3 . Ainsi

$$\int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} (\hat{H}\varphi)(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} E\varphi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle$$

soit $\boxed{\hat{H}|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle}$ ← forme **la plus générale** de l'Éq. de Schrödinger indépendante du temps

- Extension à n'importe quel système quantique :

- (1) **définir** l'espace des **états quantiques**
- (2) définir l'**opérateur hamiltonien** dans une base de cet espace

Exemple : créez votre propre théorie quantique. On considère l'espace des états $\mathcal{E}_{\text{étudiant}}$ d'un étudiant en considérant son humeur. On suppose que cet espace a pour dimension 2 et qu'une base est donnée par les kets $|u_1\rangle = |\text{☺}\rangle$ et $|u_2\rangle = |\text{☹}\rangle$.

Équation de Schrödinger pour un système quantique quelconque

Plusieurs représentations dans cette base sont possibles pour l'hamiltonien de l'étudiant :

— un **hamiltonien optimiste** serait représenté par $[\hat{H}] = \begin{bmatrix} -\varepsilon & 0 \\ 0 & +\varepsilon \end{bmatrix}$ avec $\varepsilon > 0$.

Ainsi $\hat{H}|\smile\rangle = -\varepsilon|\smile\rangle$ et $\hat{H}|\frown\rangle = +\varepsilon|\frown\rangle$.

L'état stationnaire (nous en reparlerons ...) et de plus basse énergie (**état fondamental**) est donc l'état "content" $|\smile\rangle$.

— un **hamiltonien pessimiste** serait représenté par $[\hat{H}] = \begin{bmatrix} +\varepsilon & 0 \\ 0 & -\varepsilon \end{bmatrix}$

L'état fondamental serait alors l'état "pas content" $|\frown\rangle$.

Équation de Schrödinger pour un système quantique quelconque

— un **hamiltonien réaliste** serait représenté par $[\hat{H}] = \begin{bmatrix} -\varepsilon & K \\ K & +\varepsilon \end{bmatrix}$ où K est un nombre réel.

On dit que K **couple les états** "content" et "pas content". L'état fondamental, dont l'énergie est $-\sqrt{\varepsilon^2 + K^2}$, est alors une **combinaison linéaire** des états "content" et "pas content".

Plus sérieusement, la reformulation de l'équation de Schrödinger indépendante du temps permet la construction d'une **théorie quantique générale** dans laquelle le système considéré n'est pas nécessairement une particule. Nous pourrions ainsi aborder les problèmes **multi-électroniques** (chimie quantique et physique du solide) mais également la **vibration** et **rotation** des 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 ...

Dans le cas de la particule, nous pourrions également inclure plus de degrés de liberté, le **spin** par exemple (théorie de Pauli) mais aussi le signe de l'énergie en théorie quantique **relativiste** (théorie de Dirac).

Produit scalaire

— **Produit scalaire** dans un repère cartésien (espace *réel* à trois dimensions) :

$$\text{si } \vec{u} = u_x \vec{e}_x + u_y \vec{e}_y + u_z \vec{e}_z \quad \text{et} \quad \vec{v} = v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$$

alors

$$\vec{u} \cdot \vec{v} = u_x v_x + u_y v_y + u_z v_z$$

— **Notation de Dirac** pour le produit scalaire dans notre espace "abstrait" : $|u\rangle \cdot |v\rangle \equiv \langle u|v\rangle$

— Généralisation : produit scalaire **complexe** satisfaisant les conditions suivantes

$$(1) \quad \|u\|^2 = \langle u|u\rangle \geq 0$$

$$(2) \quad \langle u|v\rangle = \langle v|u\rangle^* \quad \longleftarrow \text{complexe conjugué de } \langle v|u\rangle$$

$$(3) \quad \forall \alpha \in \mathbb{C}, \quad \langle u|\alpha v\rangle = \alpha \langle u|v\rangle \quad \longleftarrow \text{linéarité à droite}$$

$$(4) \quad \langle u|v+w\rangle = \langle u|v\rangle + \langle u|w\rangle \quad \longleftarrow \text{linéarité à droite}$$

Produit scalaire

Conséquences de (2) et (3), puis (2) et (4) :

$$(5) \quad \forall \alpha \in \mathbb{C}, \quad \boxed{\langle \alpha u | v \rangle = \alpha^* \langle u | v \rangle} \quad \longleftarrow \quad \text{anti-linéarité à gauche}$$

$$(6) \quad \langle u+v | w \rangle = \langle u | w \rangle + \langle v | w \rangle$$

— En dotant l'espace vectoriel \mathcal{E}_N d'un tel produit scalaire on obtient un espace dit de **Hilbert**. Une base orthonormée $\{|u_i\rangle\}_{i=1,N}$ vérifie

$$\boxed{\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}} \quad \longleftarrow \quad \text{symbole de Kronecker (vaut 1 si } i = j \text{ et 0 si } i \neq j \text{)}.$$

$$\text{— } \forall |w\rangle \in \mathcal{E}_N, \quad |w\rangle = \sum_{j=1}^N w_j |u_j\rangle \quad \longrightarrow \quad \langle u_i | w \rangle = w_i$$

Produit scalaire

Ainsi
$$|w\rangle = \sum_{i=1}^N \langle u_i | w \rangle |u_i\rangle = \sum_{i=1}^N |u_i\rangle \langle u_i | w \rangle$$

- Notion de "bra" : si $|\Psi\rangle$ est un ket de \mathcal{E}_N , son "bra" noté $\langle\Psi|$ est défini comme l'application de \mathcal{E}_N dans \mathbb{C} associant à tout ket $|w\rangle$ de \mathcal{E}_N le nombre complexe $\langle\Psi|w\rangle$ soit

$$|w\rangle \in \mathcal{E}_N \quad \xrightarrow{\langle\Psi|} \quad \langle\Psi|w\rangle \in \mathbb{C}$$

- On peut ainsi écrire $\forall |w\rangle \in \mathcal{E}_N$

$$|w\rangle = \left(\sum_{i=1}^N |u_i\rangle \langle u_i| \right) |w\rangle = \hat{1} |w\rangle \quad \text{où } \hat{1} \text{ est l'opérateur identité}$$

soit

$$\boxed{\sum_{i=1}^N |u_i\rangle \langle u_i| = \hat{1}}$$

← résolution de l'identité

Représentation matricielle en base orthonormée

— Soit \hat{A} un opérateur dans \mathcal{E}_N défini par les éléments de matrice A_{ij} comme suit

$$\hat{A}|u_j\rangle = \sum_{i=1}^N A_{ij} |u_i\rangle$$

On a donc pour une base orthonormée

$$\langle u_k | \hat{A} | u_j \rangle = A_{kj}$$

— En utilisant la résolution de l'identité il vient :

$$\hat{A} = \hat{1} \hat{A} \hat{1} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N A_{ij} |u_i\rangle \langle u_j|$$

Opérateur adjoint, opérateur hermitien

- **Définition** : soit \hat{A} un opérateur dans \mathcal{E}_N . L'opérateur **adjoint** qui lui est associé, et qui est noté \hat{A}^\dagger , est défini comme suit

$$\forall (|v\rangle, |w\rangle) \in \mathcal{E}_N^2, \quad \langle v|\hat{A}|w\rangle = \langle \hat{A}^\dagger v|w\rangle = \langle w|\hat{A}^\dagger|v\rangle^*$$

- Représentation matricielle de l'opérateur adjoint en base orthonormée :

$$[\hat{A}^\dagger]_{ij} = \langle u_i|\hat{A}^\dagger|u_j\rangle = A_{ji}^* \quad \text{soit} \quad [\hat{A}^\dagger] = \left([\hat{A}]^T\right)^* \quad \longleftarrow \text{trans-conjuguée de } [\hat{A}]$$

- **Définition** : un opérateur \hat{A} est dit **hermitien** (ou hermitique ou auto-adjoint) s'il est égal à son opérateur adjoint soit $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$.

- **Propriétés** d'un opérateur hermitien :

- (1) les valeurs propres d'un opérateur hermitien \hat{A} sont **réelles**
- (2) Il existe toujours une base orthonormée de \mathcal{E}_N constituée uniquement de vecteurs propres de \hat{A}

Opérateur adjoint, opérateur hermitien

- En imposant à l'opérateur hamiltonien d'être hermitien, quel que soit le système quantique étudié, on garantit que ses valeurs propres, que l'on interprète comme les énergies du système, sont réelles. De plus, une base orthonormée de vecteurs propres associés à ces énergies pouvant être déterminée, du fait de l'hermiticité de l'hamiltonien, cela signifie qu'il est toujours possible de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps.
- Une théorie quantique dans laquelle l'hamiltonien n'est pas hermitien pourrait conduire à des résultats non physiques (énergies complexes par exemple).
- Dans les théories quantiques conventionnelles (les seules que nous aborderons), l'hamiltonien sera systématiquement hermitien.

Postulats de la mécanique quantique sur les observables

(P1) On postule qu'il est possible d'associer à toute **observable** A (l'énergie par exemple) un opérateur hermitien \hat{A} dont les **valeurs propres** $\{a_i\}_{i=1,N}$ sont les seules valeurs qui pourront être mesurées pour A .

(P2) Soit $\{|u_i\rangle\}_{i=1,N}$ une base orthonormée de vecteurs propres de \hat{A} ,

$$\forall i \in [1, N], \quad \hat{A}|u_i\rangle = a_i |u_i\rangle.$$

On suppose que les a_i sont tous différents (**pas de dégénérescence**). Tout état quantique $|\varphi\rangle$ de \mathcal{E}_N peut se décomposer dans cette base :

$$|\varphi\rangle = \sum_{i=1}^N \langle u_i | \varphi \rangle |u_i\rangle$$

On postule alors que **la probabilité de mesurer** a_i pour l'observable A est

$$\mathcal{P}(a_i) = |\langle u_i | \varphi \rangle|^2$$

Condition de normalisation : d'après ces deux postulats, un état physique $|\varphi\rangle$ vérifie la condition

$$\sum_{i=1}^N \mathcal{P}(a_i) = 1 = \sum_{i=1}^N \langle u_i | \varphi \rangle^* \langle u_i | \varphi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi | u_i \rangle \langle u_i | \varphi \rangle = \langle \varphi | \varphi \rangle.$$

Postulats de la mécanique quantique sur les observables

Valeur moyenne de A :
$$\langle A \rangle = \sum_{i=1}^N a_i \mathcal{P}(a_i) = \langle \varphi | \hat{A} | \varphi \rangle.$$

(P3) Si a_i est mesuré, alors le système est dans l'état $|u_i\rangle$ (c'est-à-dire l'état propre associé au résultat mesuré) juste après la mesure.

Application : cas de la particule

— Espace des états quantiques : $\mathcal{E}_{\text{Schrödinger}} = \{|\mathbf{r}\rangle\}_{\mathbf{r}\in\mathbb{R}^3}$

— Base orthonormée :

$$\langle \mathbf{r}' | \mathbf{r} \rangle = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad \leftarrow \text{distribution de Dirac (généralisation du symbole de Kronecker)}$$

Formule à utiliser : $\forall f(\mathbf{r}) \quad \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = f(\mathbf{r}')$

— Produit scalaire entre deux kets :

$$\langle \Psi | \varphi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \Psi^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r})$$

— Condition de normalisation : $\langle \varphi | \varphi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} |\varphi(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad \leftarrow \text{comme en mécanique ondulatoire}$

— **Définition** : les opérateurs position \hat{x} , \hat{y} et \hat{z} sont définis comme suit

$$\hat{x} = x \times$$

$$\hat{y} = y \times$$

$$\hat{z} = z \times$$

Application : cas de la particule

— Valeur moyenne de la position x :

$$\langle x \rangle = \langle \varphi | \hat{x} | \varphi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} x |\varphi(\mathbf{r})|^2 \quad \longleftarrow \text{comme en mécanique ondulatoire}$$

— **Définition** : les opérateurs composantes de l'impulsion \hat{p}_x , \hat{p}_y et \hat{p}_z sont définis comme suit

$$\begin{aligned}\hat{p}_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{p}_y &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \\ \hat{p}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}\end{aligned}$$

— Valeur moyenne de la composante x de l'impulsion :

$$\langle p_x \rangle = \langle \varphi | \hat{p}_x | \varphi \rangle = -i\hbar \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r})}{\partial x} \quad \longleftarrow \text{comme en mécanique ondulatoire}$$

Complément sur le produit scalaire en base continue

— La **distribution de Dirac** $\delta(\xi)$ définie sur \mathbb{R} est telle que $\forall f(\xi), \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi f(\xi)\delta(\xi) = f(0)$.

$$\text{Ainsi } \forall \xi', \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi f(\xi)\delta(\xi' - \xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi f(\xi)\delta(\xi - \xi') = f(\xi')$$

— Cas d'un espace \mathcal{E} de **base continue orthonormée** $\{|u_\xi\rangle\}_{\xi \in \mathbb{R}}$: $\langle u_{\xi'} | u_\xi \rangle = \delta(\xi' - \xi)$

$$\forall |w\rangle \in \mathcal{E}, \quad |w\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi w(\xi) |u_\xi\rangle \longrightarrow \langle u_{\xi'} | w \rangle = w(\xi')$$

$$\forall |v\rangle \in \mathcal{E}, \quad |v\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi v(\xi) |u_\xi\rangle \longrightarrow \langle w | v \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi w(\xi)^* v(\xi)$$

— Distribution de Dirac définie sur \mathbb{R}^3 : $\delta(\mathbf{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$

$$\text{ainsi } \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \delta(x' - x)\delta(y' - y)\delta(z' - z)$$