

UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY

LICENCE DE PHYSIQUE - 3^{ÈME} ANNÉE

PARCOURS PHYSIQUE ET APPLICATIONS

Physique Quantique

AURÉLIEN GRABSCH - ANURADHA JAGANNATHAN - FABIAN ZOMER

Table des matières

1	Introduction historique	4
2	Mécanique ondulatoire	5
2.1	Description des états : la fonction d'onde	5
2.1.1	Mesure de la position de la particule	5
2.1.2	Les ondes planes	6
2.2	Paquets d'onde	7
2.3	Équation de Schrödinger	10
2.4	États stationnaires	11
2.5	Exemples pour des potentiels simples à 1D	12
2.5.1	Potentiel constant	12
2.5.2	Barrière de potentiel finie	12
2.5.3	Barrière de potentiel infinie	13
3	Outils mathématiques et formalisme de la physique quantique	14
3.1	Espace de Hilbert	14
3.2	Les opérateurs	16
3.2.1	Opérateur position	18
3.2.2	Opérateur impulsion	18
3.2.3	Projecteur, relation de fermeture	19
3.3	Ensemble complet d'observables qui commutent	22
4	Postulats de la physique quantique	24
5	L'oscillateur harmonique	29
5.1	Première approche	30
5.2	Formalisme des opérateurs création et annihilation	31

1 Introduction historique

2 Mécanique ondulatoire

2.1 Description des états : la fonction d'onde

En mécanique classique, la trajectoire d'une particule de masse m est décrite par sa position au cours du temps $\vec{r}(t)$. De cette trajectoire, on peut déduire la vitesse de la particule $\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}$, ainsi que son impulsion (ou quantité de mouvement) $\vec{p} = m\vec{v}$. L'énergie de cette particule est alors $E = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{potentielle}}$.

Une particule quantique présentant un caractère ondulatoire, la notion de trajectoire n'a plus de sens. Schrödinger a alors introduit la *fonction d'onde* $\psi(\vec{r}, t)$, afin de décrire l'aspect ondulatoire des objets quantiques. La fonction d'onde décrit **complètement** l'état de la particule.

Max Born donne à la fonction d'onde une interprétation probabiliste : $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ représente la densité de probabilité de présence d'une particule à l'instant t . C'est-à-dire qu'au temps t , la probabilité de trouver une particule dans un volume $d^3\vec{r}$ autour du point \vec{r} est donnée par :

$$dP = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r}$$

On dit que $\psi(\vec{r}, t)$ est l'amplitude de la densité de probabilité dP . Pour que $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ soit une densité de probabilité, elle doit être normalisée :

$$\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = 1$$

Propriétés mathématiques de la fonction d'onde :

- ψ peut être complexe : $\psi(\vec{r}, t) = A(\vec{r}, t)e^{i\theta(\vec{r}, t)}$, avec $A, \theta \in \mathbb{R}$;
- ψ est de carré sommable : $\int |\psi|^2 d\tau = 1$;
- ψ est continue, ψ' et ψ'' existent.

Remarque : Si deux fonctions d'onde ne diffèrent que par un facteur de phase ($\psi_2 = e^{i\alpha}\psi_1$), alors elles décrivent le même état.

2.1.1 Mesure de la position de la particule

Supposons que l'on souhaite mesurer la position de la particule à l'instant t . On utilise un appareil classique pour la mesure (ne nécessitant pas de description quantique). Si l'on prépare indépendamment N particules identiques dans le même état (donc décrites par la même fonction d'onde), on trouvera N résultats de mesure $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots$ distribués selon la loi de probabilité $dP = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r}$. La valeur moyenne de ces mesures est donnée par :

$$\langle \vec{r} \rangle = \int \vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r}.$$

On peut définir l'écart quadratique moyen pour chaque composante de $\vec{r} = (x, y, z)$:

$$(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \int x^2 |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} - \left(\int x |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} \right)^2.$$

De même pour Δy et Δz . Plus ces écarts quadratiques sont faibles, meilleure est la localisation de la particule.

2.1.2 Les ondes planes

Expression de ψ ?

Rappel : Les ondes planes vérifient l'équation des ondes (1D) :

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0,$$

dont les solutions sont :

$$y(x, t) = A \cos(kx - \omega t) + B \sin(kx - \omega t),$$

avec le vecteur d'onde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ où λ est la longueur d'onde et $\omega = 2\pi f$, avec f la fréquence. Cette onde se propage à la vitesse $v = \lambda f = \frac{\omega}{k}$.

Peut-on utiliser des ondes planes pour décrire des particules ? On rappelle **l'hypothèse de de Broglie** : à une particule qui a une quantité de mouvement $p = mv$, on peut associer une onde de longueur d'onde $\lambda = \frac{h}{p}$. On tente alors :

$$\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)},$$

où A est une constante. En comparant avec la solution de l'équation des ondes, on voit que ψ décrit une onde se déplaçant à la vitesse $v = \frac{\omega}{k}$.

L'hypothèse de de Broglie implique

$$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$

On a également la formule de Planck :

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

En se basant sur ces relations, on introduit l'**opérateur impulsion** :

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

ainsi que l'opérateur énergie (que l'on dénommera plus tard Hamiltonien) :

$$\hat{H} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}.$$

Ces deux opérateurs ont été introduits de telle sorte que pour une onde plane :

$$\hat{p}\psi = p\psi, \quad \hat{H}\psi = E\psi.$$

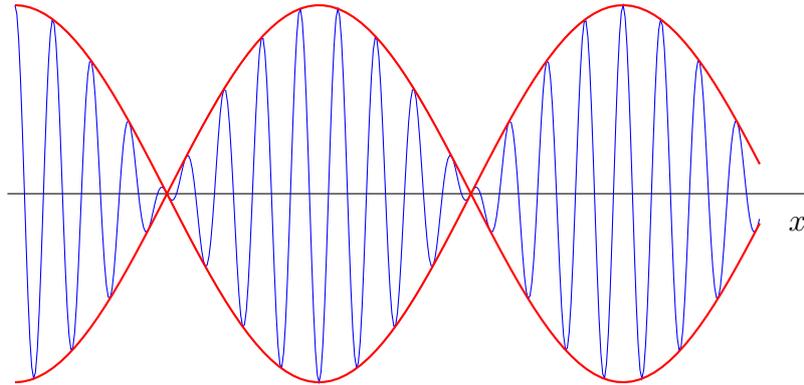
Cependant, une onde plane ne peut représenter une particule physique car ψ **n'est pas normalisable** : $|\psi|^2 = |A|^2$, donc $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx$ ne converge pas.

2.2 Paquets d'onde

Nous avons vu qu'une onde plane ne permet pas de décrire une particule car elle n'est pas normalisable. Mais nous pouvons essayer d'exprimer une fonction d'onde physique en terme d'ondes planes. Par exemple, considérons la somme de deux ondes planes :

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= e^{i(k_1x - \omega t)} + e^{i(k_2x - \omega t)}, \\ &= 2e^{-i\omega t} e^{ikx} \cos\left(\Delta k \frac{x}{2}\right),\end{aligned}$$

avec $\Delta k = k_1 - k_2$ et $k = \frac{k_1 + k_2}{2}$. On observe un phénomène de battements, c'est-à-dire que ψ oscille à l'intérieur d'une enveloppe sinusoidale.



On a :

$$|\psi(x, t)|^2 = 4 \cos^2\left(\Delta k \frac{x}{2}\right).$$

$|\psi|^2$ présente des maxima et des minima, mais n'est toujours pas normalisable.

La solution ? On introduit un *paquet d'onde* :

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int a(k) e^{i(kx - \omega t)} dk.$$

Il s'agit d'une transformée de Fourier.

Transformée de Fourier : rappels mathématiques :

Définition de la TF 1D :

$$\text{TF}[f(x)] = \hat{f}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} f(x) dx.$$

Transformée inverse :

$$\text{TF}^{-1}[\hat{f}(k)] = f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \hat{f}(k) dk.$$

En 3D :

$$\text{TF}[f(\vec{r})] = \hat{f}(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} f(\vec{r}) d^3\vec{r}.$$

Inverse :

$$\text{TF}^{-1}[\hat{f}(\vec{k})] = f(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{f}(\vec{k}) d^3\vec{k}.$$

Quelques propriétés :

Linéarité :

$$\text{TF}[Af + Bg] = A \times \text{TF}[f] + B \times \text{TF}[g],$$

Conjugaison :

$$\text{TF}[f(x)^*] = \hat{f}(-k)^*.$$

Relation de Parseval-Plancherel :

$$\int f(\vec{r})g(\vec{r})^* d^3\vec{r} = \int \hat{f}(\vec{k})\hat{g}(\vec{k})^* d^3\vec{k}.$$

En particulier, en prenant $f = g$:

$$\int |f(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int |\hat{f}(\vec{k})|^2 d^3\vec{k}.$$

Changement d'échelle (1D) :

$$\text{TF} \left[f \left(\frac{x}{a} \right) \right] = a \hat{f}(ak).$$

Dérivation :

$$\text{TF} \left[\frac{df}{dx} \right] = ik \hat{f}.$$

$$\text{TF} \left[\frac{d^n f}{dx^n} \right] = (ik)^n \hat{f}.$$

Changement de variable $p = \hbar k$ pour le paquet d'onde :

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \hat{\psi}(\vec{p}, t) e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} d^3\vec{p}.$$

La relation de Parseval-Plancherel donne :

$$\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = \int |\hat{\psi}(\vec{p}, t)|^2 d^3\vec{p} = 1.$$

Lors d'une mesure de l'impulsion, la probabilité de la trouver dans un volume $d^3\vec{p}$ entourant la valeur \vec{p} est :

$$d^3P(\vec{p}) = |\hat{\psi}(\vec{p}, t)|^2 d^3\vec{p}.$$

$\hat{\psi}$ est l'amplitude de la densité de probabilité dans l'espace des impulsions. On peut donc déduire la moyenne et la dispersion :

$$\langle \vec{p} \rangle = \int \vec{p} |\hat{\psi}(\vec{p}, t)|^2 d^3\vec{p},$$

$$(\Delta p_x)^2 = \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2 = \int p_x^2 |\hat{\psi}(\vec{p}, t)|^2 d^3\vec{p} - \left(\int p_x |\hat{\psi}(\vec{p}, t)|^2 d^3\vec{p} \right)^2.$$

Des propriétés des TFs, on en déduit :

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta z \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}$$

Ce sont les *relations d'incertitude d'Heisenberg*. Plus le support de ψ est localisé autour de x_0 , plus celui de $\hat{\psi}$ est étalé, et vice-versa.

Exemple : le paquet d'onde Gaussien

On considère un paquet d'onde Gaussien (par exemple pour $t = 0$) :

$$\psi(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/4}} e^{-\frac{x^2}{4\sigma^2}}.$$

Rappels mathématique : intégrales Gaussiennes :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}.$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma}} dx = \sqrt{2\pi\sigma}.$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma} + xy} dx = \sqrt{2\pi\sigma} e^{\frac{\sigma y^2}{2}}.$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{x^2}{2\sigma}} dx = 0.$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{2\sigma}} dx = \sigma \sqrt{2\pi\sigma}.$$

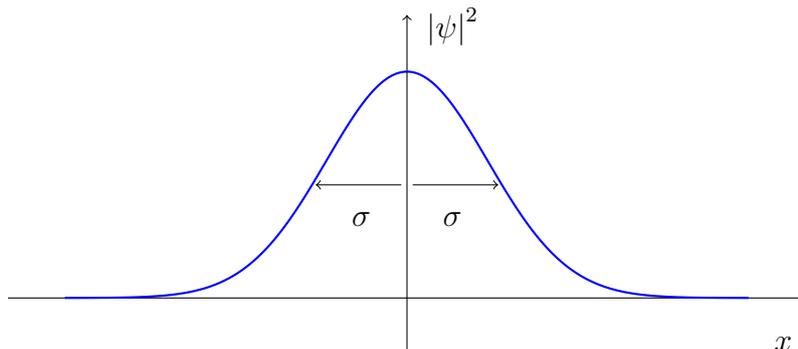
Cette dernière relation implique :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{2\sigma}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma}} dx} = \sigma.$$

On a bien :

$$\int |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx = 1.$$

ψ est un paquet d'onde de (demi-)largeur $\Delta x = \sigma$.



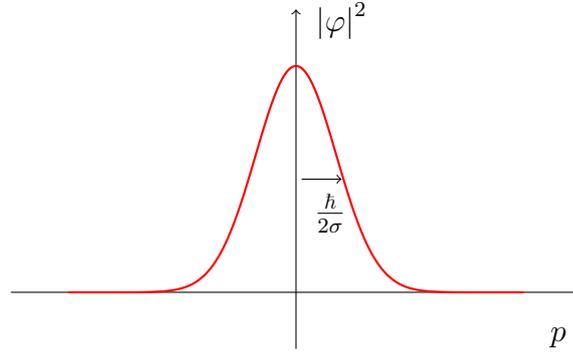
La distribution dans l'espace des impulsions est donnée par la transformée de Fourier de ψ :

$$\hat{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx = \left(\frac{2\sigma^2}{\pi\hbar^2} \right)^{1/4} e^{-p^2\sigma^2/\hbar}.$$

On peut vérifier la relation de Parseval-Plancherel :

$$\int |\hat{\psi}(p)|^2 dp = \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\frac{2\sigma^2}{\pi\hbar^2}} e^{-2p^2\sigma^2/\hbar} dp = 1.$$

En écrivant $|\hat{\psi}(p)|^2 \propto e^{-\frac{p^2}{2(\Delta p)^2}}$, on voit que $\hat{\psi}$ est un paquet d'onde dans l'espace des impulsions de (demi-)largeur $\Delta p = \frac{\hbar}{2\sigma}$.



On a alors, pour ce paquet d'onde :

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}.$$

Le paquet d'onde Gaussien est donc le paquet d'onde optimal pour la relation d'incertitude d'Heisenberg.

2.3 Équation de Schrödinger

En 1926, Erwin Schrödinger postule une équation d'évolution pour la fonction d'onde :

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

$V(\vec{r}, t)$ étant le potentiel dans lequel évolue la particule décrite par $\psi(\vec{r}, t)$. On introduit alors l'*Hamiltonien* :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V$$

L'équation de Schrödinger se réécrit alors :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi.$$

L'Hamiltonien est un opérateur qui regroupe l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Propriétés de l'équation de Schrödinger :

- linéarité : si ψ_1 et ψ_2 sont solutions de l'équation de Schrödinger, alors $\psi_1 + \psi_2$ est aussi solution ;
- elle est du premier ordre en temps : si on connaît ψ à l'instant $t = t_0$, alors on la connaît à tout instant.

Remarque : l'équation de Schrödinger ne se démontre pas ! C'est un postulat qui est vérifié à posteriori : ses prédictions sont conformes aux expériences.

2.4 États stationnaires

Quand le potentiel est indépendant du temps, $V(\vec{r}, t) = V(\vec{r})$, il existe des solutions *stationnaires* de l'équation de Schrödinger. Ce sont des solutions séparables :

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})g(t).$$

L'équation de Schrödinger (2.3) peut être réécrite

$$\frac{1}{\varphi(\vec{r})} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\vec{r}) + V(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \right) = i\hbar \frac{1}{g(t)} \frac{dg}{dt}(t).$$

Le membre de gauche ne dépendant que de \vec{r} et celui de droite que de t , cela implique que chaque membre est constant. Cette constante étant homogène à une énergie, dénotons la E . On a donc deux équations

$$\begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi + V(\vec{r})\varphi = E\varphi, \\ i\hbar \frac{dg}{dt} = Eg. \end{cases}$$

Les solutions de la seconde équation sont proportionnelles à $e^{-iEt/\hbar}$. Les solutions stationnaires sont alors de la forme

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar},$$

où φ est solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\boxed{\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi + V(\vec{r})\varphi = E\varphi}$$

En terme de l'Hamiltonien, cette équation se ré-écrit :

$$\hat{H}\varphi = E\varphi.$$

On dit que φ est fonction propre de \hat{H} associée à l'énergie propre E .

Propriétés des états stationnaires :

- si $V(x)$ est borné (même non continu), alors $\varphi(x)$ et $\varphi'(x)$ sont continues ;
- si $V(x_0) = \infty$, φ' est discontinue en x_0 , mais φ est continue.

2.5 Exemples pour des potentiels simples à 1D

2.5.1 Potentiel constant

Dans le cas où $V(x) = V_0$, l'équation de Schrödinger stationnaire s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = (E - V_0)\varphi.$$

Il faut alors distinguer 2 cas :

— $E > V_0$: introduisons $k = \sqrt{\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}}$. L'équation est donc

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -k^2\varphi,$$

dont les solutions sont de la forme :

$$\varphi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}.$$

Notons que l'on a alors

$$\psi(x, t) = \varphi(x)e^{-i\omega t} = Ae^{i(kx-\omega t)} + Be^{i(-kx-\omega t)},$$

avec $\hbar\omega = E - V_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Ce sont des ondes de de Broglie.

— $E < V_0$: on introduit alors $\alpha = \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}$, et on a :

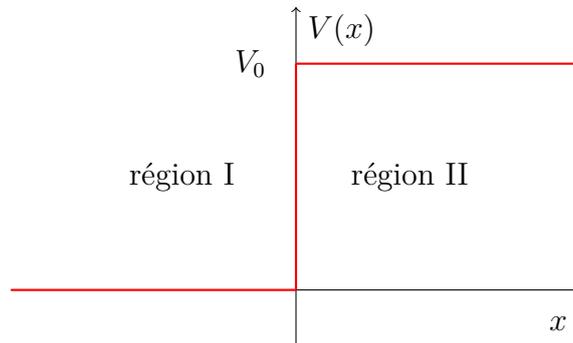
$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \alpha^2\varphi,$$

dont les solutions sont :

$$\varphi(x) = Ae^{\alpha x} + Be^{-\alpha x}.$$

2.5.2 Barrière de potentiel finie

On considère un potentiel constant par morceaux : pour $x < 0$, $V(x) = 0$, et pour $x > 0$, $V(x) = V_0 > 0$.



On suppose $0 < E < V_0$. Dans la région I, d'après le cas précédent, on a :

$$\varphi(x) = A_{\text{I}}e^{ikx} + B_{\text{I}}e^{-ikx},$$

avec $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ car $E > 0$. Dans la région II, comme $E < V_0$:

$$\varphi(x) = A_{\text{II}}e^{-\alpha x} + B_{\text{II}}e^{\alpha x},$$

avec $\alpha = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$. La fonction d'onde devant être normalisée, on ne peut avoir une solution qui diverge à l'infini, donc $B_{II} = 0$.

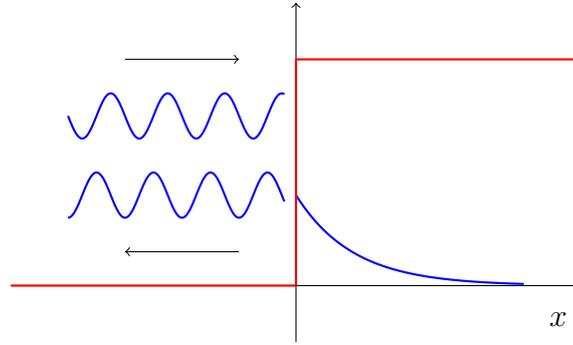
Le potentiel V étant borné, φ et φ' doivent être continues en 0. Cela impose les conditions suivantes :

$$\begin{cases} A_I + B_I = A_{II} \\ ik(A_I - B_I) = -\alpha A_{II} \end{cases}$$

Cela donne :

$$\frac{B_I}{A_I} = \frac{ik + \alpha}{ik - \alpha}, \quad \frac{A_{II}}{A_I} = \frac{2ik}{ik - \alpha}.$$

La condition de normalisation de la fonction d'onde fixe ensuite le dernier paramètre libre.



Dans la région I, la fonction d'onde est la superposition d'une onde incidente (se propageant vers la droite) et d'une onde réfléchie (se propageant vers la gauche). Dans la région II, la fonction d'onde décroît exponentiellement. Cela signifie que la probabilité de trouver la particule dans la région II n'est pas nulle ! C'est là une grande différence avec la physique classique où la particule ne peut pas franchir une barrière de potentiel plus élevée que son énergie cinétique. Ici, la particule pénètre la barrière sur une longueur de l'ordre de $1/\alpha$.

2.5.3 Barrière de potentiel infinie

On considère maintenant le cas d'une barrière infinie. C'est le cas précédent avec $V_0 = \infty$. Maintenant la particule ne peut franchir cette barrière, donc $\varphi(x) = 0$ pour $x > 0$. Dans la région $x < 0$, on a la même expression que précédemment. φ doit toujours être continue en zéro, donc $A_I + B_I = 0$, mais φ' n'est plus continue en $x = 0$.

3 Outils mathématiques et formalisme de la physique quantique

La fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$, solution de l'équation de Schrödinger, est une fonction de carré sommable ($\int |\psi|^2 = 1$) qui décrit entièrement l'état d'une particule quantique. Mais ce n'est pas la seule description possible. Nous avons vu que l'on peut de manière équivalente travailler avec la fonction d'onde dans l'espace des impulsions $\hat{\psi}(\vec{p}, t)$. Ces deux descriptions sont équivalentes et sont reliées par une transformation de Fourier. D'une certaine manière, la transformée de Fourier agit comme un changement de base dans un espace dans lequel les fonctions d'onde sont des vecteurs. Nous dirons qu'un état quantique est associé à un vecteur d'un espace de Hilbert, noté \mathcal{E}_H . $\psi(\vec{r}, t)$ et $\hat{\psi}(\vec{p}, t)$ sont alors des expressions de ce vecteur dans des bases différentes. L'idée est maintenant de traiter la fonction d'onde comme un objet géométrique, élément d'un espace vectoriel, et d'utiliser des outils d'algèbre linéaire pour en tirer des informations sur la physique du problème.

3.1 Espace de Hilbert

Un espace de Hilbert \mathcal{E}_H est un espace vectoriel sur \mathbb{C} , muni d'un produit scalaire hermitien. On appelle état un vecteur de l'espace \mathcal{E}_H . On note alors le vecteur d'état $|\psi\rangle$ (*notation de Dirac*). $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_H$. On dénomme $|\psi\rangle$ un "ket". Nous allons également considérer le dual de cet espace, noté \mathcal{E}_H^* . Les éléments de cet espace seront notés $\langle\psi|$ (que l'on appelle un "bra"). \mathcal{E}_H et \mathcal{E}_H^* sont en correspondance : à tout ket $|\psi\rangle$ de \mathcal{E}_H on peut associer un bra $\langle\psi|$ de \mathcal{E}_H^* , et vice-versa.

Produit scalaire : $\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \langle\psi_2|\psi_1\rangle^*$ ("braket" = crochet en anglais). Linéaire en $|\psi_2\rangle$, mais antilinéaire en $\langle\psi_1|$. On en déduit la norme :

$$\|\psi\| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}.$$

On imposera que les états physiques soient normés : $\|\psi\| = 1$.

Exemple : dans le cas où \mathcal{E}_H est de dimension fine n , on peut représenter les états sous forme de vecteur colonne :

$$|\psi_1\rangle = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix}, \quad |\psi_2\rangle = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix}.$$

Les bra associés sont alors des vecteurs ligne :

$$\langle\psi_1| = (u_1^* \quad u_2^* \quad \dots \quad u_n^*), \quad \langle\psi_2| = (v_1^* \quad v_2^* \quad \dots \quad v_n^*).$$

De telle sorte que le produit scalaire s'écrit :

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle = (u_1^* \quad u_2^* \quad \dots \quad u_n^*) \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^n u_i^* v_i = \langle\psi_2|\psi_1\rangle^*.$$

En particulier :

$$\|\psi_1\|^2 = \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = \sum_{i=1}^n |u_i|^2 = 1.$$

Dans ce cas, on associera $|u_i|^2$ à la probabilité que le système soit dans l'état i .

Dans le cas de $L^2(\mathbb{R}^3)$, espace des fonctions de carré sommable (dont font partie les fonctions d'onde), le produit scalaire est donné par :

$$\langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = \int \psi_2^*(\vec{r}) \psi_1(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

Remarque : la norme d'un état $|\psi\rangle$ est alors :

$$\|\psi\| = \sqrt{\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r}} = 1.$$

Base d'un espace de Hilbert :

Base discrète : $\{|u_i\rangle\}$. Elle est orthonormée si

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}.$$

Tout vecteur $|\psi\rangle$ de \mathcal{E}_H peut s'écrire

$$|\psi\rangle = \sum_i a_i |u_i\rangle,$$

avec $a_i = \langle u_i | \psi \rangle \in \mathbb{C}$.

Base continue : on remplace l'index i discret par une variable continue x . Les sommes sur i deviennent alors des intégrales sur x : $\sum_i \rightarrow \int dx$. On note maintenant les vecteurs de base $|x\rangle$. L'orthonormalisation de la base s'écrit maintenant

$$\langle x' | x \rangle = \delta(x - x'),$$

avec δ la fonction delta de Dirac qui vérifie $\int f(x) \delta(x - y) dx = f(y)$. La décomposition d'un vecteur $|\psi\rangle$ sur cette base s'écrit maintenant :

$$|\psi\rangle = \int \langle x | \psi \rangle |x\rangle dx = \int \psi(x) |x\rangle dx,$$

où l'on identifie le produit scalaire entre l'état et le vecteur de base à la fonction d'onde :

$$\langle x | \psi \rangle = \psi(x)$$

On a ici exprimé le vecteur $|\psi\rangle$ sur la base des positions x . On pourrait aussi l'exprimer sur la base des impulsions p :

$$|\psi\rangle = \int |p\rangle \langle p | \psi \rangle dp = \int \hat{\psi}(p) |p\rangle dp,$$

et cette fois, on obtient la fonction d'onde dans l'espace des p via :

$$\boxed{\langle p|\psi\rangle = \hat{\psi}(p)}$$

Si l'on considère deux états $|\psi_1\rangle = \int \psi_1(x)|x\rangle dx$ et $|\psi_2\rangle = \int \psi_2(x')|x'\rangle dx'$, leur produit scalaire est alors :

$$\langle \psi_2|\psi_1\rangle = \int dx \int dx' \psi_2^*(x')\psi_1(x)\langle x'|x\rangle = \int \psi_2^*(x)\psi_1(x)dx.$$

On aurait également pu l'écrire à partir de l'expression dans la base des impulsions p , et l'on aurait obtenu :

$$\langle \psi_2|\psi_1\rangle = \int \hat{\psi}_2^*(p)\hat{\psi}_1(p)dp.$$

Ces deux expressions sont bien égales : c'est la relation de Parseval-Plancherel.

En 3D, on a de même :

$$\langle \vec{r}'|\vec{r}\rangle = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}'),$$

avec $\delta^{(3)}(\vec{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$.

3.2 Les opérateurs

Exemple : opérateurs sur des vecteurs de l'espace \mathbb{R}^3 .

Un opérateur agit sur un vecteur et renvoie un autre vecteur de l'espace :

$$\vec{V} \rightarrow \vec{V}'.$$

On peut alors écrire

$$\vec{V}' = \hat{A}\vec{V},$$

où \hat{A} est une matrice 3×3 , dont l'expression dépend de la base dans laquelle on exprime \vec{V} et \vec{V}' . Par exemple, si l'on considère la réflexion par rapport à l'origine :

$$\vec{V} \rightarrow \vec{V}' = -\vec{V},$$

l'opérateur associé est $\hat{A} = -\hat{I}$, où \hat{I} désigne l'opérateur identité. On peut aussi regarder le cas d'une rotation dans l'espace muni d'un repère (O, x, y, z) . Pour une rotation autour de l'axe (Ox) d'angle θ :

$$\vec{V}' = \hat{R}_x(\theta)\vec{V},$$

avec

$$\hat{R}_x(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}.$$

Opérateur linéaire : un opérateur \hat{A} est linéaire si pour tous vecteurs \vec{x} , \vec{y} et tous scalaires a, b $\hat{A}(a\vec{x} + b\vec{y}) = a\hat{A}\vec{x} + b\hat{A}\vec{y}$. Avec la notation de Dirac :

$$\hat{A}(a|\psi_1\rangle + b|\psi_2\rangle) = a\hat{A}|\psi_1\rangle + b\hat{A}|\psi_2\rangle.$$

Remarque : $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \in \mathcal{E}_H$ et $\hat{A}|\psi_1\rangle, \hat{A}|\psi_2\rangle \in \mathcal{E}_H$ aussi.

Valeurs propres et vecteurs propres d'un opérateur : s'il existe un vecteur $|\psi\rangle \neq 0$ tel que

$$\hat{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle,$$

avec $\lambda \in \mathbb{C}$, on dit que $|\psi\rangle$ est un vecteur (ou état) propre de \hat{A} , pour la valeur propre λ .

- s'il n'y a qu'un seul vecteur propre indépendant associé à la valeur propre λ , on dit que λ est non-dégénérée ;
- s'il y a m vecteurs propres indépendants associés à la valeur propre λ , on dit que λ est dégénérée m fois.

Par exemple, si $\hat{A}|\psi_1\rangle = \lambda|\psi_1\rangle$ et $\hat{A}|\psi_2\rangle = \lambda|\psi_2\rangle$, et la seule solution de $a|\psi_1\rangle + b|\psi_2\rangle = 0$ est $a = b = 0$, alors λ est dégénéré 2 fois.

Commutateur : On appelle commutateur de 2 opérateurs \hat{A} et \hat{B} , et on note $[\hat{A}, \hat{B}]$, l'opérateur défini par :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}.$$

Opérateur adjoint : On note \hat{A}^\dagger l'opérateur adjoint de \hat{A} défini par :

$$\langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{A}^\dagger | \psi_1 \rangle^*, \quad \forall |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle.$$

Opérateur hermitien (ou auto-adjoint) : on dit qu'un opérateur est hermitien si

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A}.$$

Dans un espace de dimension finie, si l'on se donne une base $\{|\psi_i\rangle\}$, alors \hat{A} est donné par une matrice dont les éléments sont :

$$A_{ij} = \langle \psi_j | \hat{A} | \psi_i \rangle.$$

On a alors :

$$(A^\dagger)_{ij} = A_{ji}^*.$$

Si $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$, alors A_{ij} et A_{ji} sont complexe conjugués. Cela implique que les termes diagonaux ($i = j$) sont réels.

Règles de conjugaison hermitique :

- $(|\psi\rangle)^\dagger = \langle \psi|$,
- $(\langle \psi|)^\dagger = |\psi\rangle$,
- pour $a \in \mathbb{C}$, $a^\dagger = a^*$,
- pour deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} , $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = (\hat{B}\hat{A})^\dagger$.

Quelques propriétés des opérateurs hermitiens :

- Les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont réelles :
Si $\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$, alors $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = a \langle \psi | \psi \rangle$. De même, on peut écrire l'équation pour le conjugué hermitique : $\langle \psi | \hat{A}^\dagger = \langle \psi | \hat{A} = a^* \langle \psi |$, donc $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = a^* \langle \psi | \psi \rangle$. En comparant ces deux expressions, on a $a^* = a$, donc $a \in \mathbb{R}$;

— 2 vecteurs propres associés à des valeurs propres distinctes sont orthogonaux :

Si $\hat{A}|\psi_1\rangle = a_1|\psi_1\rangle$ et $\hat{A}|\psi_2\rangle = a_2|\psi_2\rangle$, alors on a : $\langle\psi_2|\hat{A}|\psi_1\rangle = a_1\langle\psi_2|\psi_1\rangle$ et $\langle\psi_1|\hat{A}|\psi_2\rangle = a_2\langle\psi_1|\psi_2\rangle$. Le conjugué hermitique de cette dernière relation donne $\langle\psi_2|\hat{A}^\dagger|\psi_1\rangle = a_2^*\langle\psi_2|\psi_1\rangle$. Comme \hat{A} est hermitien et $a_2 \in \mathbb{R}$, on cela donne $\langle\psi_2|\hat{A}|\psi_1\rangle = a_2\langle\psi_2|\psi_1\rangle$. On a donc deux expressions de $\langle\psi_2|\hat{A}|\psi_1\rangle$:

$$\langle\psi_2|\hat{A}|\psi_1\rangle = a_2\langle\psi_2|\psi_1\rangle = \langle\psi_2|\hat{A}|\psi_1\rangle = a_1\langle\psi_2|\psi_1\rangle.$$

Comme $a_1 \neq a_2$, cela implique $\langle\psi_2|\psi_1\rangle = 0$.

Moyenne d'un opérateur : on appelle moyenne d'un opérateur \hat{A} dans l'état $|\psi\rangle$, et on note $\langle A \rangle$, la quantité :

$$\langle A \rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle.$$

3.2.1 Opérateur position

L'opérateur position \hat{x} correspond à la multiplication par x :

$$\langle\psi_1|\hat{x}|\psi_2\rangle = \int \psi_1^*(x)x\psi_2(x)dx.$$

On peut regarder son adjoint :

$$\begin{aligned} \langle\psi_2|\hat{x}^\dagger|\psi_1\rangle &= \langle\psi_1|\hat{x}|\psi_2\rangle^* = \left(\int \psi_1^*(x)x\psi_2(x)dx \right)^* \\ &= \int \psi_2^*(x)x\psi_1(x)dx = \langle\psi_2|\hat{x}|\psi_1\rangle. \end{aligned}$$

Ceci étant valable pour tous les états $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$, on a

$$\boxed{\hat{x}^\dagger = \hat{x}}$$

L'opérateur position est donc hermitien.

3.2.2 Opérateur impulsion

L'opérateur impulsion est tel que

$$\langle p \rangle = \langle\psi|\hat{p}|\psi\rangle = \int p |\hat{\psi}(p)|^2 dp = \int \hat{\psi}^*(p)p\hat{\psi}(p),$$

où l'on a noté $\hat{\psi}$ la fonction d'onde dans l'espace des impulsions :

$$\hat{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \psi(x)e^{-ipx/\hbar}dx.$$

On peut retrouver l'expression de l'opérateur \hat{p} dans l'espace des positions via la relation de Parseval-Plancherel : $\int f^*(x)g(x)dx = \int \hat{f}^*(p)\hat{g}(p)dp$, avec $\hat{f}(p) = \hat{\psi}(p)$ et $\hat{g}(p) = p\hat{\psi}(p)$. On a donc $f(x) = \psi(x)$ et

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int p\hat{\psi}(p)e^{ipx/\hbar}dp \quad (\text{transformée de Fourier inverse}).$$

Après intégration par parties, on trouve :

$$g(x) = -i\hbar\psi'(x).$$

Donc on a :

$$\langle p \rangle = \langle \psi | \hat{p} | \psi \rangle = \int \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi(x) dx,$$

ceci justifie l'expression de l'opérateur \hat{p} :

$$\boxed{\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}}$$

On peut également regarder l'adjoint de \hat{p} :

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | \hat{p}^\dagger | \psi_1 \rangle &= \langle \psi_1 | \hat{p} | \psi_2 \rangle^* \\ &= \left(\int \psi_1^*(x) (-i\hbar) \psi_2'(x) dx \right)^* \\ &= i\hbar \int \psi_2'(x)^* \psi_1(x) dx \\ &= -i\hbar \int \psi_2(x)^* \psi_1'(x) dx \\ &= \langle \psi_2 | \hat{p} | \psi_1 \rangle, \end{aligned}$$

où l'on a effectué une intégration par parties entre les lignes 3 et 4. A nouveau, ceci étant valable pour tous les états $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$, on a

$$\boxed{\hat{p}^\dagger = \hat{p}}$$

L'opérateur impulsion \hat{p} est aussi hermitien.

On peut calculer le commutateur de cet opérateur avec l'opérateur position en l'appliquant sur une fonction d'onde :

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}] \psi(x) &= \hat{x} \hat{p} \psi(x) - \hat{p} \hat{x} \psi(x), \\ &= -i\hbar x \frac{d\psi}{dx} + i\hbar \frac{d}{dx} (x\psi(x)), \\ &= -i\hbar x \frac{d\psi}{dx} + i\hbar x \frac{d\psi}{dx} + i\hbar \psi(x), \\ &= i\hbar \psi(x), \end{aligned}$$

ce que l'on note en général :

$$\boxed{[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar}$$

3.2.3 Projecteur, relation de fermeture

Considérons un état $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_H$, normé : $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. Introduisons alors

$$\hat{P}_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|.$$

Il s'agit d'un opérateur. En effet, si l'on considère un état $|\chi\rangle \in \mathcal{E}_H$, alors :

$$\hat{P}_\psi|\chi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\chi\rangle = c|\psi\rangle \in \mathcal{E}_H,$$

avec $c = \langle\psi|\chi\rangle$. On voit que $\hat{P}_\psi|\chi\rangle$ est proportionnel à $|\psi\rangle$. Cet opérateur est hermitien :

$$\hat{P}_\psi^\dagger = (|\psi\rangle\langle\psi|)^\dagger = |\psi\rangle\langle\psi| = \hat{P}_\psi.$$

De plus, si l'on applique cet opérateur deux fois sur le même état :

$$\hat{P}_\psi^2|\chi\rangle = c\hat{P}_\psi|\psi\rangle = c\langle\psi|\psi\rangle|\psi\rangle = c|\psi\rangle = \hat{P}_\psi|\chi\rangle.$$

On a donc $\hat{P}_\psi^2 = \hat{P}_\psi$. On dit que \hat{P}_ψ est un projecteur sur l'état $|\psi\rangle$. C'est l'analogie de la projection orthogonale sur un vecteur de l'espace en géométrie.

Exemple en dimension finie : Considérons le cas où \mathcal{E}_H est de dimension 2, avec pour base orthonormale :

$$|u_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |u_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

On a alors, par exemple :

$$\hat{P}_1 = |u_1\rangle\langle u_1| = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

De même, on a :

$$\hat{P}_2 = |u_2\rangle\langle u_2| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Pour tout vecteur

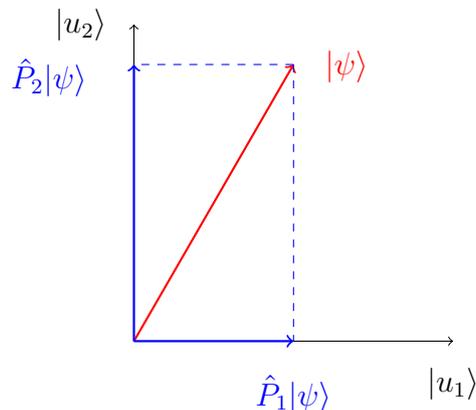
$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix},$$

on a alors :

$$\hat{P}_1|\psi\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Et aussi :

$$\hat{P}_2|\psi\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_2 \end{pmatrix}.$$



Remarque : on peut projeter sur n'importe quel vecteur, pas uniquement sur des vecteurs de base. Par exemple, si l'on considère

$$|v\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix},$$

alors, le projecteur sur cet état s'écrit :

$$\hat{P}_v = |v\rangle\langle v| = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Relation de fermeture : dans l'exemple précédent, on a :

$$\hat{P}_1 + \hat{P}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{I},$$

ce que l'on peut écrire :

$$\sum_i |u_i\rangle\langle u_i| = \hat{I}.$$

On appelle cette dernière relation *relation de fermeture*. Elle est tout à fait générale : la somme des projecteurs sur tous les vecteurs de base est égale à l'identité.

On peut aussi écrire une relation de fermeture dans le cas d'une base continue :

$$\boxed{\int |x\rangle\langle x| dx = \hat{I}}$$

Si l'on applique cette relation à un ket $|\psi\rangle$, cela donne :

$$\int |x\rangle\langle x|\psi\rangle dx = |\psi\rangle,$$

ce qui est exactement la décomposition d'un ket $|\psi\rangle$ sur la base continue $|x\rangle$ que l'on a écrite précédemment. On peut aussi écrire une relation de fermeture pour la base des $|p\rangle$:

$$\boxed{\int |p\rangle\langle p| dp = \hat{I}}$$

Projecteur sur un sous-espace :

Considérons des vecteurs $|u_n\rangle$ orthonormés : $\langle u_i|u_j\rangle = \delta_{ij}$.

$$\hat{P} = \sum_n |u_n\rangle\langle u_n|$$

est le projecteur sur le sous-espace de \mathcal{E}_H engendré par les $|u_n\rangle$.

Exemple : Considérons le cas où \mathcal{E}_H est de dimension 3, avec pour base orthonormale :

$$|u_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |u_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |u_3\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

On a alors, par exemple :

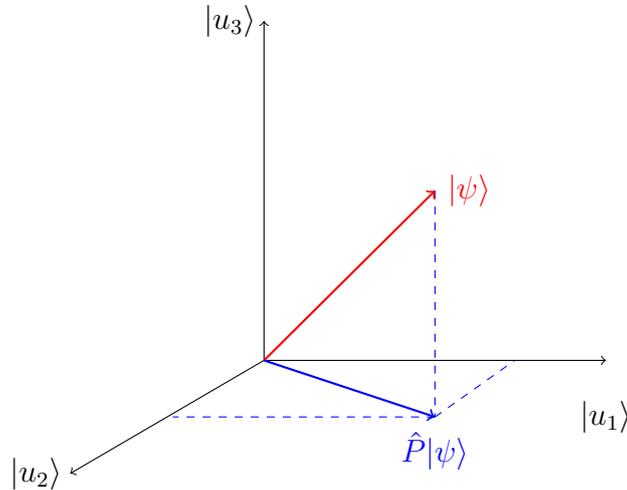
$$\hat{P}_1 = |u_1\rangle\langle u_1| = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{P}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{P}_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Le projecteur sur le sous-espace engendré par $|u_1\rangle$ et $|u_2\rangle$ est :

$$\hat{P} = \hat{P}_1 + \hat{P}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Pour un vecteur

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{pmatrix}, \quad \hat{P}|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ 0 \end{pmatrix}.$$



3.3 Ensemble complet d'observables qui commutent

On commence par donner le résultat suivant : deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} qui commutent ($[\hat{A}, \hat{B}] = 0$) sont diagonalisables dans la même base. C'est-à-dire qu'il existe une base de \mathcal{E}_H constituée de vecteurs propres communs à \hat{A} et \hat{B} . Cela se généralise à plus de 2 opérateurs.

Exemple :

On considère un espace de Hilbert de dimension 3, dont une base orthonormale est donnée par :

$$|u_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |u_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad |u_3\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

On s'intéresse aux opérateurs donnés dans cette base par les matrices :

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{B} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

On peut vérifier que \hat{A} et \hat{B} commutent : $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. On peut donc trouver une base de vecteurs propres communs à \hat{A} et \hat{B} :

$$|e_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|u_1\rangle + |u_3\rangle), \quad |e_2\rangle = |u_2\rangle, \quad |e_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|u_1\rangle - |u_3\rangle).$$

En coordonnées dans la base $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$, cela donne :

$$|e_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad |e_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |e_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}.$$

On a alors $\hat{A}|e_1\rangle = |e_1\rangle$, $\hat{A}|e_2\rangle = 0$, $\hat{A}|e_3\rangle = |e_3\rangle$, $\hat{B}|e_1\rangle = |e_1\rangle$, $\hat{B}|e_2\rangle = |e_2\rangle$ et $\hat{B}|e_3\rangle = -|e_3\rangle$. On peut regrouper les valeurs propres dans un tableau :

	\hat{A}	\hat{B}
$ e_1\rangle$	1	1
$ e_2\rangle$	0	1
$ e_3\rangle$	1	-1

On voit sur ce tableau qu'il suffit de donner les valeurs propres associées aux opérateurs \hat{A} et \hat{B} pour déterminer un unique vecteur propre commun à ces deux opérateurs. On dit que \hat{A} et \hat{B} forment un ensemble complet d'observables qui commutent.

Définition : Un ensemble complet d'observables qui commutent (ou **ECOC**) est un ensemble d'opérateurs hermitiens \hat{A}, \hat{B}, \dots dont la donnée d'un jeu de valeurs propres a, b, \dots suffit à déterminer un unique vecteur de base (à une constante multiplicative près) de \mathcal{E}_H .

Remarque : Si un opérateur n'a pas de valeur propre dégénérée, alors il forme un ECOC à lui seul (à chaque valeur propre est associé un unique vecteur propre, toujours à une constante près).

Par exemple

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

a pour valeurs propres $+1$ et -1 , associées respectivement aux vecteurs $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Donc une valeur propre détermine un unique vecteur propre.

4 Postulats de la physique quantique

Postulat 1 : Description de l'état d'un système

À chaque système physique est associé un espace de Hilbert \mathcal{E}_H . À tout instant t , l'état du système est décrit par un vecteur normé $|\psi(t)\rangle \in \mathcal{E}_H$. C'est à dire $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 1$.

Exemple : pour une particule libre à une dimension, $\mathcal{E}_H = L^2(\mathbb{R})$, espace des fonctions de carré sommable.

Conséquence : Principe de superposition :

Toute combinaison linéaire d'états $|\psi_i\rangle \in \mathcal{E}_H$:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^n c_i |\psi_i\rangle,$$

avec les $c_i \in \mathbb{C}$ tels que $\langle\psi|\psi\rangle = 1$, est un vecteur d'état possible.

Remarque : un vecteur d'état est défini à un facteur de phase $e^{i\theta}$, $\theta \in \mathbb{R}$ près : $|\psi\rangle$ et $e^{i\theta}|\psi\rangle$ représentent le même état.

Postulat 2 : Description des grandeurs physiques :

À toute grandeur physique A est associé un opérateur hermitien \hat{A} agissant sur les vecteurs de \mathcal{E}_H . On dit que \hat{A} est l'observable représentant la grandeur physique A .

Exemples : $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, énergie cinétique : $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$. Et à 3 dimensions : $\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}$, et $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$.

Postulat 3 : Résultat d'une mesure :

Le résultat de la mesure d'une grandeur physique A ne peut être qu'une des valeurs propres de l'observable \hat{A} associée.

Conséquences :

- \hat{A} étant hermitien, ses valeurs propres sont réelles. Le résultat d'une mesure donne donc toujours une valeur réelle ;
- si le spectre de \hat{A} est discret (les valeurs propres sont indexées par un entier), alors les résultats de mesure sont quantifiés ;
- en mesurant la même grandeur physique sur différents systèmes préparés dans le même état, on peut trouver des résultats différents (correspondant à des valeurs propres différentes). La physique quantique n'est pas déterministe au sens classique.

Postulat 4 : Probabilités des résultats de mesure :

Pour une valeur propre non dégénérée a_n de \hat{A} , associée à un vecteur propre $|\alpha_n\rangle$, la probabilité de trouver a_n lors d'une mesure de A sur un état $|\psi\rangle$ est donnée par

$$\mathcal{P}(a_n) = |\langle \alpha_n | \psi \rangle|^2.$$

Si l'on décompose $|\psi\rangle$ sur la base des vecteurs propres de \hat{A} :

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n \langle \alpha_n | \psi \rangle |\alpha_n\rangle,$$

alors $\mathcal{P}(a_n) = |\langle \alpha_n | \psi \rangle|^2 = |c_n|^2$.

Si \hat{A} a des valeurs propres dégénérées :

$$|\psi\rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{d_n} c_{n,i} \langle \alpha_n, i | \psi \rangle |\alpha_n, i\rangle,$$

où i indice les d_n différents vecteurs ayant la même valeur propre a_n : $\hat{A}|\alpha_n, i\rangle = a_n|\alpha_n, i\rangle$. La probabilité qu'une mesure donne a_n est alors :

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{d_n} |c_{n,i}|^2 = \sum_{i=1}^{d_n} |\langle \alpha_n, i | \psi \rangle|^2.$$

La normalisation de la probabilité est alors équivalente à la normalisation de la fonction d'onde :

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{d_n} |c_{n,i}|^2 = 1.$$

On peut réécrire toutes ces relations en termes de projecteurs : si l'on note \hat{P}_n le projecteur sur le sous-espace propre associé à la valeur propre a_n :

$$\hat{P}_n = \sum_{i=1}^{d_n} |\alpha_n, i\rangle \langle \alpha_n, i|,$$

alors on a :

$$\mathcal{P}(a_n) = \left\| \hat{P}_n |\psi\rangle \right\|^2 = \langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle.$$

Conséquence : la valeur moyenne d'une grandeur A est alors :

$$\langle A \rangle = \sum_n a_n \mathcal{P}(a_n) = \sum_n a_n \langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle.$$

Comme on a : $\sum_n a_n \hat{P}_n = \hat{A}$ (décomposition sur les sous-espaces propres), on retrouve

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle.$$

L'écart quadratique est alors :

$$\Delta A^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2.$$

Si $|\psi\rangle$ est vecteur propre de \hat{A} , alors $\hat{A}|\psi\rangle = \alpha|\psi\rangle$ et $\hat{A}^2|\psi\rangle = \alpha^2|\psi\rangle$ donc $\Delta A^2 = 0$. Il n'y a aucune incertitude : une mesure de A sur un état propre donnera comme résultat la valeur propre associée avec certitude.

Postulat 5 : Réduction du paquet d'onde :

Immédiatement après une mesure de la grandeur A sur un système dans l'état $|\psi\rangle$, ayant donné pour résultat a_n (non dégénérée, associée à l'état $|\alpha_n\rangle$), l'état du système est

$$|\psi'\rangle = \frac{\langle\alpha_n|\psi\rangle}{|\langle\alpha_n|\psi\rangle|}|\alpha_n\rangle.$$

Et dans le cas où a_n est dégénérée (états propres $|\alpha_n, i\rangle$) :

$$|\psi'\rangle = \frac{\sum_{i=1}^{d_n} \langle\alpha_n, i|\psi\rangle |\alpha_n, i\rangle}{\left| \sum_{i=1}^{d_n} \langle\alpha_n, i|\psi\rangle |\alpha_n, i\rangle \right|}.$$

En terme de $\hat{P}_n = \sum_{i=1}^{d_n} |\alpha_n, i\rangle\langle\alpha_n, i|$, le projecteur sur le sous-espace propre associé à la valeur propre a_n :

$$|\psi'\rangle = \frac{\hat{P}_n|\psi\rangle}{\left| \hat{P}_n|\psi\rangle \right|},$$

Après une mesure, l'état $|\psi'\rangle$ est vecteur propre de \hat{A} pour la valeur propre a_n . Donc si on refait une mesure de A , on trouvera comme résultat a_n avec certitude.

Postulat 6 : Évolution temporelle des états :

L'évolution temporelle d'un état $|\psi(t)\rangle$ est gouvernée par l'équation de Schrödinger :

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

où \hat{H} est l'Hamiltonien du système.

Pour une particule dans dans une énergie potentielle V , alors $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, où $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ est l'opérateur énergie cinétique.

Conséquence 1 : conservation de la norme :

Calculons :

$$\frac{d}{dt} \langle\psi|\psi\rangle = \left(\frac{d}{dt} \langle\psi| \right) |\psi\rangle + \langle\psi| \left(\frac{d}{dt} |\psi\rangle \right).$$

En utilisant l'équation de Schrödinger $i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle$ et sa conjuguée hermitienne $-i\hbar \frac{d}{dt} \langle\psi| = \langle\psi| \hat{H}$ (car $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$), on trouve :

$$\frac{d}{dt} \langle\psi|\psi\rangle = -\frac{1}{i\hbar} \langle\psi| \hat{H} |\psi\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle\psi| \hat{H} |\psi\rangle = 0.$$

Donc $\langle \psi | \psi \rangle = \text{cte}$, donc la norme est conservée.

Conséquence 2 : Expression de $|\psi(t)\rangle$:

Supposons que \hat{H} ne dépend pas de t , et que l'on connaît ses valeurs propres et vecteurs propres :

$$\hat{H}|\varphi_{n,p}\rangle = E_n|\varphi_{n,p}\rangle,$$

où p indice les d_n états de valeur propre E_n ($d_n = 1$ si non dégénéré). On peut exprimer $|\psi(t)\rangle$ dans la base des vecteurs propres de \hat{H} :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \sum_{p=1}^{d_n} c_{n,p}(t) |\varphi_{n,p}\rangle.$$

Si l'on se donne l'état à l'instant initial $|\psi(t=0)\rangle$, on peut calculer les coefficients pour $t=0$:

$$c_{n,p}(0) = \langle \varphi_{n,p} | \psi(0) \rangle.$$

De plus, comme $|\psi(t)\rangle$ doit être solution de l'équation de Schrödinger, on a :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle &= \hat{H} |\psi(t)\rangle \\ \sum_n \sum_{p=1}^{d_n} i\hbar \frac{dc_{n,p}}{dt} |\varphi_{n,p}\rangle &= \sum_n \sum_{p=1}^{d_n} c_{n,p}(t) \hat{H} |\varphi_{n,p}\rangle \\ &= \sum_n \sum_{p=1}^{d_n} c_{n,p}(t) E_n |\varphi_{n,p}\rangle. \end{aligned}$$

Comme les $|\varphi_{n,p}\rangle$ forment une base, on en déduit :

$$i\hbar \frac{dc_{n,p}}{dt} = E_n c_{n,p},$$

donc

$$c_{n,p}(t) = c_{n,p}(0) e^{-iE_n t/\hbar}.$$

L'expression de $|\psi(t)\rangle$ est alors :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \sum_{p=1}^{d_n} c_{n,p}(0) e^{-iE_n t/\hbar} |\varphi_{n,p}\rangle.$$

Connaissant les états propres et les énergies propres de l'Hamiltonien, on peut déterminer l'évolution temporelle de n'importe quel état.

Théorème d'Ehrenfest :

Considérons une grandeur physique A associée à une observable \hat{A} . On s'intéresse à l'évolution temporelle de la moyenne de cette grandeur $\langle A \rangle$. Nous allons alors calculer :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle &= \frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \\ &= \left(\frac{d}{dt} \langle \psi | \right) + \langle \psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{A} \left(\frac{d}{dt} | \psi \rangle \right). \end{aligned}$$

En utilisant l'équation de Schrödinger et sa conjuguée hermitique, on trouve :

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

Cette formule est appelée *théorème d'Ehrenfest*.

Conséquences :

— Si \hat{H} ne dépend pas de t , alors l'énergie du système est conservée :

$$\frac{d}{dt}\langle E \rangle = \frac{d}{dt}\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = 0.$$

— Si une observable \hat{A} ne dépend pas de t et commute avec l'Hamiltonien ($[\hat{A}, \hat{H}] = 0$), alors la grandeur associée est conservée :

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = 0.$$

Exemple : dans le cas d'une particule libre à 1D, $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$, donc $[\hat{p}, \hat{H}] = 0$. L'impulsion de la particule est donc conservée : $\frac{d}{dt}\langle p \rangle = 0$.

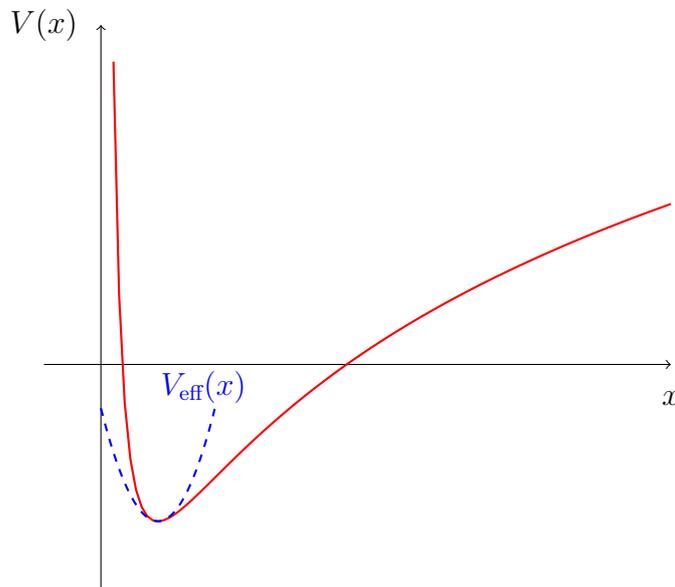
5 L'oscillateur harmonique

On considère le problème de l'oscillateur harmonique à une dimension. Le système est constitué d'une particule de masse m qui subit une force de rappel $F = -Kx$. Cette force est associée à une énergie potentielle $V(x) = \frac{K}{2}x^2 + \text{cte}$.

Ce problème est important en physique car pour un potentiel quelconque $V(x)$, au voisinage d'un minimum local au point x_0 ($V'(x_0) = 0$), le potentiel peut être approximé par :

$$V(x) = V(x_0) + \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots$$

Donc pour des petites oscillations au voisinage de ce minimum, le système se ramène à un oscillateur harmonique, avec énergie potentielle effective $V_{\text{eff}}(x) = V(x_0) + \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2$.



Rappel de physique classique :

Pour un oscillateur harmonique classique, l'équation du mouvement est :

$$m\ddot{x} = -Kx,$$

dont les solutions sont

$$x(t) = A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t), \quad \omega = \sqrt{\frac{K}{m}}.$$

L'énergie totale $E = E_C + V$ vaut alors

$$E = \frac{1}{2}m\omega^2(A^2 + B^2).$$

En physique quantique, l'oscillateur harmonique est décrit par l'Hamiltonien

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2.$$

Nous allons obtenir les états propres et les énergies propres de cet Hamiltonien par deux approches différentes.

5.1 Première approche

Nous voulons résoudre le problème aux valeurs propres

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

c'est-à-dire, l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi(x) = E\psi(x).$$

Commençons par introduire les variables sans dimensions :

$$y = \frac{x}{\sqrt{\hbar/(m\omega)}}, \quad \epsilon = \frac{E}{\hbar\omega}, \quad \phi(y) = \frac{\psi(x)}{[\hbar/(m\omega)]^{1/4}}.$$

L'équation de Schrödinger se réécrit alors :

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2\phi}{dy^2} + \frac{1}{2}y^2\phi(y) = \epsilon\phi(y).$$

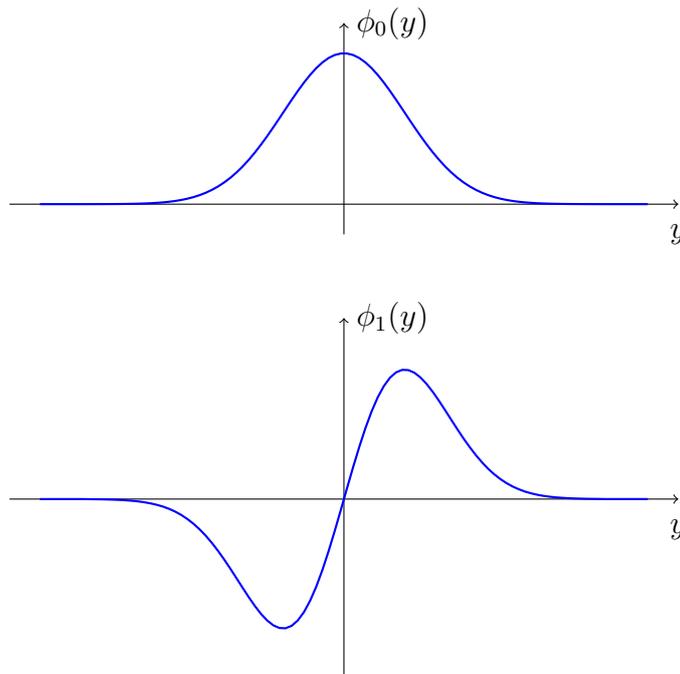
Les solutions de cette équation sont les fonctions de Hermite :

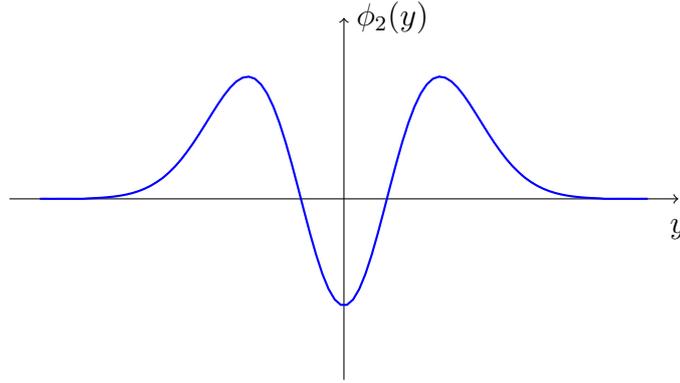
$$\phi_n(y) = c_n e^{-y^2/2} H_n(y),$$

pour les énergies propres $\epsilon_n = n + \frac{1}{2}$. H_n est un polynôme de degré n (*polynôme de Hermite*) et c_n est une constante de normalisation. Les premiers polynômes sont :

$$H_0(y) = 1, \quad H_1(y) = 2y, \quad H_2(y) = 4y^2 - 2.$$

Les premières fonctions propres sont représentées ci-dessous.





On remarque que les fonctions d'onde d'indice n pair sont aussi des fonctions paires de y : $\phi_n(-y) = \phi_n(y)$, alors que les fonctions d'onde d'indice impair sont impaires : $\phi_n(-y) = -\phi_n(y)$.

Pour résumer, nous avons résolu l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Ce qui nous a donné les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique à une dimension :

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

5.2 Formalisme des opérateurs création et annihilation

Nous avons trouvé les énergies propres et les états propres de l'oscillateur harmonique en résolvant une équation différentielle du second ordre (l'équation de Schrödinger indépendante du temps). Nous allons maintenant voir une autre méthode, due à Dirac, qui permet de résoudre ce problème directement.

Commençons par introduire deux opérateurs adimensionnés :

$$\hat{X} = \hat{x} \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}, \quad \hat{P} = \frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}}.$$

Leur relation de commutation peut être déduite de celle de celle de \hat{x} et \hat{p} , $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$:

$$[\hat{X}, \hat{P}] = i.$$

On peut alors réécrire l'Hamiltonien :

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{X}^2 + \hat{P}^2) = \hbar\omega\hat{\mathcal{H}},$$

avec

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2}(\hat{X}^2 + \hat{P}^2).$$

Nous introduisons également deux nouveaux opérateurs :

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} + i\hat{P}), \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} - i\hat{P}).$$

Ces opérateurs ne sont pas hermitiens ! $\hat{a}^\dagger \neq \hat{a}$! On appelle \hat{a} opérateur annihilation, et \hat{a}^\dagger opérateur création. Cette terminologie sera justifiée par la suite. On peut calculer leur commutateur :

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1.$$

Enfin, on introduit l'opérateur

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}.$$

Cet opérateur est hermitien : $\hat{N}^\dagger = \hat{N}$, et il vérifie les relations de commutation suivantes :

$$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}, \quad [\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger.$$

On peut exprimer cet opérateur \hat{N} en terme de \hat{X} et \hat{P} :

$$\hat{N} = \frac{1}{2}(\hat{X}^2 + \hat{P}^2 - 1).$$

L'Hamiltonien s'exprime alors simplement en terme de cet opérateur :

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right).$$

Les opérateurs \hat{N} et \hat{H} ont donc les mêmes vecteurs propres. Nous allons donc étudier uniquement l'opérateur \hat{N} .

1. Soit $|\phi_\alpha\rangle$ un état propre normé de \hat{N} associé à la valeur propre α : $\hat{N}|\phi_\alpha\rangle = \alpha|\phi_\alpha\rangle$, avec $\langle\phi_\alpha|\phi_\alpha\rangle = 1$. On a alors

$$\langle\phi_\alpha|\hat{N}|\phi_\alpha\rangle = \alpha\langle\phi_\alpha|\phi_\alpha\rangle = \alpha.$$

Mais on a aussi :

$$\langle\phi_\alpha|\hat{N}|\phi_\alpha\rangle = \langle\phi_\alpha|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\phi_\alpha\rangle = \|\hat{a}|\phi_\alpha\rangle\|^2.$$

Donc

$$\|\hat{a}|\phi_\alpha\rangle\|^2 = \alpha.$$

Cela implique que $\alpha \geq 0$, et en plus

$$\alpha = 0 \Leftrightarrow \hat{a}|\phi_\alpha\rangle = 0.$$

2. Appliquons l'opérateur \hat{N} à $\hat{a}|\phi_\alpha\rangle$:

$$\hat{N}(\hat{a}|\phi_\alpha\rangle) = ([\hat{N}, \hat{a}] + \hat{a}\hat{N})|\phi_\alpha\rangle = (\alpha - 1)\hat{a}|\phi_\alpha\rangle,$$

où l'on a utilisé la relation de commutation de \hat{N} et \hat{a} . Cela montre que $\hat{a}|\phi_\alpha\rangle$ est état propre de \hat{N} pour la valeur propre $\alpha - 1$.

3. De même, appliquons \hat{N} à $\hat{a}^\dagger|\phi_\alpha\rangle$:

$$\hat{N}(\hat{a}^\dagger|\phi_\alpha\rangle) = ([\hat{N}, \hat{a}^\dagger] + \hat{a}^\dagger\hat{N})|\phi_\alpha\rangle = (\alpha + 1)\hat{a}^\dagger|\phi_\alpha\rangle.$$

Donc $\hat{a}^\dagger|\phi_\alpha\rangle$ est état propre de \hat{N} pour la valeur propre $\alpha + 1$.

En appliquant plusieurs fois \hat{a} sur $|\phi_\alpha\rangle$, on construit une série de vecteurs propres de \hat{N} ($\hat{a}|\phi_\alpha\rangle, \hat{a}^2|\phi_\alpha\rangle, \dots$), avec valeurs propres associées $\alpha - 1, \alpha - 2, \alpha - 3, \dots$. Mais comme nous avons prouvé que ces valeurs propres doivent toutes être positives, cette série doit s'arrêter. Donc il existe un entier n tel que $\hat{a}^{n+1}|\phi_\alpha\rangle = 0$, avec $|\tilde{\phi}\rangle = \hat{a}^n|\phi_\alpha\rangle \neq 0$. C'est-à-dire $\hat{N}|\tilde{\phi}\rangle = (\alpha - n)|\tilde{\phi}\rangle$ et

$\hat{a}|\tilde{\phi}\rangle = 0$. Or nous avons vu au point 1. que cette dernière relation implique $\alpha - n = 0$. **Donc α est entier.**

Nous avons donc montré que les valeurs propres de \hat{N} sont les entiers naturels. C'est pourquoi on appelle \hat{N} *l'opérateur nombre*. On retrouve alors que les énergies propres sont

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Construisons maintenant les états propres de \hat{N} (et donc de \hat{H}).

— **État fondamental** : Cet état $|\phi_0\rangle$ a une énergie $E_0 = \hbar\omega/2$, et vérifie $\hat{a}|\phi_0\rangle = 0$. C'est-à-dire, en utilisant l'expression de \hat{a} en terme de \hat{X} et \hat{P} : $(\hat{X} + i\hat{P})|\phi_0\rangle = 0$. En terme de fonction d'onde, cela donne :

$$\left(\frac{m\omega}{\hbar}x + \frac{d}{dx} \right) \phi_0(x) = 0.$$

Dont on peut trouver facilement la solution :

$$\phi_0(x) = C_0 e^{-m\omega x^2/(2\hbar)},$$

où C_0 est une constante de normalisation. De plus, cet état est non-dégénéré. En général, on note cet état $|0\rangle$ pour simplifier les notations.

— **États excités** : on peut construire tous les états excités en appliquant l'opérateur \hat{a}^\dagger successivement sur l'état fondamental $|0\rangle$. On peut alors prouver par récurrence que les états sont non-dégénérés. On note le $n^{\text{ième}}$ état excité $|n\rangle$, avec la condition de normalisation $\langle n|n\rangle = 1$. Avec les relations prouvées précédemment, on peut montrer que

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle.$$

L'opérateur \hat{a}^\dagger crée donc une excitation, alors que l'opérateur \hat{a} détruit une excitation. C'est pourquoi on dénomme ces opérateurs *création* et *annihilation*. On peut écrire de manière générale le $n^{\text{ième}}$ état excité :

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle.$$