Formalisme Mathématique de la Mécanique Quantique

Dans les chapitres précédents, nous avons montré l'existence de la dualité onde-corpuscule, aussi bien pour le rayonnement que pour les particules. Pour ces dernières nous avons pu dégager quatre exigences essentielles :

- L'existence d'une fonction d'onde dont le carré de l'amplitude représente la probabilité de présence de la particule en chaque point de l'espace.
- L'existence d'une sorte de "Principe fondamental de la mécanique quantique" qui est l'équation de Schrödinger dont les solutions sont justement les fonctions d'onde de la particule.
- L'existence d'une incertitude sur la mesure des grandeurs physiques qui est régie par le principe d'incertitude de Heisenberg.
- Enfin la quantification d'un certain nombre de grandeurs physiques telles que l'énergie, dont le spectre peut être discret.

Ces considérations montrent l'importance jouée par la fonction d'onde en physique quantique et il est donc nécessaire d'étudier les propriétés mathématiques de l'espace des fonctions d'onde et des opérateurs agissant sur ces fonctions à l'intérieur de cet espace.

Toutefois, nous ne prétendons pas présenter ici un formalisme mathématique complet et rigoureux, mais regrouper les diverses notions utiles en mécanique quantique telles que la notion de représentations, la notation de Dirac et l'algèbre des opérateurs.

Pour simplifier davantage le formalisme on se limitera à un espace à une dimension, les résultats obtenus se généraliseront aisément dans $\mathbf{R}^3$.

I. Espace ξ des fonctions d'onde d'une particule

L'espace des fonctions d'onde d'une particule est un espace de fonctions de carrés sommables car nous avons vu que $\int|\psi|^2 d^3r$ est toujours une quantité finie et égale à l'unité puisqu'elle représente la probabilité totale de trouver la particule dans l'espace. Cet espace qu'on note $\mathbf{\pounds^2}$ est un espace de Hilbert et est de dimension infinie, car une fonction est déterminée par une infinité de coordonnées qui sont les valeurs prises par cette fonction pour les diverses valeurs de la variable. Toutefois, d'un point de vue physique $\mathbf{\pounds^2}$ est trop vaste car les fonctions d'onde doivent être non seulement partout définies, continues et indéfiniment dérivables mais surtout à support borné pour que la particule se trouve dans une région finie de l'espace. On se limitera donc à l'espace ξ qui contient de pareilles fonctions et qui est un sous-espace de l'espace $\mathbf{\pounds^2}$ de Hilbert.

1. Structure de ξ

1.1. Définition

ξ est un espace vectoriel formé des fonctions de carré sommable. Ainsi si les fonctions $\mathbf{\Psi_1(x)}$ et $\mathbf{\Psi_2(x)}$ appartiennent à ξ et si $\boldsymbol{\lambda_1}$ et $\boldsymbol{\lambda_2}$ sont deux nombres complexes quelconques alors la fonction $\mathbf{\Psi(x)}$ donnée par :

$$\mathbf{\Psi(x) = \boldsymbol{\lambda}_1\Psi_1(x) + \boldsymbol{\lambda}_2\Psi_2(x)} \qquad (4.1)$$

appartient également à ξ.

Pour le montrer, il suffit de développer $|\Psi(x)|^2$:

$$|\psi(x)|^2 = |\lambda_1|^2|\psi_1(x)|^2 + |\lambda_2|^2|\psi_2(x)|^2 + \lambda_1^*\lambda_2\psi_1^*(x)\psi_2(x) + \lambda_1\lambda_2^*\psi_1(x)\psi_2^*(x) \qquad (4.2)$$

Comme, d'après l'inégalité de Schwarz on a :

$$\left|\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_1\psi_2\, dx\right| \le \sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi_1|^2\, dx}\ \sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi_2|^2\, dx} \qquad (4.3)$$

alors $\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi|^2\, dx$ qui est inférieure à une intégrale convergente, est-elle même convergente et $\Psi(x)$ est une fonction de carré sommable et appartient à ξ.

1.2. Produit scalaire

On définit le produit scalaire dans ξ d'une fonction $\boldsymbol{\varphi}\mathbf{(x)}$ par une fonction $\mathbf{\Psi(x)}$ par le nombre complexe noté $\langle\phi,\psi\rangle$ et valant :

$$\langle\phi,\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\phi^*(x)\psi(x)\,dx \qquad (4.\ 4)$$

Les propriétés de ce produit scalaire sont :

$$\langle\phi,\psi\rangle = \langle\psi,\phi\rangle^* \qquad (4.\ 5)$$

$$\langle\phi,\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle = \lambda_1\langle\phi,\psi_1\rangle + \lambda_2\langle\phi,\psi_2\rangle \qquad (4.\ 6)$$

$$\langle\lambda_1\phi_1 + \lambda_2\phi_2,\psi\rangle = \lambda_1^*\langle\phi_1,\psi\rangle + \lambda_2^*\langle\phi_2,\psi\rangle \qquad (4.\ 7)$$

$$\langle\phi,\psi\rangle = 0 \qquad (4.\ 8)$$

Cette dernière relation implique que les deux fonctions $\boldsymbol{\Phi}$ et $\boldsymbol{\psi}$ sont orthogonales.

$\langle \psi, \psi \rangle$ est un réel positif qui est nul si et seulement si $\boldsymbol{\psi} = \mathbf{0}$, sa racine positive $\sqrt{\langle \psi, \psi \rangle}$ est appelée norme de $\boldsymbol{\psi}$.

2. Base orthonormée complète discrète de ξ

2.1. Définition

Soit un ensemble dénombrable de fonctions de carré sommable $\{u_i(x)\}$ (i = 1, 2, ...n, ...).
- Cet ensemble est orthonormé si :

$$\langle u_i, u_j \rangle = \int u_i^*(x) u_j(x)\,dx = \delta_{ij} \qquad (4.9)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker.
- Il est complet si toute fonction $\psi(x)$ peut être développée d'une façon unique suivant les $u_i(x)$:

$$\psi(x) = \sum_i c_i u_i(x) \qquad (4.\ 10)$$

Les coefficients c_i sont appelés composantes de $\boldsymbol{\psi(x)}$ sur les $\mathbf{u_i(x)}$.

Les fonctions $\mathbf{u_i(x)}$ satisfaisant les conditions (4.9) et (4.10) forment alors une **base orthonormée complète discrète**.

1.2.2. Composantes de $\Psi(x)$

On a d'après (4.4), (4.9) et (4.10) :

$$\langle u_j | \psi \rangle = \int u_j^*(x)\psi(x)dx = \sum_i c_i \langle u_j(x) | u_i(x) \rangle = \sum_i c_i \delta_{ij} = c_j \qquad (4.11)$$

La composante c_i de $\psi(x)$ sur les fonctions $\mathbf{u_i(x)}$ est donc égale au produit scalaire de $\boldsymbol{\psi(x)}$ par $\mathbf{u_i(x)}$ soit :

$$c_i = \langle u_i | \psi \rangle = \int u_i^*(x)\psi(x)dx \qquad (4.\ 12)$$

2.3. Expression du produit scalaire et de la norme

Soient $\boldsymbol{\Psi(x)}$ et $\boldsymbol{\Phi(x)}$ deux fonctions dont les développements s'écrivent :

$$\psi(x) = \sum_i c_i u_i(x) \qquad (4.\ 13)$$

$$\phi(x) = \sum_j b_j u_j(x) \qquad (4.\ 14)$$

Le produit scalaire $\langle \phi | \psi \rangle$ s'écrit alors :

$$\langle \phi | \psi \rangle = \sum_i \sum_j b_j^* c_i \int u_j^*(x) u_i(x) dx = \sum_i \sum_j b_j^* c_i \delta_{ij} = \sum_i b_j^* c_i \qquad (4.15)$$

soit : $\langle \phi | \psi \rangle = \sum_i b_i^* c_i$ (4.16)

Ce qui donne pour le carré de la norme de la fonction $\boldsymbol{\Psi(x)}$:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_i |c_i|^2 \qquad (4.17)$$

2.4. Relation de fermeture

On a :

$$\psi(x) = \sum_i c_i u_i(x) = \sum_i \langle u_i | \psi \rangle u_i(x) = \sum_i \left[\int u_i^*(x')\psi(x')dx' \right] u_i(x) \qquad (4.18)$$

En admettant qu'on peut intervertir $\sum_i$ et $\int dx'$, il vient

$$\psi(x) = \int \left[\sum_i u_i(x) u_i^*(x') \right] \psi(x')dx' = \int F(x,x')\,\psi(x')dx' \qquad (4.\ 19)$$

Cette écriture de **Ψ(x)** est caractéristique de la fonction de Dirac **δ(x-x') (cf. EP4.17)** :

$$\psi(x) = \int \delta(x-x')\,\psi(x')dx' \qquad (4.\ 20)$$

Ψ(x) étant quelconque, on en déduit alors :

$$\sum_i u_i(x) u_i^*(x') = \int \delta(x-x') \qquad (4.21)$$

La relation (4.21) est appelée **relation de fermeture**. Elle traduit mathématiquement le caractère complet du système **{u_i}** qui constitue une base orthonormée complète.

3. Base orthonormée complète continue de ξ

3.1. Définition

Une base orthonormée complète continue est constituée d'un ensemble de fonctions $\mathbf{v_\alpha(x)}$ repérées par un indice **α** variant de façon continue et satisfaisant aux deux relations suivantes :

$$\int v_\alpha^*(x) v_\beta(x)dx = \delta(\alpha - \beta) \qquad \text{: Relation d'orthogonalité} \qquad (4.22)$$

$$\int v_\alpha^*(x) v_\alpha(x')d\alpha = \delta(x - x') \qquad \text{: Relation de fermeture} \qquad (4.23)$$

On remarque que pour **β = α**, la fonction $\mathbf{v_\alpha(x)}$ n'est pas de carré sommable et n'appartient donc pas à ξ. Elle peut néanmoins servir de base pour les vecteurs de ξ.

3.2. Composantes de Ψ(x)

Considérons le produit scalaire $c_\alpha = \langle v_\alpha | \psi \rangle$, il vaut d'après (4.4) :

$$c_\alpha = \langle v_\alpha | \psi \rangle = \int v_\alpha^*(x)\psi(x)dx \qquad (4.24)$$

Calculons l'intégrale :

$$\int c_\alpha v_\alpha(x)d\alpha = \int \left(\int v_\alpha^*(x')\psi(x')dx' \right) v_\alpha(x)d\alpha \qquad (4.25)$$

En admettant qu'il est possible d'intervertir l'ordre d'intégration il vient :

$$\int c_\alpha v_\alpha(x)d\alpha = \int \left(\int v_\alpha^*(x) v_\alpha(x')d\alpha \right) \psi(x')dx' = \int \delta(x-x')\psi(x')dx' \qquad (4.26)$$

Comme :

$$\int \delta(x-x')\psi(x')dx' = \psi(x) \qquad \text{on a alors}$$

$$\psi(x) = \int c_\alpha v_\alpha(x)d\alpha \qquad (4.27)$$

$\mathbf{c_\alpha}$ apparaît donc comme la composante de **Ψ(x)** sur $\mathbf{v_\alpha(x)}$, ce qui généralise le résultat obtenu pour la base discrète et on a :

$$c_\alpha = \langle v_\alpha | \psi \rangle \qquad (4.28)$$

3.3. Expression du produit scalaire et de la norme

Soient deux fonctions **Ψ(x)** et **Φ(x)** dont les développements sont :

$$\psi(x) = \int c_\alpha v_\alpha(x) d\alpha \qquad (4.29)$$

$$\phi(x) = \int c_{\alpha'} v_{\alpha'}(x) d\alpha' \qquad (4.30)$$

Le produit scalaire s'écrit :

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(x)\psi(x)dx = \iiint b^*_{\alpha'} c_\alpha v^*_{\alpha'}(x) v_\alpha(x) d\alpha' d\alpha dx \qquad (4.31)$$

En admettant qu'on peut intervertir l'ordre d'intégration, il vient :

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(x)\psi(x)dx = \iint \left[b^*_{\alpha'} c_\alpha \int v^*_{\alpha'}(x) v_\alpha(x) dx \right] d\alpha' d\alpha = \iint b^*_{\alpha'} c_\alpha \delta(\alpha-\alpha') d\alpha' d\alpha = \int b^*_\alpha c_\alpha d\alpha \qquad (4.32)$$

Soit :

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int b^*_\alpha c_\alpha d\alpha \qquad (4.33)$$

et on obtient pour le carré de la norme de la fonction **Ψ(x)** :

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int |c_\alpha|^2 d\alpha \qquad (4.34)$$

On remarque que toutes les formules relatives à la base discrète se généralisent par les règles de correspondance suivantes :

$$i \leftrightarrow \alpha$$

$$\sum_i \leftrightarrow \int d\alpha$$

$$\delta_{ij} \leftrightarrow \delta(\alpha-\alpha')$$

3.4. Exemples de fonctions $v_\alpha(x)$

3.4.1. Les fonctions delta :

C'est l'ensemble des fonctions localisées aux différents points $\mathbf{x_0}$:

$$v_{x_0}(x) = \delta(x - x_0) \qquad (4.35)$$

$\mathbf{x_0}$ est une abscisse qui joue le rôle de α et qui varie de **-** ∞ à **+** ∞.

Les $v_{x_0}(x)$ vérifient les relations d'orthogonalité et de fermeture, on a en effet :

$$\int v^*_{x_0}(x) v_{x'_0}(x) dx = \int \delta(x-x_0)\delta(x-x'_0)dx = \delta(x_0 - x'_0) \qquad (4.\ 36)$$

$$\int v_{x_0}(x) v^*_{x_0}(x') dx_0 = \int \delta(x-x_0)\delta(x'-x_0)dx_0 = \delta(x-x') \qquad (4.\ 37)$$

Les $v_{x_0}(x)$ forment donc une base orthonormée complète continue et toute fonction Ψ(x) se développe de façon unique suivant les $v_{x_0}(x)$:

$$\psi(x) = \int c_{x_0} v_{x_0}(x) dx_0 \qquad (4.38)$$

avec :

$$c_{x_0} = \langle v_{x_0}(x) | \psi(x) \rangle = \int \delta(x-x_0)\psi(x)dx = \psi(x_0) \qquad (4.39)$$

de sorte que :

$$\psi(x) = \int \psi(x_0)\delta(x-x_0)dx_0 \qquad (4.40)$$

C'est un résultat bien connu **(cf. EP4.17)** qui exprime que toute fonction **Ψ(x)** peut être considérée comme une superposition linéaire de fonctions $\boldsymbol{\delta(x-x_0)}$, centrées aux divers points x_0, le coefficient multipliant la fonction $\boldsymbol{\delta(x - x_0)}$ centrée au point $\boldsymbol{x_0}$ étant la valeur de **ψ(x)** en $\boldsymbol{x_0}$.

On écrit souvent pour alléger le formalisme :

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle \qquad (4.41)$$

C'est la représentation {x}.

3.4.2. Les ondes planes

C'est l'ensemble des fonctions définies par :

$$v_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \qquad (4.42)$$

p est une composante de l'impulsion qui joue le rôle de α et qui varie de - ∞ à + ∞.

Les $\boldsymbol{v_p(x)}$ vérifient les relations d'orthogonalité et de fermeture. On a en effet :

$$\int v_p^*(x)v_{p'}(x)dx = \frac{1}{2\pi\hbar}\int e^{i(p'-p)x/\hbar}dx = \frac{1}{2\pi}\int e^{i(p'-p)u}du = \delta(p-p') \qquad (4.43)$$

$$\int v_p(x)v_p^*(x')dx = \frac{1}{2\pi\hbar}\int e^{i(x-x')p/\hbar}dx = \frac{1}{2\pi}\int e^{i(x-x')k}dk = \delta(x-x') \qquad (4.44)$$

où $u = \frac{x}{\hbar}$ et $k = \frac{p}{\hbar}$; le résultat des intégrales découlant des transformées de Fourier des fonctions de Dirac.

Les $\boldsymbol{v_p(x)}$ forment donc une base orthonormée complète continue et toute fonction **Ψ(x)** se développe de façon unique suivant les $\boldsymbol{v_p(x)}$:

$$\psi(x) = \int dp c_p v_p(x) \qquad (4.\ 45)$$

avec :

$$c_p = \langle v_p|\psi\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar}\int e^{-ipx/\hbar}\psi(x)dx = \bar{\psi}(p) \qquad (4.\ 46)$$

Ψ(p) n'est autre que la transformée de Fourier de **Ψ(x)**, de sorte qu'on a :

$$\psi(x) = \int dp\bar{\psi}(p)v_p(x) \qquad (4.47)$$

On retrouve donc le résultat bien connu des transformées de Fourier **(cf.EP2.15)** : toute fonction **Ψ(x)** peut être considérée comme une superposition linéaire d'ondes planes, le coefficient multipliant l'onde plane étant la transformée de Fourier $\bar{\psi}(p)$ de **Ψ(x).**

On écrit souvent pour simplifier le formalisme :

$$\bar{\psi}(p) = \langle p|\psi\rangle \qquad (4.48)$$

C'est la représentation {p}.

II. Notion de représentation - Notations de Dirac

1. Définition

Choisir une représentation c'est se donner une base orthonormée complète (discrète ou continue) suivant laquelle se décompose chaque fonction de ξ.

Ainsi une même fonction peut être représentée par plusieurs ensembles de coordonnées (Ci,$\Psi(x_0)$, $\overline{\psi}(p)$) ;...). Pour s'affranchir de la base on peut, comme en géométrie euclidienne, représenter l'état quantique de la particule par un vecteur appartenant à un espace vectoriel qu'on appelle espace des états de la particule et qu'on peut confondre avec ξ.

On notera $|\psi\rangle$ ce vecteur et on l'appellera vecteur "**ket**" : C'est la notation de Dirac dont on verra la commodité tout au long de ce cours.

2. Vecteurs "kets" et vecteurs "bras"

On représente le vecteur ket $|\psi\rangle$ dans une base donnée en rangeant ses coordonnées verticalement sous la forme d'une matrice à une colonne et à plusieurs lignes :

$$|\psi\rangle = \begin{vmatrix} c_1 \\ c_2 \\ . \\ . \\ . \\ c_i \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi(x) \\ \psi(x') \\ . \\ . \\ . \\ \psi(x^i) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi(p) \\ \psi(p') \\ . \\ . \\ . \\ \psi(p^i) \end{vmatrix} \qquad (4.49)$$

A chaque vecteur ket $|\psi\rangle$ on associe un nouvel être noté $\langle\psi|$ qu'on appelle vecteur bra. Ses coordonnées dans une représentation donnée sont les complexes conjugués des coordonnées de $|\psi\rangle$ dans la même représentation :

On les range horizontalement sous forme d'une matrice à une ligne et à plusieurs colonnes.

$$\langle\psi| = |c_1^* \ c_2^* ....c_i^*...| = |\psi^*(x) ...\psi^*(x') ....\psi^*(x^i)...| = |\overline{\psi}^*(p)...\overline{\psi}^*(p') ....\overline{\psi}^*(p^i)...| \qquad (4.\ 50)$$

L'ensemble des vecteurs bras constitue un espace qu'on note ξ^* et qu'on appelle **espace dual** de ξ.

3. Correspondance entre ket et bra

A tout ket correspond un bra et la correspondance est anti-linéaire :

$$|\psi\rangle = \lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle \ \Rightarrow \langle\psi| = \lambda_1^*\langle\psi_1| + \lambda_2^*\langle\psi_2| \qquad (4.\ 51)$$

Comme $|\lambda\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$ alors $\langle\lambda\psi| = \lambda^*\langle\psi|$

Cette correspondance est à la base des propriétés du produit scalaire défini précédemment.

A tout bra ne correspond pas nécessairement un ket, car de façon générale l'espace dual ξ^* de ξ ne lui est pas isomorphe.

III. Operateurs linéaires

1. Définition

Un opérateur linéaire A fait correspondre à tout ket $|\psi\rangle$ appartenant à ξ un autre ket $|\psi'\rangle$ appartenant à ξ. La correspondance étant linéaire :

$$|\psi'\rangle = A|\psi\rangle \quad (4.52)$$

$$A(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = A\lambda_1|\psi_1\rangle + A\lambda_2|\psi_2\rangle \quad (4.53)$$

Exemples :

Opérateur **X** : $\boldsymbol{\Psi(x) \to x\Psi(x)}$

Opérateur **P** : $\psi(x) \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi(x)$

Opérateur $\boldsymbol{\pi}$: $\Psi(x) \to \Psi(-x)$

L'action de chacun de ces opérateurs étant définie dans la représentation **{x}**.

2. Produit de deux opérateurs - Commutateur

Le produit de deux opérateurs linéaires A et B, noté **AB** est défini de la façon suivante :

$$(AB)|\psi\rangle = A(B|\psi\rangle) \quad (4.54)$$

B agit d'abord, **A** ensuite.

En général, le produit **AB** est différent du produit **BA**.

On définit le commutateur de **A** et **B** qu'on note **[A,B]** par l'opérateur :

$$\mathbf{[A, B] = AB - BA} \quad (4.55)$$

Si **[A,B] = 0**, on dit que les deux opérateurs commutent.

Exemple : Commutateur : **[X, P]**

Dans la représentation **{x}** on a :

$$XP\psi(x) = x\frac{\hbar}{i}\frac{d\psi}{dx} = \frac{\hbar}{i}x\frac{d\psi}{dx}$$

$$PX\psi(x) = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}(x\psi) = \frac{\hbar}{i}x\frac{d\psi}{dx} + \frac{\hbar}{i}\psi \quad (4.56)$$

$$(XP - PX\psi(x)) = -\frac{\hbar}{i}\psi = i\hbar\psi$$

Ψ étant quelconque, on aura :

$$[X, P] = i\hbar \quad (4.57)$$

3.3. Représentation d'un opérateur par une matrice

On appelle éléments de matrice de l'opérateur A dans la base orthonormée complète discrète $\{u_i\}$ les nombres complexes A_{ij} tels que :

$$A_{ij} = \langle u_i|A|u_j\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} u_i^*(x)[Au_j(x)]dx \quad (4.58)$$

Si on connaît les coordonnées c_i de $|\psi\rangle$, on peut en déduire les coordonnées $\mathbf{c'_i}$ de $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$.

En effet on a :

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i|u_i\rangle$$

$$|\psi'\rangle = \sum_i c_i^{'}|u_i\rangle \quad (4.59)$$

et

$$c_i^{'} = \langle u_i | \psi' \rangle = \langle u_j | \sum_i c_i A | u_i \rangle = \sum_i \langle u_j | A | u_i \rangle c_i = \sum_i A_{ji} c_i \qquad (4.60)$$

soit :

$$c_i^{'} = \sum_i A_{ji} c_i \qquad (4.61)$$

L'équation $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$ s'écrit donc sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{vmatrix} c_1^* \\ c_2^* \\ . \\ . \\ . \\ c_i^* \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots A_{1j} \\ A_{21} & A_{22} & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots A_{2j} \\ . & . & . \\ . & . & . \\ . & . & . \\ A_{i1} & A_{i2} & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots A_{ij} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} c_1 \\ c_2 \\ . \\ . \\ . \\ c_i \end{vmatrix} \qquad (4.62)$$

Le même formalisme peut se concevoir dans la base continue $\{v_\alpha\}$; on aura en effet :

$$A_{\alpha\alpha'} = \langle v_\alpha | A | v_{\alpha'} \rangle \qquad \text{et} \qquad c_{\alpha'} = \int d\alpha' A_{\alpha\alpha'} c_{\alpha'} \qquad (4.63)$$

On définit également l'élément de matrice de A entre $\langle\phi|$ et $|\psi\rangle$, c'est le scalaire :

$$\langle\phi|A|\psi\rangle = \sum_i \sum_j b_i^* A_{ij} c_j \qquad (4.\ 64)$$

On aura de même pour la base continue $\{\mathbf{v}_\alpha\}$:

$$\langle\phi|A|\psi\rangle = \iint b_\alpha^* A_{\alpha\alpha'} c_{\alpha'} d\alpha d\alpha' \qquad (4.65)$$

4. Exemple d'opérateur linéaire : Le projecteur

On appelle projecteur sur l'état normé $|\psi\rangle$ l'opérateur P_Ψ défini par :

$$P_\psi = |\psi\rangle\langle\psi| \qquad (4.66)$$

$\mathbf{P}_\Psi$ est bien un opérateur, car dans une base donnée, il est représenté par une matrice. On a en effet dans la base $\{u_i\}$:

$$P_\psi = \begin{vmatrix} c_1 \\ c_2 \\ . \\ . \\ . \\ c_i \end{vmatrix} \begin{vmatrix} c_1^* & c_2^* & \ldots & c_i^* \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} c_1c_1^* & c_1c_2^* & \ldots & c_1c_i^* \\ c_2c_1^* & c_2c_2^* & \ldots & c_2c_i^* \\ . & . & \ldots & . \\ . & . & \ldots & . \\ . & . & \ldots & . \\ c_ic_1^* & c_ic_2^* & \ldots & c_ic_i^* \end{vmatrix} \qquad (4.67)$$

Faisons agir P_Ψ sur un ket $|\phi\rangle$ quelconque, on a :

$$P_\psi|\phi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi||\phi\rangle = \lambda|\psi\rangle \text{ avec } \lambda = \langle\psi||\phi\rangle \qquad (4.68)$$

L'interprétation géométrique de P_Ψ est donc la suivante :

P_Ψ agissant sur un ket $|\phi\rangle$ donne un ket proportionnel à $|\psi\rangle$, le coefficient de proportionnalité étant le produit scalaire $\langle\psi|\phi\rangle$ c'est à dire la projection de $|\phi\rangle$ sur $|\psi\rangle$: P_Ψ est donc l'opérateur projection orthogonale sur le ket $|\psi\rangle$.

On a aussi :

$$(P_\psi)^2 = P_\psi P_\psi = |\psi\rangle\langle\psi||\psi\rangle\langle\psi| = |\psi\rangle\langle\psi| = P_\psi \qquad (4.69)$$

Projeter deux fois de suite sur un vecteur donné est équivalent à projeter une seule fois.

5. Relation de fermeture

Considérons dans la base orthonormée complète discrète **{u_i}**, l'opérateur **P{u_i}** défini par :

$$P_{\{u_i\}} = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i| \qquad (4.70)$$

Faisons agir cet opérateur sur un ket $|\psi\rangle$, on obtient :

$$P_{\{u_i\}}|\psi\rangle = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i||\psi\rangle = |\psi\rangle \qquad (4.71)$$

On a donc quelque soit $|\psi\rangle$:

$$P_{\{u_i\}} = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i| = 1 \qquad (4.\ 72)$$

La même démarche conduite dans une base orthonormée complète continue $\{v_\alpha\}$ donne :

$$P_{\{u_i\}} = \int |v_\alpha\rangle\langle v_\alpha| d\alpha = 1 \qquad (4.\ 73)$$

Les relations (4.70) et (4.71) sont connues sous le nom de “Relations de Fermeture” ou de “UN de Dirac”.

L'interprétation géométrique de **P{u_i}** est la suivante :

P{u_i} est le projecteur sur l'espace **ξ'** sous-tendu par les $|u_i\rangle$. Comme la base $\{|u_i\rangle\}$ est complète, **ξ'** n'est autre que ξ, et projeter sur ξ est équivalent à appliquer l'opérateur unité. Il en est de même pour **P{v_α}**.

3.6. Application de la relation de fermeture : changement de base

Il s'agit de déterminer les composantes d'un vecteur, les éléments de matrice d'un opérateur ou la forme de certaines expressions mathématiques dans un changement de base. Pour simplifier on considère qu'on passe d'une base orthonormée discrète $\{|u_i\rangle\}$ à une base orthonormée discrète $\{|\omega_l\rangle\}$ telle que :

$$\langle u_i|\omega_l\rangle = S_{il} \qquad \text{et} \qquad \langle\omega_l|u_i\rangle = S^*_{il}$$

Les relations de fermeture s'écrivent dans les deux bases :

$$P_{\{u_i\}} = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i| = 1 \qquad (4.\ 74)$$

$$P_{\{u_l\}} = \sum_l |\omega_l\rangle\langle\omega_l| = 1 \qquad (4.\ 74)$$

a- Transformation des composantes d'un vecteur :

Soit le vecteur $|\psi\rangle$:

Dans la base $\{|u_i\rangle\}$ ses coordonnées sont : $c_i = \langle u_i|\psi\rangle$

Dans la base $\{|\omega_l\rangle\}$ ses coordonnées sont : $b_l = \langle \omega_l|\psi\rangle$

On a dans la base $\{|\omega_l\rangle\}$:

$$b_l = \langle\omega_l|\psi\rangle = \langle\omega_l|P_{\{u_i\}}|\psi\rangle = \langle\omega_l|\sum_i |u_i\rangle\langle u_i||\psi\rangle = \sum_i \langle\omega_l||u_i\rangle\langle u_i||\psi\rangle \qquad (4.\ 76)$$

soit :

$$b_l = \sum_i S_{il}^* c_i \qquad (4.77)$$

b- Transformation des éléments de matrice d'un opérateur A :

Dans la base **{u$_i$}** les éléments de matrice de **A** sont : $A_{ij} = \langle u_i|A|u_j\rangle$.

Dans la base $\{\omega_l\}$ les éléments de matrice de **A** sont : $A_{lm} = \langle\omega_l|A|\omega_m\rangle$

On a dans la base $\{|\omega_l\rangle\}$:

$$A_{lm} = \langle\omega_l|A|\omega_m\rangle = \langle\omega_l|P_{\{u_i\}}AP_{\{u_j\}}|\omega_m\rangle = \sum_i\sum_j \langle\omega_l|u_i\rangle\langle u_i|A|u_j\rangle\langle u_j|\omega_m\rangle \qquad (4.78)$$

soit :

$$A_{lm} = \sum_i\sum_j S_{il}^* A_{ij} S_{jm} \qquad (4.79)$$

c- Invariance de la trace d'un opérateur A dans un changement de base :

Dans la base {u$_i$}, on a :

$$(TrA)_{\{u_i\}} = \sum_i \langle u_i|A|u_i\rangle \qquad (4.\ 80)$$

Dans la base $\{|\omega_l\rangle\}$, on a

$$(TrA)_{\{\omega_l\}} = \sum_l \langle\omega_l|A|\omega_l\rangle \qquad (4.\ 81)$$

En utilisant la relation de fermeture il vient :

$$\sum_i\langle u_i|A|u_i\rangle = \sum_i\langle u_i|\sum_l|\omega_l\rangle\langle\omega_l|A|u_i\rangle = \sum_l\sum_i\langle u_i|\omega_l\rangle\langle\omega_l|A|u_i\rangle = \sum_i\sum_l\langle\omega_l|A|u_i\rangle\langle u_i|\omega_l\rangle$$
$$= \sum_l\langle\omega_l|A|\sum_i|u_i\rangle\langle u_i|\omega_l\rangle = \sum_l\langle\omega_l|A|\omega_l\rangle \qquad (4.82)$$

soit :

$$(TrA)_{\{u_i\}} = (TrA)_{\{\omega_l\}} \qquad (4.83)$$

IV. Operateurs adjoints

1. Définitions

a)- Deux opérateurs **A** et **A$^+$** sont dits adjoints si les matrices qui les représentent dans une base donnée {u$_i$} sont adjointes l'une de l'autre, c'est à dire si l'on a :

$$\langle u_j|A^+|u_i\rangle = \langle u_i|A|u_j\rangle^* \qquad (4.84)$$

Cette définition se généralise pour deux kets $|\psi\rangle$ et $|\phi\rangle$ quelconques :

$$\langle\phi|A^+|\psi\rangle = \langle\psi|A|\phi\rangle^* \qquad (4.85)$$

b)- Une autre définition de l'opérateur A^+ adjoint de A est :

$$|\psi'\rangle = A|\psi\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \langle\psi'| = \langle\psi|A^+ \qquad (4.86)$$

En effet :

$$\langle u_i|\psi'\rangle = \sum_j \langle u_i|A|u_j\rangle\langle u_j|\psi\rangle \qquad (4.87)$$

En prenant l'expression conjuguée de $\langle u_i|\psi'\rangle$ il vient :

$$\langle\psi'|u_i\rangle = \sum_j \langle\psi||u_j\rangle\langle u_j|A^+|u_i\rangle = \langle\psi|A^+|u_i\rangle \qquad (4.88)$$

$|u_i\rangle$ étant quelconque on a alors : $\langle\psi'| = \langle\psi|A^+$ ce qui revient à écrire :

$$\langle A\psi| = \langle\psi|A^+ \qquad (4.89)$$

2. Propriétés

En utilisant les définitions précédentes on montre aisément que :

$$\mathbf{(A^+)^+ = A} \qquad (4.90)$$

$$\mathbf{(A + B)^+ = A^+ + B^+} \qquad (4.91)$$

$$\mathbf{(\lambda A)^+ = \lambda^* A^+} \qquad (4.92)$$

$$\mathbf{(AB)^+ = B^+A^+} \qquad (4.93)$$

Cette dernière propriété se démontre en écrivant que $|\psi'\rangle = AB|\psi\rangle$ et en posant $|\phi\rangle = B|\psi\rangle$ il vient alors :

$|\psi'\rangle = A|\phi\rangle$ ce qui implique que $\langle\psi'| = \langle\phi|A^+$

soit :

$$\langle\psi'| = \langle\psi|B^+A^+ = \langle\psi|(AB)^+ \qquad (4.94)$$

3. Règles de conjugaison

Pour obtenir l'expression conjuguée d'une expression donnée il faut :

- Renverser l'ordre des termes.
- Remplacer ket par bra et réciproquement.
- Prendre le complexe conjugue des constantes.
- Remplacer les opérateurs par leurs adjoints.

Ainsi par exemple, l'expression conjuguée de $\lambda AB|\psi\rangle$ est $\lambda^*\langle\psi|B^+A^+$.

V. Operateurs hermétiques

1. Définitions

Un opérateur **A** est hermétique s'il est égal à son adjoint c'est à dire si : $\mathbf{A = A^+}$. Il s'ensuit que les éléments de matrice de **A** dans une représentation donnée $\mathbf{\{u_i\}}$ sont tels que :

$$A_{ij} = A^*_{ji} \qquad (4.95)$$

et plus généralement pour deux kets $|\psi\rangle$ et $|\phi\rangle$ quelconques :

$$\langle\psi|A|\phi\rangle = \langle\phi|A|\psi\rangle^* \qquad (4.96)$$

En utilisant (4.89) on peut également écrire :

$$\langle A\phi|\psi\rangle = \langle\phi|A\psi\rangle \qquad (4.97)$$

2. Exemples : opérateurs P_ψ, X, P

Pour $P_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$, la démonstration est immédiate, on a en effet :

$$P_\psi^+ = |\psi\rangle\langle\psi| = P_\psi \qquad (4.98)$$

Pour X et P on peut montrer facilement qu'en se plaçant dans la représentation {x} on a :

$$\langle\phi|X\psi\rangle = \langle X\phi|\psi\rangle \qquad (4.99)$$

$$\langle\phi|P\psi\rangle = \langle P\phi|\psi\rangle \qquad (4.100)$$

3. Remarque

Le produit de deux opérateurs hermitiques n'est hermitique que si A et B commutent :
En effet :

$$\mathbf{(AB)^+ = B^+A^+ = BA} \qquad (4.101)$$

BA n'est égal à **AB** que si **[A, B] = 0**

VI. Vecteurs propres et valeurs propres d'un opérateur

1. Définition

On dit que $|\phi_n\rangle$ est vecteur propre ou ket propre de l'opérateur **A** avec la valeur propre $\mathbf{a_n}$ si :

$$A|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle \qquad (4.102)$$

2. Remarques

a- En multipliant les deux membres de l'égalité (4.102) par le scalaire **b**, on voit que $b|\phi_n\rangle$ est aussi ket propre de **A** avec la valeur propre $\mathbf{a_n}$. Si $|\phi_n\rangle$ est normé à l'unité, il est donc fixé à un facteur de phase près et on ne considérera pas comme différents deux kets normés correspondant à la même valeur propre et ne différant que par une phase $e^{i\theta}$. ($|\phi_n\rangle \ \alpha \ e^{i\theta}|\phi_n\rangle$)

b- $\mathbf{a_n}$ est dite valeur propre dégénérée s'il lui correspond au moins deux vecteurs propres normés différents : un indice supplémentaire $\boldsymbol{\alpha}$ est alors nécessaire pour distinguer les divers kets propres correspondant à $\mathbf{a_n}$:

$$A|\phi_n^\alpha\rangle = a_n|\phi_n^\alpha\rangle \qquad (4.103)$$

L'ensemble des $|\phi_n^\alpha\rangle$ sous-tend un sous-espace ξ_n appelé sous-espace de dégénérescence de la valeur propre $\mathbf{a_n}$.

c- $A|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle$ implique que $\langle u_n|A^+ = a_n^*\langle u_n|$.

Ainsi, si $|u_n\rangle$ est ket propre de **A** avec la valeur propre **a_n**, $\langle u_n|$ est bra propre de A^+ avec la valeur propre a_n^*.

3. Equation caractéristique

Pour déterminer les valeurs propres **λ** d'un opérateur **A**, il faut chercher s'il existe des vecteurs $|\psi\rangle$ tel que :

$$A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \qquad (4.104)$$

La projection de cette égalité sur une base orthonormée $\{|u_i\rangle\}$ donne :

$$\langle u_i|A|\psi\rangle = \lambda\langle u_i|\psi\rangle \qquad (4.105)$$

En insérant le projecteur $P\{u_j\}$ entre A et $|\psi\rangle$ on obtient :

$$\langle u_i|A\sum_j|u_j\rangle\langle u_j|\psi\rangle = \sum_j\langle u_i|A|u_j\rangle\langle u_j|\psi\rangle = \sum_j A_{ij}c_j \qquad (4.106)$$

soit : $$\sum_j A_{ij}c_j = \lambda c_i \qquad (4.107)$$

ou encore $$\sum_j (A_{ij} - \lambda\delta_{ij})c_j = 0 \qquad (4.108)$$

On aura un système d'équations linéaires homogènes qui admet une solution différente de zéro si et seulement si le déterminant correspondant est nul, soit :

$$\mathbf{det(A - \lambda I) = 0} \qquad (4.109)$$

c'est à dire :

$$\begin{vmatrix} A_{11}-\lambda & A_{12} & \ldots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22}-\lambda & \ldots & A_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ A_{n1} & A_{i2} & \ldots & A_{nn}-\lambda \end{vmatrix} = 0 \qquad (4.110)$$

L'équation de degré n en λ, obtenue en annulant le déterminant est appelée **équation caractéristique**. Ses racines λ sont les valeurs propres de l'opérateur A.

4. Vecteurs propres et valeurs propres d'un opérateur hermitique

4.1. Les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles

En effet si on a :

$$A|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle \qquad (4.111)$$

alors : $$\langle\phi_n|A^+ = a_n^*\langle\phi_n| \qquad (4.112)$$

En projetant les équations (4.111) et (4.112) sur $|\phi_n\rangle$ il vient :

$$\langle\phi_n|A|\phi_n\rangle = a_n\langle\phi_n|\phi_n\rangle = a_n \qquad (4.113)$$

et $$\langle\phi_n|A^+|\phi_n\rangle = a_n^*\langle\phi_n|\phi_n\rangle \qquad (4.114)$$

Comme **A = A+**, on obtient d'après (4.113) et (4.114) : **$a_n = a_n^*$**

a_n est donc une valeur propre réelle et par conséquent :

$$\langle\phi_n|A = a_n\langle\phi_n| \qquad (4.115)$$

Ce qui montre que, si $|\phi_n\rangle$ est ket propre de **A** avec la valeur propre **a_n**, $\langle\phi_n|$ est bra propre de **A** avec la même valeur propre **a_n**.

4. 2. Deux vecteurs propres correspondant à des valeurs propres différentes sont orthogonaux.

Soient deux vecteurs propres $|\phi_n\rangle$ et $|\phi_m\rangle$ de **A** correspondant aux valeurs propres différentes **a_n** et a_m :

On a :

$$A|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle \qquad (4.116)$$

et $$\langle\phi_m|A = a_m\langle\phi_m| \qquad (4.117)$$

En multipliant (4.116) par $\langle\phi_m|$ à gauche et (4.117) par $|\phi_n\rangle$ à droite, on obtient :

$$\langle\phi_m|A|\phi_n\rangle = a_n\langle\phi_m|\phi_n\rangle \qquad (4.118)$$

et $$\langle\phi_m|A|\phi_n\rangle = a_m\langle\phi_m|\phi_n\rangle \qquad (4.119)$$

En retranchant membre à membre les équations (4.118) et (4.119), on trouve :

$$(a_n - a_m)\langle\phi_m|\phi_n\rangle = 0 \qquad (4.120)$$

Comme $a_n \neq a_m$ alors : $\langle\phi_m|\phi_n\rangle = 0$ et $|\phi_n\rangle$ et $|\phi_m\rangle$ sont orthogonaux.

4.3. Système orthonormé de vecteurs propres

Soient $\{|\phi_n^\alpha\rangle\}$ les vecteurs propres normés d'un opérateur hermitique **A**.

D'après précédemment :

si $n \neq n'$, on a $\langle\phi_{n'}^{\alpha'}|\phi_n^\alpha\rangle = 0 \qquad (4.121)$

Dans le sous-espace de dégénérescence **ξ_n** associée à la valeur propre **a_n** on peut toujours choisir les $|\phi_n^\alpha\rangle$ orthonormés de sorte qu'on a :

$$\langle\phi_n^{\alpha'}|\phi_n^\alpha\rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \qquad (4.122)$$

En combinant (4.121) et (4.122) on obtient en définitive :

$$\langle\phi_n^{\alpha'}|\phi_n^\alpha\rangle = \delta_{nn'}\delta_{\alpha\alpha'} \qquad (4.123)$$

On dit alors que les $\{|\phi_n^\alpha\rangle\}$ forment un système orthonormé de vecteurs propres.

VII. Observables

1. Définition

Une observable est un opérateur hermitique dont le système de vecteurs propres $\{|u_n^\alpha\rangle\}$ est non seulement orthonormé mais complet ; c'est-à-dire qu'on a toujours :

$$\langle u_n^{\alpha'} | u_n^{\alpha} \rangle = \delta_{nn'}\delta_{\alpha\alpha'} \qquad (4.124)$$

$$\sum_n \sum_\alpha \langle u_n^{\alpha} | u_n^{\alpha} \rangle = 1 \qquad (4.125)$$

Les $\{|u_n^{\alpha}\rangle\}$ peuvent alors servir de base dans l'étude du système considéré.

2. Exemples d'observables

2.1. Le projecteur :

Le projecteur $P_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$ est hermitique et on a : $P_\psi^2 = P_\psi$: les valeurs propres **λ** de $\mathbf{P_\Psi}$ sont réelles et sont données par :

$$\boldsymbol{\lambda^2 = \lambda, \text{ soit } \lambda = 1 \text{ ou } \lambda = 0}$$

La valeur propre λ = 1 est simple et lui correspond le vecteur propre $|\psi_1\rangle$ alors que **λ = 0** est dégénérée et lui correspond l'ensemble des vecteurs orthonormés sous-tendant le sous-espace orthogonal à $|\psi_1\rangle$. Les vecteurs propres de P_Ψ forment donc un système complet et P_Ψ est une observable.

2.2. Opérateur X :

Il est hermitique et son équation aux valeurs propres s'écrit en représentation **{x}** :

$$x\varphi_{x'}(x) = x'\varphi_{x'}(x) \qquad (4.126)$$

$\varphi_{x'}$ étant la fonction propre correspondant à la valeur propre **x'**.

Comme on a **(cf. EP4.17)** :

$$x\delta(x - x') = x'\delta(x - x') \qquad (4.127)$$

donc :

$$\varphi_{x'}(x) = \delta(x - x') \qquad (4.128)$$

δ(x - x') est donc fonction propre de l'opérateur **X** avec la valeur propre x'.

On sait que l'ensemble des fonctions **δ(x - x')** centrées aux divers points **x'** constitue une base orthonormée continue. L'opérateur **X** est donc bien une observable.

En notation de Dirac nous avons appelé $|x'\rangle$ le ket correspondant à la fonction **δ(x - x')** centrée au point **x'**, l'équation aux valeurs propres peut s'écrire donc :

$$x|x'\rangle = x'|x'\rangle \qquad (4.129)$$

Les relations d'orthogonalité et de fermeture pour la base $\{|x\rangle\}$ s'écrivent :

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x') \qquad (4.130)$$

$$\int |x\rangle\langle x| dx = 1 \qquad (4.131)$$

2.3. Opérateur P :

P est hermitique et son équation aux valeurs propres dans la représentation **{x}** est :

$$\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\varphi_{p'}(x) = p'\varphi_{p'}(x) \qquad (4.132)$$

$\varphi_{p'}(x)$ est la fonction propre de **P** correspondant à la valeur propre **p'**.

La solution de l'équation est :

$$\varphi_{p'}(x) = A\exp(\frac{ip'x}{\hbar}) \qquad (4.133)$$

A est un coefficient de normalisation et nous avons montré que si :

$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$ alors l'ensemble des $\varphi_{p'}(x)$ constitue une base orthonormée complète. L'opérateur **P** est donc bien une observable.

En notation de Dirac $|p'\rangle$ est le ket qui correspond à la fonction $\varphi_{p'}(x)$, l'équation aux valeurs propres s'écrit :

$$p|p'\rangle = p'|p'\rangle \qquad (4.134)$$

Les relations d'orthogonalités et de fermeture s'écrivent dans la base $\varphi_{p'}(x)$:

$$\langle p|p'\rangle = \delta(p-p') \qquad (4.135)$$

$$\int |p\rangle\langle p|dp = 1 \qquad (4.136)$$

3. Observables qui commutent

3.1. Théorème 1

"Si deux observables **A** et **B** commutent, on peut toujours trouver un système de vecteurs propres communs et réciproquement".

Soit $|\phi_n^\alpha\rangle$ un ket propre de **A** avec la valeur propre $\mathbf{a_n}$,

$$A|\phi_n^\alpha\rangle = a_n|\phi_n^\alpha\rangle \qquad (4.137)$$

Comme A et B commutent, il vient :

$$AB|\phi_n^\alpha\rangle = a_nB|\phi_n^\alpha\rangle \qquad (4.138)$$

soit :

$$A(B|\phi_n^\alpha\rangle) = a_n(B|\phi_n^\alpha\rangle) \qquad (4.139)$$

$B|\phi_n^\alpha\rangle$ est donc ket propre de **A** avec la même valeur propre $\mathbf{a_n}$.

On distingue alors deux cas :

* $\mathbf{a_n}$ est une valeur propre non dégénérée :

Dans ce cas $|\phi_n^\alpha\rangle$ et $B|\phi_n^\alpha\rangle$ ne peuvent différer que par un facteur multiplicatif, l'indice $\boldsymbol{\alpha}$ n'est plus nécessaire et on a :

$$B|\phi_n^\alpha\rangle = b_n|\phi_n^\alpha\rangle \qquad (4.140)$$

$|\phi_n^\alpha\rangle$ qui est ket propre de **A** avec la valeur propre $\mathbf{a_n}$ est aussi ket propre de **B** avec une valeur propre $\mathbf{b_n}$ généralement différente de $\mathbf{a_n}$.

* $\mathbf{a_n}$ est une valeur propre dégénérée :

Dans ce cas B $|\phi_n^\alpha\rangle$ appartient au sous-espace de dégénérescence $\boldsymbol{\xi_n}$ sous-tendu par les $\{|\phi_n^\alpha\rangle\}$. $\boldsymbol{\xi_n}$ est donc invariant sous l'action de **B**.

Soit $|\chi_{n,m}^\beta\rangle$ les vecteurs propres de B, de valeur propre $\mathbf{b_m}$ contenus dans $\boldsymbol{\xi_n}$. On a :

$$B|\chi_{n,m}^\beta\rangle = b_m|\chi_{n,m}^\beta\rangle \qquad (4.141)$$

L'indice β distingue les différents vecteurs propres correspondant à $\mathbf{b_m}$ lorsque cette dernière est dégénérée.

$\left|\chi^{\beta}_{n,m}\right\rangle$ est ket propre de **B** avec la valeur propre $\mathbf{b_m}$, comme il appartient à ξ_n il est également ket propre de **A** avec la valeur propre an : il est donc ket propre commun à **A** et **B**.

3.2. Théorème 2

"Si deux observables **A** et **B** commutent, l'élément de matrice de **B** entre deux vecteurs propres de **A**, de valeurs propres différentes est nul".

Soient $\left|\phi^{\alpha}_{n}\right\rangle$ les kets propres de A sous-tendant ξ_n.

[A, B] = 0 implique que $\left\langle\phi^{\alpha'}_{n'}\right|[A,B]\left|\phi^{\alpha}_{n}\right\rangle = 0$

C'est-à-dire : **α**

$$\left\langle\phi^{\alpha'}_{n'}\right|AB\left|\phi^{\alpha}_{n}\right\rangle - \left\langle\phi^{\alpha'}_{n'}\right|BA\left|\phi^{\alpha}_{n}\right\rangle = 0 \qquad (4.142)$$

ou encore :

$$a_{n'}\left\langle\phi^{\alpha'}_{n'}\right|B\left|\phi^{\alpha}_{n}\right\rangle - a_n\left\langle\phi^{\alpha'}_{n'}\right|B\left|\phi^{\alpha}_{n}\right\rangle = 0 \qquad (4.143)$$

soit :

$$(a_n - a_{n'})\left\langle\phi^{\alpha'}_{n'}\right|B\left|\phi^{\alpha}_{n}\right\rangle = 0 \qquad (4.144)$$

comme $a_{n'} \neq a_n$, alors : $\left\langle\phi^{\alpha'}_{n'}\right|B\left|\phi^{\alpha}_{n}\right\rangle = 0$

4. Généralisation

Une observable **A**, a en général un spectre en partie discret ($\mathbf{a_n}$) et en partie continue ($\mathbf{a_\upsilon}$) on admettra les relations d'orthogonalité et de fermeture suivante.

$$\langle u_n | u_{n'}\rangle = \delta_{nn'} \qquad (4.145)$$

$$\langle u_\upsilon | u_{\upsilon'}\rangle = \delta(\upsilon - \upsilon') \qquad (4.146)$$

$$\langle u_\upsilon | u_\upsilon\rangle = 0 \qquad (4.147)$$

$$\sum |u_n\rangle\langle u_n| + \int |u_\upsilon\rangle\langle u_\upsilon| d\upsilon = 1 \qquad (4.148)$$

5. Ensemble complet d'observables qui commutent

Soit une observable **A** et une base de ξ formée des vecteurs propres $\left\{\left|u^{\alpha}_{n}\right\rangle\right\}$ de **A**. Si aucune des valeurs propres de **A** n'est dégénérée, les divers vecteurs de base peuvent être repérés par la valeur propre $\mathbf{a_n}$ et l'indice α dans $\left|u^{\alpha}_{n}\right\rangle$ est inutile. Dans ce cas tous les sous-espaces propres ξ_n associés à a_n sont de dimension 1 et la donnée de la valeur propre $\mathbf{a_n}$ détermine de manière unique le vecteur propre correspondant $\left|u^{\alpha}_{n}\right\rangle$. Il existe donc une seule base de ξ formée avec des vecteurs propres de A et on dit que l'observable **A** constitue à elle seule un ensemble complet d'observables qui commutent (E.C.O.C.) dans ξ.

Si au contraire certaines valeurs propres de **A** sont dégénérées (il suffit qu'une le soit) la donnée de a_n ne suffit plus à caractériser un seul vecteur de base puisque les sous-espaces propres ξ_n sont de dimension supérieure à **1**. Dans ce cas la base des vecteurs propres de **A** n'est pas unique et A ne constitue plus à lui seul un **E.C.O.C**.

Considérons alors une autre observable **B** qui commute avec **A** et construisons une base orthonormée de vecteurs propres communs à **A** et **B** en résolvant l'équation aux valeurs propres de B à l'intérieur de chaque sous-espace ξ_n.

Si dans ξ_n, toutes les valeurs propres $\mathbf{b_m}$ de **B** sont non dégénérées la donnée du couple ($\mathbf{a_n}$, $\mathbf{b_m}$) spécifie complétement le vecteur propre commun à **A** et **B** : ces vecteurs propres constituent alors une base unique et on dit que **A** et **B** forment un **E.C.O.C**.

Si par contre $\mathbf{b_m}$ est dégénérée, l'ensemble des $\left|\chi^{\beta}_{n,m}\right\rangle$ sous-tend un sous-espace ξ_m de ξ_n tel que tout vecteur de ξ_m est vecteur propre commun de **A** et **B** avec les valeurs propres $\mathbf{a_n}$ et $\mathbf{b_m}$, mais au couple ($\mathbf{a_n}$, $\mathbf{b_m}$) correspond plusieurs vecteurs propres et la base formée par ces vecteurs n'est pas unique. On cherche alors une autre observable **C** commutant avec **A** et B et on diagonalise **C** à l'intérieur de ξ_m. Si toutes les valeurs propres $\mathbf{c_p}$ de **C** à l'intérieur de ξ_m sont non dégénérées, la donnée du triplet ($\mathbf{a_n}$, $\mathbf{b_m}$, $\mathbf{c_p}$) spécifie complètement le vecteur propre commun unique, sinon on prendra une quatrième observable **D**....

En conclusion :

Une suite **A, B, C, ...** d'observables forment un **E.C.O.C**, si ces observables commutent **2** à **2** et si chaque vecteur propre de leur système de base commun est défini de façon unique par la donnée des valeurs propres $\mathbf{a_n}$, $\mathbf{b_m}$, $\mathbf{c_p}$,... correspondantes de **A, B, C, ...**

VIII. Opérateurs unitaires

1. Définition

Un opérateur **U** est unitaire si son inverse $\mathbf{U^{-1}}$ est égal à son adjoint :

$$\mathbf{UU^+ = U^+U = 1} \qquad (4.149)$$

2. Transformation sur les vecteurs

Le transformé $|\varphi'_1\rangle$ d'un ket $|\varphi_1\rangle$ par une transformation unitaire associée à l'opérateur **U** est défini par :

$$|\varphi'_1\rangle = U\,|\varphi_1\rangle \qquad (4.150)$$

Si $|\varphi'_2\rangle$ est le transformé de $|\varphi_2\rangle$ par **U** on a aussi :

$$|\varphi'_2\rangle = U|\varphi_2\rangle \qquad (4.151)$$

On a alors pour les vecteurs bras :

$$\langle\varphi'_1| = \langle\varphi_1|U^+ \qquad (4.152)$$

$$\langle\varphi'_2| = \langle\varphi_2|U^+ \qquad (4.153$$

On en déduit que :

$$\langle\varphi'_1|\varphi'_1\rangle = \langle\varphi_1|U^+U|\varphi_1\rangle = \langle\varphi_1|\varphi_1\rangle \qquad (4.154)$$

$$\langle\varphi'_2|\varphi'_1\rangle = \langle\varphi_2|U^+U|\varphi_1\rangle = \langle\varphi_2|\varphi_1\rangle \qquad (4.155)$$

Une transformation unitaire conserve donc la norme et le produit scalaire.

3. Transformation sur les opérateurs

3.1. Définition

Soit l'équation :

$$|\psi\rangle = A|\varphi\rangle \qquad (4.156)$$

Il s'agit de déterminer l'opérateur **A'** tel que :

$$|\psi'\rangle = A'|\varphi'\rangle \qquad (4.157)$$

Où $|\psi'\rangle$ et $|\varphi'\rangle$ sont respectivement les vecteurs transformés de $|\psi\rangle$ et $|\varphi\rangle$ par la transformation unitaire associée à l'opérateur **U** on a :

$$|\psi'\rangle = U|\psi\rangle \qquad (4.158)$$

$$|\varphi'\rangle = U|\varphi\rangle \qquad (4.159)$$

Les équations (4.157), (4.158) et (4.159) donnent :

$$U|\psi\rangle = A'U|\varphi\rangle \qquad (4.160)$$

En multipliant à gauche les deux membres par $\mathbf{U^+}$, on obtient :

$$U^+U|\psi\rangle = U^+A'U|\varphi\rangle \qquad (4.161)$$

soit :

$$|\psi\rangle = U^+A'U|\varphi\rangle = A|\varphi\rangle \qquad (4.162)$$

ce qui donne :

$$\mathbf{A = U^+A'U} \qquad (4.163)$$

ou encore :

$$\mathbf{A' = UAU^+} \qquad (4.164)$$

3.2. Propriétés :

* Si A est hermitique A' l'est aussi
* Les valeurs propres de A' sont celles de **A**, car l'équation aux valeurs propres $A|\varphi\rangle = \lambda|\varphi\rangle$ se transforme en $A'|\varphi'\rangle = \lambda|\varphi'\rangle$
* Le produit de deux transformations unitaires **U** et **V** est une transformation unitaire.

En effet comme : $\mathbf{UU^+ = U^+U = 1}$ **et** $\mathbf{VV^+ = V^+V = 1}$

il vient : $\mathbf{UV(UV)^+ = UVV^+U^+ = 1}$ (4.165)

* Les éléments de matrice de **U** dans une base orthonormée discrète $\{|v_i\rangle\}$ sont tels que :

$$\sum_l U_{li}^* U_{li} = \delta_{ij} \qquad (4.166)$$

En effet on a :

$$\langle v_i|U^+U|v_j\rangle = \langle v_i|v_i\rangle = \delta_{ij} \qquad (4.167)$$

En insérant la relation de fermeture entre **U** et $\mathbf{U^+}$, on a :

$$\langle v_i|U^+U|v_j\rangle = \sum_l \langle v_i|U^+|v_l\rangle\langle v_l|U|v_j\rangle = \sum_l U_{il}^* U_{il} = \sum_l U_{li}^* U_{lj} \qquad (4.168)$$

soit :

$$\sum_l U_{li}^* U_{lj} = \delta_{ij} \qquad (4.169)$$

Ce qui montre que :

Lorsqu'une matrice est unitaire, la somme des produits des éléments d'une colonne par les complexes conjugués des éléments d'une autre colonne est nulle si les deux colonnes sont différentes et égale à un dans le cas contraire.

4. Opérateur unitaire infinitésimal

On considère un opérateur unitaire **U(ε)** fonction d'une variable réelle et infiniment petite ε et tel que **U(ε)** tend vers l'opérateur unité lorsque cette variable tend vers **0**.
On peut alors développer **U(ε)** en puissance de **ε** :

$$\mathbf{U(\varepsilon) = 1+\varepsilon G + \varepsilon^2 G^2 + \cdots} \qquad (4.170)$$

on a alors :

$$\mathbf{U(\varepsilon)^+ = 1+\varepsilon G^+ + \cdots} \qquad (4.171)$$

et

$$\mathbf{U(\varepsilon)U(\varepsilon)^+ = U(\varepsilon)^+U(\varepsilon) = 1+ \varepsilon(G + G^+) + \cdots} \qquad (4.172)$$

Comme U(ε) est unitaire, on a au premier ordre :

$$\mathbf{G + G^+ = 0} \qquad (4.173)$$

c'est à dire :

$$\mathbf{G = -G^+} \qquad (4.174)$$

On dit que l'opérateur **G** est antihermitique et on peut poser : **F = iG** où **F** est un opérateur hermitique.

L'opérateur unitaire infinitésimal prend alors la forme suivante :

$$\mathbf{U(\varepsilon) = 1 - i\varepsilon F} \qquad (4.175)$$

La transformation **A'** d'un opérateur **A** est alors :

$$\mathbf{A' = U(\varepsilon)AU(\varepsilon)^+ = A - i\varepsilon[F,A]} \qquad (4.176)$$

soit encore :

$$\mathbf{A' - A = -i\varepsilon[F, A]} \qquad (4.177)$$

IX. Produit tensoriel d'espaces d'états

C'est une opération très utile qui va nous permettre de généraliser les notions présentées sur l'espace à une dimension ξ_x à l'espace à trois dimensions ξ_r d'une particule. Elle nous permettra également d'étudier l'espace des états orbitaux ou de spins de deux particules et d'incorporer en général, dans un même formalisme, la partie orbitale et la partie spin décrivant l'état quantique d'une même particule.

1. Définition

Soit un espace ξ_1 de dimension n_1 sous-tendu par les vecteurs de base $|u_i(1)\rangle$ **(i = 1, ..., n_1)** dont le vecteur le plus général est désigné $|\varphi(1)\rangle$ et un espace ξ_2 de dimension $\mathbf{n_2}$ sous-tendu par les vecteurs de base $|v_l(2)\rangle$ **(l = 1, ..., n_2)** et de vecteur général $|\chi(2)\rangle$.

On appelle produit tensoriel de ξ_1 par ξ_2, l'espace vectoriel ξ à $\mathbf{n_1 \times n_2}$ dimensions, noté :

$$\xi = \xi_1 \otimes \xi_2 \qquad (4.178)$$

et tel que à tout couple de vecteurs $|\varphi(1)\rangle$ appartenant à ξ_1 et $|\chi(2)\rangle$ appartenant à ξ_2 on peut faire correspondre un vecteur $|\psi\rangle$ de ξ noté $|\psi\rangle = |\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle$ qu'on appelle produit tensoriel de $|\varphi(1)\rangle$ et $|\chi(2)\rangle$.

Pour simplifier, on note aussi : $|\psi\rangle = |\varphi(1)\chi(2)\rangle$

2. Propriétés

Le produit tensoriel satisfait aux propriétés suivantes :

a- Il est associatif par rapport à la multiplication par un scalaire :

$$\lambda[|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle] = [\lambda|\varphi(1)\rangle] \otimes |\chi(2)\rangle = |\varphi(1)\rangle \otimes [\lambda|\chi(2)\rangle] \qquad (4.179)$$

b- Il est distributif par rapport à l'addition vectorielle :

$$|\varphi(1)\rangle] \otimes [\lambda_1|\chi_1(2)\rangle + \lambda_2|\chi_2(2)\rangle] = \lambda_1[|\varphi(1)\rangle] \otimes |\chi_1(2)\rangle + \lambda_2|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi_2(2)\rangle$$

c- L'ensemble des vecteurs $\{|u_1(1)\rangle \otimes |v_1(2)\rangle\}$ constitue une base orthonormée dans ξ. En effet on a :

$$[|u_1(1)\rangle \otimes |v_l(2)\rangle][|u_j(1)\rangle \otimes |v_m(2)\rangle] = \langle u_i(1)|u_j(1)\rangle\langle u_l(2)|v_m(2)\rangle = \delta_{ij}\delta_{lm} \qquad (4.180)$$

3. Composantes d'un vecteur produit

Soient $\mathbf{a_i}$ et $\mathbf{b_l}$ les composantes de $|\varphi(1)\rangle$ et de $|\chi(2)\rangle$ respectivement dans les bases $\{|u_i(1)\rangle\}$ et $\{|v_l(2)\rangle\}$. On a :

$$|\varphi(1)\rangle = \sum_i a_i|u_i(1)\rangle \qquad \text{et} \qquad |\chi(2)\rangle = \sum_l b_l|v_l(2)\rangle \qquad (4.181)$$

D'après les propriétés précédentes on aura :

$$|\psi\rangle = |\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle = \sum_i\sum_l a_i b_l |u_i(1)\rangle \otimes |v_l(2)\rangle \qquad (4.182)$$

Les composantes d'un vecteur produit tensoriel sont donc les produits des composantes des deux vecteurs du produit.

4. Produit scalaire dans ξ

Soient les vecteurs :

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= |\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle \\ |\psi'\rangle &= |\varphi'(1)\rangle \otimes |\chi'(2)\rangle \end{aligned} \qquad (4.183)$$

On définit leur produit scalaire par :

$$\langle\psi|\psi'\rangle = \langle\varphi(1)|\varphi'(1)\rangle\langle\chi(2)|\chi'(2)\rangle \qquad (4.184)$$

5. Prolongement dans ξ d'un opérateur agissant dans ξ_1 ou ξ_2

Soit **A(1)** un opérateur agissant dans ξ_1. On lui associe un opérateur $\tilde{A}(1)$ agissant dans ξ, défini de la manière suivante :

$$\tilde{A}(1)[|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle] = [A(1)|\varphi(1)\rangle] \otimes |\chi(2)\rangle \qquad (4.185)$$

$\tilde{A}(1)$ est appelé prolongement de **A(1)** dans ξ.

On définit de façon analogue le prolongement $\tilde{B}(2)$ d'un opérateur **B(2)** agissant initialement dans ξ_2.

6. Produit tensoriel de deux opérateurs A(1) et B(2)

Soient **A(1)** et **B(2)** deux opérateurs agissant dans ξ_1 et ξ_2. On appelle produit tensoriel de ces deux opérateurs qu'on note **A(1)⊗B(2)** un opérateur agissant dans l'espace produit et défini ainsi :

$$[\tilde{A}(1)\otimes\tilde{B}(2)][|\varphi(1)\rangle\otimes|\chi(2)\rangle] = [\tilde{A}(1)|\varphi(1)\rangle]\otimes[\tilde{B}(2)|\chi(2)\rangle]$$

Lorsque **A(1)⊗B(2)** agit sur un vecteur produit, chaque opérateur du produit agit sur le vecteur du produit appartenant à l'espace dans lequel il agit.

On vérifie facilement que :

$$\begin{aligned}\tilde{A}(1) &= A(1)\otimes I(2)\\ \tilde{B}(2) &= I(1)\otimes B(2)\end{aligned} \qquad (4.186)$$

où **I(1)** et **I(2)** sont les opérateurs identités respectivement dans ξ_1 et ξ_2.

On note aussi pour simplifier :

$$\mathbf{A(1)\otimes B(2) = A(1)B(2)} \qquad (4.188)$$

7. Etats propres et valeurs propres de $\tilde{A}(1)$

On a :

$$A(1)|\varphi_n(1)\rangle = a_n|\varphi_n(1)\rangle \qquad (4.189)$$

$$\tilde{A}(1)[|\varphi_n(1)\rangle\otimes|\chi(2)\rangle] = [\tilde{A}(1)|\varphi_n(1)\rangle]\otimes|\chi(2)\rangle = a_n[|\varphi_n(1)\rangle\otimes|\chi(2)\rangle] \qquad (4.190)$$

$|\varphi_n(1)\rangle\otimes|\chi(2)\rangle$ est donc état propre de $\tilde{A}(1)$ avec la valeur propre a_n.

De même :

$$\tilde{A}(1)[|\varphi_n(1)\rangle\otimes|v_l(2)\rangle] = a_n[|\varphi_n(1)\rangle\otimes|v_l(2)\rangle] \qquad (4.191)$$

Les $|v_l(2)\rangle$ formant une base orthonormée dans ξ_2, on voit qu'il existe au moins $\mathbf{n_2}$ vecteurs orthogonaux $|\varphi_n(1)\rangle\otimes|v_l(2)\rangle$ **(l = 1,..., $\mathbf{n_2}$)** qui sont états propres de $\tilde{A}(1)$ avec la valeur propre $\mathbf{a_n}$. Ainsi, même si $\mathbf{a_n}$ n'est pas dégénérée pour **A(1)** dans ξ_1, **elle est dégénérée au moins n_2 fois pour $\tilde{A}(1)$ dans l'espace ξ.**

8. Etats propres et Valeurs propres de $\tilde{A}(1)+\tilde{B}(2)$

On a :

$$A(1)|\varphi_n(1)\rangle = a_n|\varphi_n(1)\rangle \qquad (4.192)$$

$$B(2)|\chi_m(2)\rangle = b_n|\chi_m(2)\rangle \qquad (4.193)$$

On a d'après précédemment il vient :

$$\tilde{A}(1)[|\varphi_n(1)\rangle\otimes|\chi(2)\rangle] = a_n[|\varphi_n(1)\rangle\otimes|\chi(2)\rangle] \qquad (4.194)$$

$$\tilde{B}(2)[|\varphi_n(1)\rangle\otimes|\chi_m(2)\rangle] = b_m[|\varphi_n(1)\rangle\otimes|\chi(2)\rangle] \qquad (4.195)$$

On en déduit que :

$$[\tilde{A}(1)+\tilde{B}(2)][|\varphi_n(1)\rangle\otimes|\chi(2)\rangle] = (a_n + b_m)[|\varphi_n(1)\rangle\otimes|\chi(2)\rangle] \qquad (4.196)$$

Les états propres de $\tilde{A}(1) + \tilde{B}(2)$ sont les produits tensoriels d'un état propre de **A(1)** par un état propre de **B(2)** et les valeurs propres de $\tilde{A}(1) + \tilde{B}(2)$ sont la somme des valeurs propres correspondantes de **A(1)** et **B(2)**.