

Première partie

Formalisme de la Mécanique Quantique

Dans la première section de ce cours traitant de la physique quantique, il a été mentionné de la mesure de la position d'une particule, de son impulsion, et que pour tout **état quantique**, les incertitudes liées à la position et à l'impulsion obéissent à une certaine relation : la relation d'incertitude de Heisenberg. Dans la deuxième section, nous établissons les principes fondamentaux de la physique quantique, et dérivons une équation qui tient compte de la dualité onde-corpuscule. En régime non-relativiste, il s'agit de l'équation de Schrödinger. Dans la troisième, nous résolvons cette équation, qui est une équation d'onde, et introduisons donc une fonction solution, que nous appelons **fonction d'onde**. Une fonction d'onde décrit donc une particule quantique.

Dans ces sections, nous n'avons pas défini rigoureusement ce que nous entendons par "état quantique", et n'avons pas caractérisé les fonctions d'onde en termes de continuité, dérivabilité, domaine de définition, etc. C'est tout le sujet de cette partie : **formaliser cette nouvelle physique**.

Nous allons tout d'abord commencer par décrire les fonctions d'onde à l'aide de notions d'Analyse. Ensuite, nous introduisons le **formalisme de Dirac** qui sert à décrire et manipuler les **états quantiques**.

1 Expérience de Stern-Gerlach

L'expérience de Stern-Gerlach (1922) consistait à faire passer des atomes d'argent dans un champ magnétique non uniforme (fig 1). Classiquement, les atomes d'argent, ayant un moment cinétique et un moment magnétique orbital également nul, ne devraient pas subir l'influence du champ magnétique. L'expérience montre que le faisceau se **sépare en deux**. Ce résultat, inexplicable par la compréhension "classique" de la matière, a trouvé une explication en physique quantique, avec l'introduction du moment cinétique de spin.

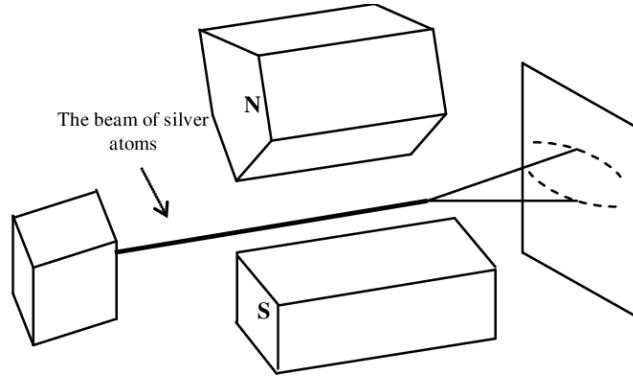


FIGURE 1: Dispositif expérimental de l'expérience de Stern-Gerlach ([lien cliquable](#))

Mathématiquement, rappelons à toute fin utile que :

$$\text{Moment angulaire } \mathbf{L} = m\mathbf{r} \times \mathbf{v} \quad (1.1)$$

$$\text{Moment magnétique } m = I\|\mathbf{S}\| = \frac{ev}{2\pi r}\pi r^2 = \frac{1}{2}evr = \frac{1}{2}\frac{e}{m}L \quad I = \frac{ev}{2\pi r} \quad (1.2)$$

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2}\frac{e}{m}\mathbf{L} \quad (1.3)$$

Où I est le courant et \mathbf{S} est la surface considérée.

En pratique, les atomes/particules élémentaires suivent cette relation à un facteur près : $\mathbf{m} = \frac{g}{2}\frac{e}{m}\mathbf{L}$, où g est le **facteur de Landé**. Elle prend différentes valeurs en fonction de ce que nous considérons : nous avons $g = -2.002$ pour un électron, $g_n = -3.8$ et $g_p = 5.6$.

En pratique, nous mettrons en évidence la quantification du moment angulaire en mesurant le moment magnétique. L'énergie d'un moment magnétique dans un champ magnétique sera donnée par l'expression

$$E = \mathbf{m} \cdot \mathbf{B} \quad (1.4)$$

Lorsque le champ est non-uniforme, nous observons un gradient d'énergie :

$$\mathbf{F} = \nabla \cdot (\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}) = \nabla \cdot (E) \quad (1.5)$$

En faisant l'expérience, nous nous attendons donc à observer ce gradient d'énergie - et donc un "gradient de résultats". Ce n'est pas le cas : seul deux tâches sont observées. Chaque électron se comporte comme un aimant à seulement deux directions verticales possibles : Nord-Sud ou Sud-Nord. Cette propriété quantique s'appelle le spin, et s'écrit :

$$S = \pm \frac{\hbar}{2} \quad (1.6)$$

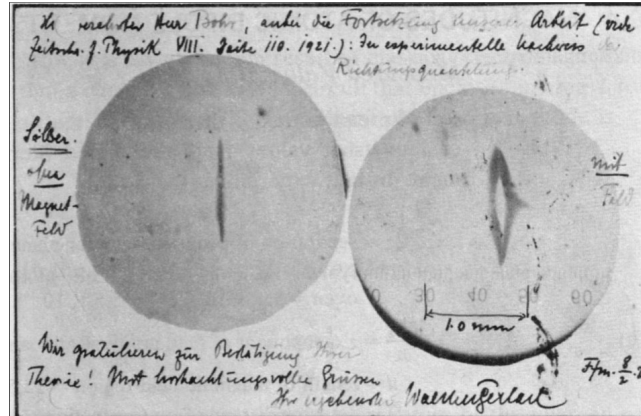


FIGURE 2: Une photo des rayons séparés, avec un message. La traduction donne : "Ci-contre, une preuve expérimentale du spin quantique. Nous vous félicitons pour la vérification expérimentale de votre théorie".

2 Espace mathématique des fonctions d'onde

La section actuelle ne figure pas dans les notes de Prof. Massar. Elles sont tirées de l'ouvrage de référence.

Jusqu'à présent, nous avons mentionné les fonctions d'onde à plusieurs reprises sans nous être définis un **espace de fonctions** auxquelles elles appartiennent. Or c'est un objet mathématique, il ne faudrait pas commettre trop de pêchés sans connaître sa nature (même si on est physicien). Nous savons qu'une fonction d'onde doit respecter

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r} = 1 ,$$

donc nous nous savons déjà qu'elle doit être de carré sommable.

$$\psi \in L^2$$

L'espace des fonctions de carré sommable est bien trop vaste. Pour décrire des quantités physiques, nous voulons de notre fonction qu'elle soit également continue et infiniment dérivable (afin de ne pas rencontrer de discontinuités à très petite échelle). Nous nommons \mathcal{F} l'espace ainsi obtenu. Cet espace, des fonctions de carré sommable, continues et infiniment dérivables, contient les fonctions partout définies (une particule dans le vide) comme les fonctions à support borné (une particule dans un laboratoire). Nous notons alors $\psi \in \mathcal{F}$.

$$\psi \in \mathcal{F} \subset L^2$$

2.1 Structure de \mathcal{F}

- L'espace des fonctions (c'est la terminologie que nous utiliserons pour \mathcal{F}) est un **espace vectoriel**.
- Un produit scalaire (\cdot, \cdot) est défini sur \mathcal{F} .

$$\forall \varphi, \psi \in \mathcal{F} : (\varphi, \psi) \doteq \int_{\mathbb{R}^3} \varphi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3r \quad (1.7)$$

(φ, ψ) est le produit scalaire de $\psi(\mathbf{r})$ par $\varphi(\mathbf{r})$: elle converge toujours si φ et ψ appartiennent à \mathcal{F} .

Le produit scalaire est **sesquilinéaire**, et vérifie une égalité similaire à celle de Cauchy-Schwarz :

$$\forall \varphi_1, \varphi_2 : (\varphi_1, \varphi_2) \leq \sqrt{(\varphi_1, \varphi_1)} \sqrt{(\varphi_2, \varphi_2)} .$$

Ci-dessous, une série de propriétés découlant de 1.7 :

$$\begin{aligned} (\varphi, \psi) &= (\psi, \varphi)^* \\ (\varphi, \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2) &= \lambda_1 (\varphi, \psi_1) + \lambda_2 (\varphi, \psi_2) \\ (\lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2, \psi) &= \lambda_1^* (\varphi_1, \psi) + \lambda_2^* (\varphi_2, \psi) \end{aligned}$$

Le produit scalaire est *linéaire* par rapport à la seconde fonction du couple, et *anti-linéaire* par rapport à la première.

2.2 Opérateurs linéaires pour \mathcal{F}

Nous pouvons parler des opérateurs linéaires qui agissent sur des fonctions de \mathcal{F} . A est un tel opérateur si et seulement si

$$\forall \varphi \in \mathcal{F} : A\varphi = \psi \in \mathcal{F}$$

Soient A et B deux tels opérateurs. Alors, nous pouvons les prendre en produit et définir un troisième opérateur AB défini comme suit :

$$AB : \mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F} : \varphi \mapsto A[B(\varphi)] .$$

Similairement, nous pouvons définir

$$BA : \mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F} : \varphi \mapsto B[A(\varphi)] ,$$

et si nous faisons ça c'est parce qu'en général, $AB \neq BA$: on dit que les opérateurs ne **commutent pas**. On en profite pour définir un troisième opérateur, qui lui, prend deux opérateurs et vérifie s'ils commutent :

$$[\cdot, \cdot] : A, B \mapsto AB - BA$$

et on appelle cet opérateur **commutateur de A et de B** .

2.3 Bases orthonormées discrètes dans \mathcal{F}

2.3.1 Base ? Orthonormée ?

Continuons dans notre lancée matheuse ! Après avoir parlé de structure, d'opérateurs, parlons de base. Soit une base de \mathcal{F} , $\{u_i(\mathbf{r})\}$. Par définition,

$$\forall \varphi \in \mathcal{F} : \quad \exists \{c_i\}_{i=1,\dots} \text{ t.q. } \varphi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i u_i(\mathbf{r}), \quad (1.8)$$

où les coefficients c_i sont dits qu'ils *représentent* φ dans la base $\{u_i(\mathbf{r})\}$.

La base est orthonormée pourvu que

$$(u_i, u_j) = \int_{\mathbb{R}^3} u_i^*(\mathbf{r}) u_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta_{ij}. \quad (1.9)$$

Avec la représentation de toute fonction dans la base, nous pouvons réécrire le produit scalaire entre des fonctions φ et ψ représentées respectivement par des coefficients b_i et c_i comme :

$$(\varphi, \psi) = \sum_i b_i^* c_i$$

Ceci a pour implication directe

$$(\psi, \psi) = \sum_i |c_i|^2 \quad (1.10)$$

2.3.2 Relation de fermeture

La *relation de fermeture* exprime que $\{u_i(\mathbf{r})\}$ est une base. Elle sera d'application pour vérifier à partir d'un ensemble de fonctions qu'elles forment bien une base de \mathcal{F} .

$\{u_i(\mathbf{r})\}$ est une base $\iff \forall \psi \in \mathcal{F}$, on a

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i (u_i, \psi) u_i(\mathbf{r}) \quad (1.11)$$

$$= \sum_i \left[\int_{\mathbb{R}^3} u_i^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \right] u_i(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

$$= \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{r}' \underbrace{\left[\sum_i u_i^*(\mathbf{r}') u_i(\mathbf{r}) \right]}_{G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \psi(\mathbf{r}') \quad (1.13)$$

$$= \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \quad (1.14)$$

$$\iff G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1.15)$$

$$\iff \sum_i u_i^*(\mathbf{r}') u_i(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1.16)$$

La dernière égalité est la **relation de fermeture**. Nous pouvons alors montrer que toute fonction $\psi(\mathbf{r})$ quelconque peut s'écrire sous la forme

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \psi(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1.17)$$

2.4 Généralisation de la notion de base

En mécanique quantique, il existe des bases qui n'appartiennent **pas** à \mathcal{F} , sur lesquelles il est tout de même important de compter pour développer des fonctions d'onde. Voici une série d'exemples particulièrement importants.

2.4.1 L'exemple des ondes planes

Un produit scalaire

L'espace des ondes planes,

$$\left\{ v_p(x) = e^{ipx/\hbar}, p \in \mathbb{R} \right\},$$

n'est pas de carré sommable. Par contre, si nous commettons un pêché et écrivons un produit scalaire (à une constante près) entre une fonction ψ de \mathcal{F} et un v_p comme s'il était dans \mathcal{F} (soyons fous!) :

$$(\psi, v_p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} dx \psi(x) e^{-ipx/\hbar}$$

Nous voyons que si nous définissons une fonction de p pour l'égalité ci-dessus, notre pêché se serait résumé en une Transformée de Fourier de ψ , soit quelque chose qui existe¹! Ceci motive à considérer notre ensemble d'ondes planes comme une base et de considérer la Transformée de Fourier comme un produit scalaire avec un v_p .

$$\bar{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} dx \psi(x) e^{-ipx/\hbar}$$

Des composantes

D'autre part, nous pouvons interpréter la transformée inverse

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} dp \bar{\psi}(p) e^{ipx/\hbar}$$

comme l'expression de ψ dans la base des v_p , avec comme composantes $\bar{\psi}(p)$, l'équivalent des c_i de l'équation (1.8).

Par l'identité de Parseval, nous avons aussi l'équivalent de la relation (1.10) :

$$(\psi, \psi) = \int_{\mathbb{R}} |\bar{\psi}(p)|^2 dp$$

Une relation d'orthonormalisation

Avec la relation (cf. livre de référence)

$$\frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} dk e^{iku} = \delta(u),$$

nous pouvons obtenir une relation qui ressemble à une belle relation d'orthonormalisation :

$$(v_p, v_{p'}) = \dots = \delta(p - p')$$

En comparant à (1.9), nous avons ici des indices continus, et avant on avait des indices discrets. Attention, ici, lorsque $p = p'$, nous n'avons pas 1 : ça diverge. On dit que v_p et $v_{p'}$ sont **orthonormés au sens de Dirac**.

Cet exemple des ondes planes motive l'extension du concept de base à des objets qui ne sont pas dans \mathcal{F} .

2.4.2 L'exemple des fonctions delta

Soit $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$. On introduit un ensemble de fonctions définies par $\zeta_{r_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$. L'ensemble $\{\zeta_{r_0}(\mathbf{r})\}$ est la base des fonctions delta centrées en un point \mathbf{r}_0 ; $\zeta_{r_0}(\mathbf{r})$ n'étant pas de carré sommable, nous avons que $\zeta_{r_0}(\mathbf{r}) \notin \mathcal{F}$.

Nous pouvons alors réécrire la relation (1.17) sous la forme

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3r_0 \psi(\mathbf{r}_0) \zeta_{r_0}(\mathbf{r}) \tag{1.18}$$

$$\psi(\mathbf{r}_0) = \int d^3r \zeta_{r_0}^* \psi(\mathbf{r}) \tag{1.19}$$

1. C'est beau d'être physicien. On fait n'importe quoi tant que ça marche, et ça sera au matheux de vérifier.

2.4.3 Notion générale de base "orthonormée" continue

Une base orthonormée continue sera un ensemble de fonctions qui ont les propriétés suivantes.

1. Il s'agit d'un ensemble de fonctions $\{w_\alpha(\mathbf{r})\}$ repérées par un indice continu.
2. Les fonctions satisfont une **relation d'orthonormalisation** :

$$(w_\alpha, w_{\alpha'}) \doteq \int w_\alpha(\mathbf{r})^* w_{\alpha'}(\mathbf{r}) = \delta(w_\alpha - w_{\alpha'})$$

3. Les fonctions satisfont une **relation de fermeture** :

$$\int w_\alpha(\mathbf{r})^* w_\alpha(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

3 Formalisme de Dirac

Nous venons de voir qu'un état est caractérisé complètement par une fonction d'onde ψ . Sa valeur en \mathbf{r} peut être caractérisée par plusieurs ensembles de composantes différents, dépendant du choix de base (par exemple, la base des fonctions delta). Ainsi, pour généraliser la notion d'état quantique, il est préférable d'introduire des **vecteurs d'état**, qui correspondent chacun à un état quantique, afin de s'affranchir du choix d'une base (plusieurs ensembles de composantes pouvaient décrire le même état).

C'est dans cette démarche que Paul Dirac établit un formalisme pour la mécanique quantique en 1939, en conférant à un état quantique un aspect **vectoriel**.

3.1 Espace des états

Le vecteur que nous allons utiliser pour décrire un état quantique doit appartenir à un espace vectoriel. Nous notons l'**espace des états** \mathbb{H} . Celui-ci ne peut pas être quelconque, car il doit représenter quelque chose de physique. La section précédente sur les fonctions d'onde ont imposé que les fonctions d'onde devaient être (au moins) de carré sommable, $\varphi \in L^2$. Ceci nous posera une contrainte sur l'espace des états. Pour l'expliquer, introduisons la définition suivante d'un **espace de Hilbert**.

Définition 3.1 (Espace de Hilbert). *Un **espace de Hilbert** \mathbb{H} est un espace vectoriel complexe (de dimension finie ou infinie) muni d'un produit scalaire hermitien complet (toute suite de Cauchy converge).*

La classe L^2 est un espace de Hilbert (**démonstration ? exercice ?**). Alors, l'espace des états \mathbb{H} doit également être un espace de Hilbert. Il sera défini sur le corps des complexes.

3.1.1 Elements de \mathbb{H} : les bras

Les éléments de \mathbb{H} sont des vecteurs. Ils sont appelés "**kets**" et sont notés par le symbole $|\cdot\rangle$. Entre kets, il existe un produit scalaire (\cdot, \cdot) . Nous notons

$$\text{Produit scalaire dans } \mathbb{H} : (|\varphi\rangle, |\psi\rangle) \in \mathbb{C}$$

Nous sommes dans les complexes, ce produit scalaire est donc **sesquilinéaire** (nous reviendrons sur la définition du produit scalaire quelque peu après).

3.1.2 Les éléments de \mathbb{H}^* : les bras

Les éléments du dual de \mathbb{H} sont appelés "**bras**" et notés $\langle \cdot |$. Ces éléments sont des formes linéaires sur \mathbb{H} . Ainsi, pour le nombre $\langle \chi | (|\varphi\rangle) \in \mathbb{C}$, nous simplifierons l'écriture en écrivant $\langle \chi | \varphi \rangle$ (ceci est un nombre!).

3.2 Correspondance entre ket et bra, et produit scalaire hermitien

Admettons sans démonstration les résultats suivants :

- A tout ket correspond un bra. Soit $|\varphi\rangle$ un ket. Le bra associé $\langle \varphi |$ est la fonctionnelle linéaire de \mathbb{H}^* telle que pour tout ket $|\psi\rangle \in \mathbb{H}$,

$$\langle \varphi | \psi \rangle = (|\varphi\rangle, |\psi\rangle) .$$

- La correspondance ket \rightarrow bra est antilinéaire.

$$|\psi\rangle = \alpha |\Phi\rangle + \beta |\Phi'\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle \psi | = \bar{\alpha} \langle \Phi | + \bar{\beta} \langle \Phi' |$$

- A tout bra ne correspond pas forcément un ket j'ajouterais une explication – je n'ai pas encore lu celle du Cohen.

La correspondance ket \rightarrow bra est très intéressante. Si nous considérons le produit scalaire $(|\varphi\rangle, |\psi\rangle)$ et que nous considérons le bra $\langle\varphi|$ associé au ket $|\varphi\rangle$, nous avons alors une écriture du produit scalaire en termes de bras et de kets uniquement. Nous appelons cette notation *braket*.

Notation simplifiée du produit scalaire dans \mathbb{H} : la notation braket

$$(|\varphi\rangle, |\psi\rangle) = \langle\varphi|\psi\rangle \in \mathbb{C}$$

3.2.1 Propriétés du produit scalaire avec la notation de Dirac

Le produit scalaire hermitien est une application linéaire à droite, anti-linéaire à gauche, symétrique conjuguée, et définie positive. Ces propriétés s'écrivent comme suit :

- i) Linéaire à droite : $\langle\varphi|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle = \lambda_1\langle\varphi|\psi_1\rangle + \lambda_2\langle\varphi|\psi_2\rangle$
- ii) Anti-linéaire à gauche : $\langle\lambda_1\varphi_1 + \lambda_2\varphi_2|\psi\rangle = \lambda_1^*\langle\varphi_1|\psi\rangle + \lambda_2^*\langle\varphi_2|\psi\rangle$
- iii) Symétrique conjuguée : $\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle^*$
- iv) Définie positive : $\langle\psi|\psi\rangle > 0$, nul $\iff |\psi\rangle = 0$

Remarque 3.2. Si λ est un nombre complexe et $|\psi\rangle$ un ket, alors $\lambda|\psi\rangle$ est un ket. Nous l'écrivons parfois $|\lambda\psi\rangle$. Il faudra alors faire attention que la relation entre bra et ket étant anti-linéaire, $\langle\lambda\psi| = \overline{\lambda}\langle\psi|$.

Remarque 3.3. Nous sommes dans un espace projectif de Hilbert. Dès lors,

$$|\psi\rangle \sim |\varphi\rangle \quad \text{quand} \quad |\psi\rangle = \lambda|\varphi\rangle$$

3.3 Application du formalisme de Dirac à quelques états quantiques

Après avoir défini les vecteurs représentants des états quantiques en leur donnant un espace vectoriel et un produit scalaire, introduisons premièrement quelques propriétés qui ont un sens physique direct. Ensuite, donnons quelques exemples d'états quantiques écrits dans le formalisme de Dirac.

3.3.1 Propriétés dues à l'interprétation probabiliste

Notons que l'interprétation probabiliste de la mécanique quantique implique deux choses : que la fonction d'onde soit normée, et la conservation de la probabilité. Ces deux propriétés ont une traduction dans le formalisme de Dirac.

1. Les états quantique sont normalisés.

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1 \tag{1.20}$$

Ceci est l'équivalent de $\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1$.

2. Les états quantiques sont définis à une phrase près.

$$|\psi\rangle \quad \text{et} \quad e^{i\varphi}|\psi\rangle, \quad \varphi \in \mathbb{R} \tag{1.21}$$

représentent le même état quantique. Ceci est une conséquence de la conservation de la probabilité.

Problème

Insérer démonstration : faite au TP2

3.3.2 Exemples d'états quantiques

Spin $\frac{1}{2}$: base orthonormée = $\left\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\right\}$.

Nous pouvons définir un état arbitraire :

$$|\psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |\uparrow\rangle + e^{i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} |\downarrow\rangle \quad (1.22)$$

Où $\theta \in [0, \pi]$ et $\varphi \in [0, 2\pi]$ et θ, φ appartiennent à la sphère de Bloch.

Si $|\varphi\rangle = \cos \frac{\theta'}{2} |\uparrow\rangle + e^{i\varphi'} \sin \frac{\theta'}{2} |\downarrow\rangle$, alors le produit scalaire donnera

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta'}{2} + e^{i\varphi-\varphi'} \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta'}{2} \quad (1.23)$$

Oscillateur harmonique : base orthonormée = $\left\{|n\rangle : n = 0, 1, 2, \dots\right\}$ et les états d'énergies sont donnés par $E_n = \hbar\omega \left\{n + \frac{1}{2}\right\}$.

Nous pouvons définir un état arbitraire par $|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$ avec $\sum_n |c_n|^2 = 1$.

4 Opérateurs linéaires

$$A : \mathbb{H} \rightarrow \mathbb{H} : |\psi\rangle \mapsto A|\psi\rangle$$

est un opérateur linéaire si et seulement si $A(a|\psi\rangle + b|\varphi\rangle) = a(A|\psi\rangle) + b(A|\varphi\rangle)$. Définissons certaines formes d'opérateurs linéaires particulières.

4.1 Opérateurs d'opérateurs

Soient A et B deux opérateurs linéaires de \mathbb{H} .

— Le **produit d'opérateurs** entre A et B est défini comme suit :

$$AB : \left(\begin{array}{ccc} \mathbb{H} & \longrightarrow & \mathbb{H} \\ |\psi\rangle & \longmapsto & A(B|\psi\rangle) \end{array} \right)$$

B agit d'abord sur ket $|\psi\rangle$ pour donner $B|\psi\rangle$, et A agira ensuite sur $B|\psi\rangle$.

— En général, $AB \neq BA$, le **commutateur** $[A, B]$ de A, B est par définition $[A, B] = AB - BA$.

— **Anticommutateur** : $\left\{A, B\right\} = AB + BA$.

4.2 Ecriture "ket-bra" d'un opérateur

Nous savons que $\langle\psi|\varphi\rangle$ est le nombre complexe résultant du produit scalaire entre le ket $|\varphi\rangle$ et le ket $|\psi\rangle$ qui a $\langle\psi|$ comme bra associé. A présent, écrivons ceci dans l'autre sens : $|\psi\rangle\langle\varphi|$. Si on se fie aux règles "symboliques" du formalisme de Dirac, ce nouvel objet correspond à un nouvel opérateur linéaire, vu qu'on peut l'appliquer à un ket et obtenir un vecteur de \mathbb{H} .

$$|\psi\rangle \underbrace{\langle\varphi| \quad |\chi\rangle}_{\text{Produit scalaire}} = |\psi\rangle\langle\varphi|\chi\rangle$$

Application directe de l'écriture ket-bra d'un opérateur : les projecteurs

Définissons l'opérateur suivant en écriture ket-bra :

$$P_\psi \doteq |\psi\rangle\langle\psi| : \left(\begin{array}{ccc} \mathbb{H} & \longrightarrow & \mathbb{H} \\ |\varphi\rangle & \longmapsto & \langle\psi|\varphi\rangle|\psi\rangle \end{array} \right)$$

Cet opérateur est un projecteur sur le vecteur (l'état) $|\psi\rangle$. En effet, il envoie tout vecteur $|\varphi\rangle$ sur un vecteur parallèle à $|\psi\rangle$ avec un coefficient de proportionnalité qui vaut le produit scalaire entre les deux divisé par la norme de $|\psi\rangle$ (qui vaut 1 dans ce formalisme).

Le lecteur observera que $P_\psi^2 = P_\psi$ (et c'est assez trivial!) : projeter deux fois revient à la même chose que projeter une fois.

4.3 Action d'un opérateur linéaire sur le dual/un bra

Soit A un opérateur linéaire sur \mathbb{H}^* (et non sur \mathbb{H} cette fois!). La définition de A sur \mathbb{H}^* est la suivante :

$$A : \left(\begin{array}{ccc} \mathbb{H}^* & \longrightarrow & \mathbb{H}^* \\ \langle\varphi| & \longmapsto & \langle\varphi|A \end{array} \right) .$$

Ce nouvel opérateur $\langle\varphi|A$ agit sur un ket $|\psi\rangle$ de la manière suivante :

$$\langle\varphi|A : \left(\begin{array}{ccc} \mathbb{H} & \longrightarrow & \mathbb{H} \\ |\psi\rangle & \longmapsto & (\langle\varphi|A)|\psi\rangle = \langle\varphi|A|\psi\rangle \end{array} \right) .$$

Remarque 4.1. Observons que l'ordre dans lequel apparaît les symboles a une importance capitale. Seuls les nombres complexes peuvent être déplacés sans influencer le résultat (attention, les nombres complexes qui sortent d'un bra subissent une conjugaison, comme l'indique la remarque 3.2).

5 Opérateur adjoint A^\dagger

Soit A un opérateur linéaire dans \mathbb{H} . Nous savons qu'à tout ket correspond un bra. Nous savons aussi qu'en appliquant A à un ket $|\psi\rangle$, on obtient un nouveau ket $A|\psi\rangle$:

$$|\psi'\rangle = A|\psi\rangle .$$

Nous définissons l'opérateur adjoint de A l'opérateur A^\dagger qui, agissant sur le bra $\langle\psi|$ correspondant à $|\psi\rangle$, donne un bra $A^\dagger\langle\psi|$ qui est précisément le bra correspondant au ket $|\psi'\rangle$ (la définition est assez fastidieuse dite comme ça mais c'est pour ça que les mathématiques sont plus efficaces que la langue française par moments).

$$\langle\psi'| = \langle\psi|A^\dagger$$

Une écriture plus compacte peut être la suivante.

Définition 5.1. Soit $A : \mathbb{H} \rightarrow \mathbb{H}$ un opérateur linéaire. Nous définissons l'opérateur adjoint $A^\dagger : \mathbb{H} \rightarrow \mathbb{H}$ par $\langle\psi|A^\dagger|\varphi\rangle = \langle\varphi|A|\psi\rangle^*$ pour tout $|\psi\rangle, |\varphi\rangle$.

Si $\{|u_i\rangle\}$ forme une base orthonormée, alors :

$$\rightarrow \langle u_i|A|u_j\rangle = a_{ij}$$

$$\rightarrow \langle u_i|A^\dagger|u_j\rangle = a_{ij}^*$$

$$\rightarrow A^\dagger = \overline{A^T} \text{ est la transposée conjuguée }^2.$$

2. Ask teacher what's up.

5.1 Propriétés intéressantes

Nous donnons ici une série de propriétés de l'opérateur adjoint A^\dagger .

1. $(A^\dagger)^\dagger = A$
2. $(\lambda A)^\dagger = \lambda^* A^\dagger$ pour tout $\lambda \in \mathbb{C}$.
3. $(A + B)^\dagger = A^\dagger + B^\dagger$
4. $(AB)^\dagger = A^\dagger B^\dagger$.
5. Si $A = |\alpha\rangle\langle\beta|$, alors $A^\dagger = |\beta\rangle\langle\alpha|$.

L'on pourrait également introduire des "règles" pour obtenir le conjugué hermitique d'une expression :

1. Les constantes doivent être remplacées par leur complexe conjugué
2. Les bras deviennent des kets (le ket associé)
3. Les kets deviennent des bras (le bra associé)
4. L'ordre des facteurs doit être inversé

5.2 Exemples d'opérateurs

1. Soit $A = |\alpha\rangle\langle\beta|$. Alors,

$$\langle\varphi|A|\psi\rangle = \langle\varphi|\{|\alpha\rangle\langle\beta|\}|\psi\rangle \quad (1.24)$$

$$= \langle\varphi|\alpha\rangle\langle\beta|\psi\rangle \quad (1.25)$$

$$\text{Et } A|\psi\rangle = |\alpha\rangle\langle\beta|\psi\rangle \quad (1.26)$$

2. Soit $\{(u_i)\}$ une base orthonormée. Nous avons que $\langle u_i|u_j\rangle = \delta_{ij}$. De plus, nous appelons *éléments de la matrice A* l'opérateur

$$\langle u_i|A|u_j\rangle = a_{ij} \quad (1.27)$$

Nous pouvons représenter A dans la base via

$$A = \sum_{i,j} a_{ij} |u_i\rangle\langle u_j| \quad (1.28)$$

6 Opérateur Hermitien et observable

Définition 6.1. Un opérateur A est Hermitien (ou encore Hermitique) lorsque $A = A^\dagger$.

Proposition 6.2. En particulier, nous avons alors que $\langle u_i|A|u_j\rangle = a_{ij} = \langle u_i|A^\dagger|u_j\rangle = \overline{a_{ji}}$.

Définition 6.3. Un opérateur Hermitien est dit observable lorsqu'il possède une base de vecteurs propres.

6.1 Equation aux vecteurs propres

Soit

$$A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle. \quad (1.29)$$

Proposition 6.4. Lorsque $A = A^\dagger$ est Hermitien, les valeurs propres sont réelles.

Démonstration. $\lambda = \langle\psi|A|\psi\rangle = \langle\psi|A^\dagger|\psi\rangle = \overline{\langle\psi|A|\psi\rangle} = \bar{\lambda}$. ■

Proposition 6.5. Lorsqu'un opérateur est Hermitien, alors les vecteurs propres associés à des valeurs propres distinctes sont orthogonaux.

$$A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \quad A|\Phi\rangle = \lambda'|\Phi\rangle \quad (1.30)$$

Démonstration.

$$\begin{aligned}\lambda \langle \Phi | \psi \rangle &= \langle \Phi | (A | \psi \rangle) = \langle \Phi | A^\dagger | \psi \rangle = \langle \psi | A | \Phi \rangle^* \\ &= \langle \psi | (\lambda' | \Phi \rangle)^* = \lambda'^* \langle \psi | \Phi \rangle^* = \lambda' \langle \Phi | \psi \rangle\end{aligned}$$

Nous avons en général que $\lambda - \lambda' \neq 0$. Dès lors, il s'ensuit que $\langle \Phi | \psi \rangle = 0$: la conclusion s'ensuit. ■

Proposition 6.6. *Pour un opérateur Hermitien A , nous avons que :*

- *En dimension finie, A possède une base orthonormée de vecteurs propres.*
- *En dimension infinie, cela n'est pas nécessairement le cas.*

Démonstration. Cette propriété n'est pas démontrée. Pour une preuve détaillée, se référer aux notes 2019-2020 de MATH-F102 (*second quadrimestre*) par Samuel FIORINI. ■

6.2 Exemples d'opérateurs

- **Projecteurs** : Soit un opérateur π tel que : $\begin{cases} \pi = \pi^\dagger \\ \pi^2 = \pi \end{cases}$. Les valeurs propres sont alors soit 0, soit 1.

Démonstration.

$$\begin{aligned}\pi | \psi \rangle &= \lambda | \psi \rangle \\ \lambda \langle \psi | \psi \rangle &= \langle \psi | \pi | \psi \rangle = \langle \psi | \pi^2 | \psi \rangle \\ &= (\langle \psi | \pi) (\pi | \psi \rangle) \\ &= \lambda \bar{\lambda} \langle \psi | \psi \rangle\end{aligned} \quad \lambda \in \mathbb{R}$$

Dès lors, nous avons que $\lambda^2 = \lambda$: soit donc $\lambda = 0$ ou $\lambda = 1$. ■

Nous avons alors que $| \psi \rangle$ et $\langle \psi |$ sont des projecteurs $\forall | \psi \rangle$.

Remarque 6.7. *Une application linéaire ψ tel que $\psi^2 = \psi$ est dite idempotente.*

Définition 6.8. *Si $\{ | u_i \rangle : i \in \mathbb{N} \}$ est une base orthonormée et si I est un sous-ensemble de \mathbb{N} , alors $\pi = \sum_{i \in I} | u_i \rangle \langle u_i |$ est un projecteur.*

- **Oscillateur harmonique** : Soit $\{ | n \rangle : n \in \mathbb{N} \}$. Nous définissons alors plusieurs opérations :
 - Opérateur destruction : $a | n \rangle = \sqrt{n} | n-1 \rangle$ et $a | 0 \rangle = 0$. En particulier, les éléments de la matrice de a sont donnés par $\langle m | a | n \rangle = \sqrt{n} \delta_m^{n-1}$.
 - Opérateur création : Soit a^\dagger l'hermitien conjugué de a . Nous avons alors que $a^\dagger | n \rangle = \sqrt{n+1} | n+1 \rangle$.
- **Opérateur identité** : Soit $\mathbb{I} | \psi \rangle = | \psi \rangle$ pour tout $| \psi \rangle$ sur une base orthonormée $\{ | u_i \rangle : i \in \mathbb{N} \}$. Alors, nous avons que $\mathbb{I} = \sum_i | u_i \rangle \langle u_i |$. Il s'agit de la définition de l'opérateur identité.
- **Spin $\frac{1}{2}$** : Soit une base orthonormée $\{ | \uparrow \rangle, | \downarrow \rangle \}$.

Deuxième partie

Postulats de la Mécanique Quantique

Dans ce chapitre, nous allons énoncer les postulats de la mécanique quantique selon le formalisme développé en 1. Ils permettront de répondre aux questions suivantes :

1. Comment décrire mathématiquement l'état d'un système quantique à un instant donné ?
2. Comment, cet état étant donné, prévoir les résultats de mesure des diverses grandeurs physiques ?
3. Comment trouver l'état du système à un instant t quelconque lorsqu'on connaît ce état à l'instant t_0 ?

1 Énoncé des postulats

PREMIER POSTULAT - Vecteur d'état $|\psi\rangle$

A tout système quantique correspond au moins un *espace de Hilbert* complexe et séparable \mathbb{H} dans lequel la théorie quantique du système peut-être formulée. Tout état accessible du système quantique correspond alors à un *vecteur normé* $|\psi\rangle$ dans \mathbb{H} dont la phase globale est arbitraire.

Ce postulat a plusieurs implications :

- Tout système quantique est placé dans un espace vectoriel : cela implique un *principe de superposition*. De fait, si $|\psi_1(t)\rangle$ et $|\psi_2(t)\rangle$ sont des vecteurs d'états, alors $\alpha|\psi_1(t)\rangle + \beta|\psi_2(t)\rangle$ est également un vecteur d'état.
- Le produit scalaire $\langle\psi|\varphi\rangle$ est sesquilinéaire. Nous pouvons alors effectuer des calculs d'angles et de distances dans \mathbb{H} .
- Un état du système est bien défini *séparément* des grandeurs observables, celles-ci modifiant son état.

SECOND POSTULAT - Observables $|\hat{P}\rangle$

A toute grandeur classique correspond un *opérateur hermitien* \hat{P} agissant dans \mathbb{H} . Le processus de mesure quantique consiste à relever les propriétés fondamentales de ces opérateurs. En d'autres termes, les résultats de la mesure d'une observable sont les diverses valeurs propres (réelles) de cette observable.

Lorsque l'opérateur A possède une base de vecteurs propres, nous pouvons écrire A sous la forme

$$A = \sum_n a_n P_n \quad (2.1)$$

où a_n est une valeur propre de A et P_n est un projecteur sur le sous-espace propre de A de la valeur propre a_n .

La probabilité d'observer le résultat a_n dans l'état $|\psi\rangle$ est donnée par $P(a_n) = \langle\psi|P_n|\psi\rangle$ où P_n est un projecteur.

Nous pouvons vérifier que cela respecte bien les axiomes de la théorie des probabilités :

1. **Normalisation** : $\sum_n P(a_n) = \sum_n \langle\psi|P_n|\psi\rangle = \langle\psi|\sum_n P_n|\psi\rangle = \langle\psi|\mathbb{I}|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1$.
2. **Positivité** : $P(a_n) = \langle\psi|P_n|\psi\rangle = \langle\psi|P_n^2|\psi\rangle = \|P_n|\psi\rangle\|^2 \geq 0$.
3. **Probabilité indépendante de la phase**. En effet, lorsque $|\psi\rangle \rightarrow e^{i\varphi}|\psi\rangle$, $P(a_n)$ ne change pas.

TROISIEME POSTULAT - Interprétation probabiliste

Le résultat d'une mesure sur un opérateur \hat{A} à un instant donné est aléatoire. Si ce résultat est une valeur propre a , la probabilité d'obtenir précisément cette valeur propre plutôt qu'une autre dans le spectre de \hat{A} est donnée par le module carré de la projection de l'état sur l'état propre $|a\rangle$ associé à la valeur propre mesurée.

- Nous ne sommes en mesure que d'effectuer des prédictions probabilistes. Il faut dès lors effectuer un grand nombre d'expériences. Nous n'avons accès qu'aux *valeurs moyennes* de \hat{A} , et les écart-types associés.
- Le Théorème d'Heisenberg $\Delta A \Delta B \geq \frac{\|[\hat{A}, \hat{B}]\|}{2}$ implique que deux observables qui ne commutent pas ne peuvent pas être observées en même temps.
- *Règle de Born* (spectre discret) : La probabilité de transition entre les états $|\psi\rangle$ et $|\varphi\rangle$ est donnée par $P_\varphi = \|\langle\varphi|\psi\rangle\|^2$ lorsque le spectre est discret non-dégénéré.
- *Règle de Born* (spectre continu) : La probabilité $dP(\alpha)$ d'obtenir un résultat entre α et $\alpha + d\alpha$ est donnée par $dP = \|\langle u_\alpha|\psi\rangle\|^2 d\alpha$.

1.1 Valeur moyenne d'une observable \hat{A}

Définition 1.1. La moyenne $\langle\hat{A}\rangle$ d'une observable \hat{A} par rapport à un état $|\psi\rangle$ est donnée par

$$\langle A \rangle = \sum_n a_n P(a_n) = \sum_n a_n \langle \psi | P_n | \psi \rangle = \langle \psi | \sum_n a_n P_n | \psi \rangle \quad \langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle \quad (2.2)$$

1.2 Ecart quadratique moyen

Lemme 1.2. $A^2 = \sum_n a_n^2 P_n$

Démonstration.

$$A^2 = \left(\sum_n a_n P_n \right) \left(\sum_{n'} a_{n'} P_{n'} \right) = \sum_{nn'} a_n a_{n'} P_n P_{n'} = \sum_n a_n^2 P_n.$$

Effectivement, remarquons que $P_n P_{n'}$ revient à $\delta_{nn'} P'_n$. ■

Proposition 1.3. L'incertitude d'une observable \hat{A} est donnée par

$$\Delta \hat{A} = \sqrt{\langle \psi | A^2 | \psi \rangle - \langle \psi | A | \psi \rangle^2} \quad (2.3)$$

Démonstration.

$$\begin{aligned} \Delta A^2 &= \sum_n a_n^2 P(a_n) - \langle A \rangle^2 \\ &= \sum_n a_n^2 \langle \psi | P_n | \psi \rangle - \langle A \rangle^2 \\ &= \sum_n a_n^2 \langle \psi | P_n | \psi \rangle - \langle A \rangle^2 \\ &= \langle \psi | \sum_n a_n^2 P_n | \psi \rangle - \langle A \rangle^2 \\ &= \langle \psi | A^2 | \psi \rangle - \langle \psi | A | \psi \rangle^2. \end{aligned}$$

■

Remarque 1.4. Nous ne pouvons pas mesurer simultanément des observables qui ne commutent pas. A l'inverse, nous **pouvons** mesurer simultanément des observables qui commutent : $[A, B] = 0$. Ceci constitue une réécriture et généralisation du principe d'incertitude d'Heisenberg (??).

QUATRIEME POSTULAT - Postulat de la mesure

Si la mesure de l'observable \hat{A} sur le système dans l'état $|\psi\rangle$ fournit une valeur propre λ (associée au vecteur propre $|\lambda\rangle$), l'état du système immédiatement après la mesure est *projeté* sur le sous-espace propre associé à λ .

- La mesure de $|\psi\rangle \rightarrow \hat{P}|\psi\rangle \propto |\lambda\rangle$ s'effectue au moyen d'un projecteur orthogonal $\hat{P}^2 = \hat{P}$, $\hat{P}^\dagger = \hat{P}$.
- C'est un processus *irréversible* qui ne conserve pas la probabilité. Après une mesure, on parle de "perte de la cohérence quantique".
- Aux échelles microscopiques, toute mesure perturbe fortement le système (exemple : Effet Compton).

1.3 Evolution des systèmes dans le temps

CINQUIEME POSTULAT - Évolution des États

A tout système peut-être associé un opérateur hermitien \hat{H} appelé Hamiltonien et représentant l'énergie totale du système. Cet opérateur régit l'évolution temporelle du vecteur d'état $|\psi(t, \mathbf{x})\rangle$ au moyen de l'équation de Schrödinger

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

- L'évolution est *unitaire*, c'est à dire que $|\psi(t, \mathbf{x})\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0, \mathbf{x})\rangle$ par conservation de la probabilité.
- Un état stationnaire est un état propre de l'hamiltonien.
- Dans un potentiel stationnaire, l'évolution des états s'écrit

$$U(t, t_0) = e^{-i\omega t} = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (2.4)$$

comme nous l'explique l'équation (??).

Soit une base $\{|u_i\rangle\}$ orthonormée. Alors,

$$|\psi(t)\rangle = \sum_i c_i(t) |u_i\rangle \quad (2.5)$$

$$H(t) = \sum_{ii'} |u_i\rangle \langle u_{i'}| H_{ii'}(t) \quad (2.6)$$

Proposition 1.5. Soit $|\psi(t)\rangle$ une solution de l'équation de Schrödinger (??). Alors, le produit scalaire $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle$ est constante.

Démonstration.

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \left(\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \right) |\psi(t)\rangle + \langle \psi(t) | \left(\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \right) \quad (2.7)$$

Remarquons que H est un opérateur hamiltonien. Dès lors,

$$\langle \psi(t) | H = -i \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \quad H^\dagger = H. \quad (2.8)$$

Dès lors,

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = i \langle \psi(t) | H(t) | \psi(t) \rangle - i \langle \psi(t) | H(t) | \psi(t) \rangle = 0. \quad (2.9)$$

■

Remarque 1.6. Nous prenons $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = 1$.

1.4 Réduction du paquet d'onde

Supposons que nous souhaitons mesurer, en un instant t donné, une grandeur physique \mathcal{A} . Si nous connaissons $|\psi\rangle$, nous pouvons³ obtenir les probabilités des différents résultats possibles. Cependant, en effectuant l'expérience, nous n'obtiendrons qu'un seul des résultats possible : ce faisant après avoir obtenu le résultat a_n ⁴, on postule que l'état du système change : $|\psi\rangle \rightarrow |u_n\rangle$.

3. à travers des techniques qui seront expliquées ultérieurement.

4. on parle de la valeur propre a_n .

SIXIEME POSTULAT - Réduction du paquet d'onde

Si la mesure de la grandeur physique A , à l'instant t , sur un système représenté par le vecteur $|\psi\rangle$ donne comme résultat la valeur propre a_n , alors l'état du système immédiatement après la mesure est projeté sur le sous-espace propre associé à a_n .

$$|\psi'\rangle = \frac{\hat{P}_n |\psi\rangle}{\sqrt{P(a_n)}}$$

Où $P(a_n)$ est la probabilité de trouver comme résultat la valeur propre a_n , et \hat{P}_n est l'opérateur projecteur défini par $\hat{P}_n = \sum_{k=1}^{g_n} |u_{n,k}\rangle\langle u_{n,k}|$, où g_n est le degré de dégénérescence de la valeur propre a_n et les $|u_{n,k}\rangle$ sont les vecteurs de son sous-espace propre.

1.5 Hamiltonien indépendant du temps

Lorsque l'Hamiltonien ne dépend pas du temps, nous parlons de système *conservatif*. Rappelons l'équation aux valeurs propres (??) :

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

Où les $|\varphi_{n,\tau}\rangle$ forment une base de vecteurs propres (H est une observable). En particulier, notons que H étant hermitique, cette dernière égalité peut se réécrire :

$$\langle \varphi_{n,\tau} | H = E_n \langle \varphi_{n,\tau} | \quad (2.10)$$

Nous allons montrer que E_n et $|\varphi_{n,\tau}\rangle$ suffisent à déterminer les solutions de l'équation de Schrödinger.

Notons que $|\varphi_{n,\tau}\rangle$ formant une base, nous pouvons pour chaque valeur de t développer un état du système $|\psi\rangle$ dans la base :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n,\tau} c_{n,\tau}(t) |\varphi_{n,\tau}\rangle \quad (2.11)$$

Où $c_{n,\tau}(t) = \langle \varphi_{n,\tau} | \psi(t) \rangle$. Projetons alors l'équation de Schrödinger sur chacun des états $|\varphi_{n,\tau}\rangle$. Nous obtenons que :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \varphi_{n,\tau} | \psi(t) \rangle &= \langle \varphi_{n,\tau} | H | \psi(t) \rangle \\ i\hbar \partial_t c_{n,\tau}(t) &= E_n \langle \varphi_{n,\tau} | \psi(t) \rangle = E_n c_{n,\tau} \end{aligned}$$

Nous obtenons alors l'équation différentielle d'ordre 1 en $c_{n,\tau}(t)$

$$i\hbar \partial_t c_{n,\tau}(t) = E_n c_{n,\tau}. \quad (2.12)$$

Sa solution générale est donné par

$$c_{n,\tau}(t) = c_{n,\tau}(t_0) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} (t-t_0)} \quad (2.13)$$

Dès lors, le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ vaudra

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t_0) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} (t-t_0)} |\varphi_{n,\tau}\rangle \quad (2.14)$$

Pour résoudre l'équation de Schrödinger avec un Hamiltonien indépendant du temps, il suffit de diagonaliser l'Hamiltonien et de connaître la décomposition de $|\psi\rangle$ à l'instant initial dans la base des vecteurs propres de \mathbb{H} .

Remarque 1.7. Nous venons de dériver un résultat obtenu précédemment, précisément dans la discussion autour de l'équation (??).

1.6 Opérateurs unitaires

La notion d'unité est introduite en ?? ; plus spécifiquement en les définitions ?? et en ??. En utilisant les notations introduites dans en 1, nous pouvons réécrire cela sous la forme

$$U^{-1} = U^\dagger \quad (2.15)$$

$$UU^\dagger = U^\dagger U = \mathbb{I} \quad (2.16)$$

Proposition 1.8. Soit U une application unitaire. Soient $|\psi\rangle, |\varphi\rangle$ deux kets. Notons

$$\begin{aligned} |\tilde{\psi}\rangle &= U |\psi\rangle \\ |\tilde{\varphi}\rangle &= U |\varphi\rangle. \end{aligned}$$

Alors, le produit scalaire est conservé :

$$\langle \tilde{\psi} | \tilde{\varphi} \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle. \quad (2.17)$$

Proposition 1.9. Soit $\{|i\rangle\}$ une base orthonormée et U une matrice unitaire. Alors, $\{U|i\rangle\} = |i\rangle$ est également une base orthonormée et

$$|\tilde{i}\rangle = U|i\rangle = \sum_j |j\rangle \langle j| U|i\rangle = \sum_j |j\rangle U_{ji} \quad (2.18)$$

est la matrice de changement de base.

Proposition 1.10. Si U et V sont des matrices unitaires, alors UV est unitaire.

Proposition 1.11. Si U est unitaire et $|\psi\rangle$ est un vecteur propre de U

$$U|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \quad \rightarrow \|\lambda\|^2 = 1. \quad (2.19)$$

De plus, $\lambda = e^{i\varphi}$. Nous pouvons diagonaliser une matrice unitaire

$$U = \sum_j e^{i\varphi_j} |i\rangle \langle j| \quad (2.20)$$

Où $\{|j\rangle\}$ est une base orthonormée de vecteurs propres.

Théorème 1.12. Si U est une matrice $n \times n$ telle que $\langle \psi | U^\dagger U | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle$ pour tout $|\psi\rangle$, alors U est unitaire⁵ et donc $U^\dagger U = \mathbb{I}$.

Démonstration. En utilisant le premier postulat de la Mécanique Quantique, nous pouvons écrire tout état sous la forme $|\psi\rangle = |\alpha\rangle + e^{i\varphi} |\beta\rangle$. Dès lors,

$$\begin{aligned} \langle \psi | U^\dagger U | \psi \rangle &= \langle \psi | \psi \rangle \\ (|\alpha\rangle + e^{-i\varphi} |\beta\rangle)(U^\dagger U)(|\alpha\rangle + e^{i\varphi} |\beta\rangle) &= (|\alpha\rangle + e^{-i\varphi} |\beta\rangle)(|\alpha\rangle + e^{i\varphi} |\beta\rangle) \\ \langle \alpha | U^\dagger U | \alpha \rangle + e^{-i\varphi} \langle \beta | U^\dagger U | \alpha \rangle + e^{i\varphi} \langle \alpha | U^\dagger U | \beta \rangle + \langle \beta | U^\dagger U | \beta \rangle &= \langle \alpha | \alpha \rangle + e^{-i\varphi} \langle \beta | \alpha \rangle + e^{i\varphi} \langle \alpha | \beta \rangle + \langle \beta | \beta \rangle \end{aligned}$$

Or, nous avons que

$$\langle \alpha | U^\dagger U | \alpha \rangle = \langle \alpha | \alpha \rangle \quad \langle \beta | U^\dagger U | \beta \rangle = \langle \beta | \beta \rangle.$$

Dès lors,

$$\begin{aligned} \langle \beta | U^\dagger U | \alpha \rangle &= \langle \beta | \alpha \rangle & \forall |\alpha\rangle |\beta\rangle, \\ \langle \alpha | U^\dagger U | \beta \rangle &= \langle \alpha | \beta \rangle & \forall |\alpha\rangle |\beta\rangle. \end{aligned}$$

Ce qui implique alors que $U^\dagger U = \mathbb{I}$. ■

Proposition 1.13. Si $|\psi\rangle$ est une solution de l'équation de Schrödinger, alors il existe un opérateur linéaire $U(t, t_0)$ tel que

$$|\psi(t, t_0)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle. \quad (2.21)$$

En utilisant ce résultat, nous obtenons que

$$\begin{aligned} i\partial_t U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle &= H(t)U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle & \forall |\psi(t_0)\rangle \\ i\partial_t U(t, t_0) &= H(t)U(t, t_0) \end{aligned}$$

Avec la condition initiale $U(t_0, t_0) = \mathbb{I}$.

Proposition 1.14. Comme $\langle \psi(t_0) | \psi(t) \rangle$ est indépendant de t , il s'ensuit que

$$\langle \psi(t_0) | U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle \quad \forall |\psi(t_0)\rangle. \quad (2.22)$$

Nous avons alors que $U(t, t_0)$ est une matrice unitaire.

5. La matrice U appartient à U_n , l'ensemble des matrices de taille $n \times n$ définie en ??

2 Fonction d'Opérateurs/de matrices

Soit $f : \begin{pmatrix} \mathbb{C} & \rightarrow & \mathbb{C} \\ x & \rightarrow & \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \end{pmatrix}$ une fonction qui peut-être représentée par une série. Soit $A \in \mathbb{C}^{N \times N}$ une matrice. Alors on étend f à une fonction sur les matrices par

$$f : \begin{pmatrix} \mathbb{C}^{N \times N} & \rightarrow & \mathbb{C}^{N \times N} \\ A & \rightarrow & \lim_{K \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^K c_n A^n \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

lorsque cette limite existe.

Proposition 2.1. *Si V est une matrice inversible $VV^{-1} = V^{-1}V = \mathbb{I}$, alors $f(V^{-1}AV) = V^{-1}f(A)V$*

Démonstration.

$$f(V^{-1}AV) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (V^{-1}AV)^n = \sum_{n=0}^{\infty} c_n V^{-1}A^nV = V^{-1}f(A)V$$

■

Proposition 2.2. *Si D est une matrice diagonale $D = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_N \end{pmatrix}$, est $f(D)$ est diagonale et $f(D) = \begin{pmatrix} f(\lambda_1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & f(\lambda_2) & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & f(\lambda_N) \end{pmatrix}$.*

Lemme 2.3. *Si A est une matrice diagonalisable, alors il existe V inversible tel que $V^{-1}AV = D$ est diagonal. Alors, $f(A) = V^{-1}f(D)V$.*

Lemme 2.4. *Si A est hermitien $A = A^\dagger$, alors il existe V unitaire $U^{-1} = U^\dagger$ tel que $A = U^\dagger D U$ où D est diagonal réel. Alors, $f(A) = U^\dagger f(D)U$.*

Remarque 2.5. *En notation de Dirac, $A = \sum_j a_j |j\rangle\langle j|$ et $f(A) = \sum_j f(a_j) |j\rangle\langle j|$.*