

Physique quantique appliquée

Université Pierre et Marie Curie

Résumé des cours de

Philippe Tourrenc et Marie-Christine Angonin

Présentation du cours

Bien que la mécanique quantique et la physique atomique soient enseignées dans deux modules de tronc commun différents, ces deux matières sont fortement reliées entre elles. La mécanique quantique est en effet nécessaire à la compréhension de la physique atomique tandis que la physique atomique fournit naturellement les exemples qui illustrent les notions de mécanique quantique introduites. Pour ces raisons, nous avons regroupé en un seul polycopié l'ensemble des notes concernant ces deux matières.

Ce polycopié a été initialement réalisé à l'initiative du **Bureau Des Elèves** de la Maîtrise de Physique Appliquée. Les fichiers ayant été perdus, il put être actualisé grâce à l'ingéniosité et au travail de Frédéric Meynadier. Il a été relu par Yann Clenet. Que chacun trouve ici l'expression des nos remerciements, au nom des étudiants qui utiliseront ces notes.

Philippe Tourrenc

L'objectif de l'enseignement n'est pas l'étude exhaustive des matières présentées ; ce serait impossible tant les applications en sont variées. Notre but est de vous permettre, vous étudiants à qui nous nous adressons, de comprendre la littérature scientifique et technique et de vous donner les outils de base indispensables pour traiter des questions que vous rencontrerez plus tard. C'est dans cet esprit que se déroule, en particulier, l'enseignement de la mécanique quantique.

La physique atomique, quant à elle, constitue également un vaste domaine qui ne se limite pas à la physique de l'atome. Ici encore, notre intention n'est pas de proposer un enseignement spécialisé, exhaustif, mais seulement d'introduire les notions fondamentales et de vous donner les outils d'une compréhension approfondie, qui vous sera nécessaire le cas échéant, pour ce qui concerne en particulier la résonance magnétique et le laser dont les applications sont multiples, dans de nombreux domaines.

Dans ce contexte, l'examen n'a pas pour but principal de tester votre mémoire, ni votre capacité à reproduire les démonstrations présentées au cours de l'année ou à refaire des exercices connus. Le but de l'examen est de tester votre degré d'assimilation du cours et votre capacité à adapter les raisonnements et les méthodes enseignées aux situations nouvelles qui constituent généralement l'objet du problème d'examen à résoudre.

Les notes qui suivent prolongent le cours de Licence. Elles résument les principaux résultats obtenus en M1.

Toutes les démonstrations faites en cours, toutes les descriptions d'expériences n'y sont pas répétées car il existe de nombreux livres excellents où elles figurent de façon détaillées.

oooooooooooooooooooooooooooo

Bibliographie

Nous recommandons principalement

Physique quantique de *M. Le Bellac* EDP Sciences/CNRS Edition Paris

Mécanique Quantique de *C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë* (tome 1 et 2) éditions Hermann -Paris.

Introduction aux lasers et à l'optique quantique de *G. Grynberg, A. Aspect et C. Fabre* (cours de l'Ecole Polytechnique) éditions Marketing (Ellipses), 1997 -Paris

Physique atomique de *B. Cagnac et J-C. Pebay-Peyroula* (tome 1 et 2) éditions Dunod -Paris.

Nous signalons également quelques ouvrages complémentaires, plus proches du cours et des TD que les livres ci-dessus pour certains sujets.

Mécanique Quantique de *Jean-Louis Basdevant*, (cours de l'Ecole Polytechnique) éditions Marketing (Ellipses), 1986 -Paris.

Bases de l'électronique quantique de *F. Berstein* (tome 1) éditions Eyrolles -Paris.

Introduction à la physique de l'état solide de *C. Kittel* éditions Dunod -Paris.

An introduction to lasers and masers de *A. E. Siegman* éditions McGraw-Hill Book Company -New York.

Introduction to optical electronics de *Amnon Yariv* éditions *Holt, Rinehart and Winston* -New York.

oooooooooooooooooooooooooooo

Grandeurs, notations, conventions et formules utiles

a) Concernant les grandeurs physiques, nous utilisons les notations suivantes

$$\text{Charge élémentaire} : e \simeq +1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{Charge de l'électron} : q_e = -e \simeq -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{Permittivité diélectrique du vide} : \varepsilon_0, \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \simeq 9 \cdot 10^9 \text{ S.I.}$$

$$\text{Perméabilité magnétique du vide} : \mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ S.I.}$$

$$\text{Vitesse de la lumière dans le vide} : c_0 \text{ ou } c \simeq 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}, \varepsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$$

$$\text{Constante de Planck} : \hbar = \frac{h}{2\pi} \simeq 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

$$\text{Constante de structure fine} : \alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \simeq \frac{1}{137}$$

$$\text{Constante de Boltzmann} : k \simeq 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

b) Précisons quelques conventions utilisées

1- Nous utilisons le symbole " := " lorsque une égalité représente une simple définition et que nous voulons le souligner. Le symbole " = " est employé pour une propriété, mathématique ou physique. Par exemple, le théorème de Wigner-Eckart affirme que le moment magnétique, $\vec{\mu}$, est proportionnel au moment cinétique \vec{J} dans tout sous-espace propre de \vec{J}^2 . On écrira $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$ et on posera $\gamma := gq_e/2m_e$ où g est (par définition) le facteur de Landé.

Nous utilisons " \sim " pour signifier "de l'ordre de" et " \simeq " pour les égalités approximativement satisfaites.

" i.e." est l'abréviation de la locution latine "id est" et signifie "c'est-à-dire" tandis que "ssi" signifie "si et seulement si".

2- Lors de développements suivant les puissances d'un infiniment petit g , nous utilisons la notation $O(g^n)$ pour désigner une quantité de la forme $g^n f(g)$ où $f(g)$ tend vers une constante quand g tend vers zéro. De façon plus générale, étant donnée une grandeur physique h , scalaire, vecteur ou opérateur, nous notons $O(h^n)$ toute quantité $A(h)$, fonction de h telle que $A(gh) = O(g^n)$.

3- Une relation $x = X + gf(X)$ s'inverse au premier ordre en g sous la forme $X = x - gf(x)$.

c) Rappelons enfin quelques formules utiles :

$$\mathbf{1-} \quad [AB, C] = A[B, C] + [A, C]B \quad \text{et} \quad [A, BC] = B[A, C] + [A, B]C$$

où A , B et C sont des opérateurs et $[A, B] := AB - BA$ le commutateur de A et B .

2- La fonction de Dirac généralisée, $\delta(x - a)$ est nulle sur tout intervalle qui ne contient pas le point $x = a$. Elle satisfait les relations :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - a) f(x) dx := f(a), \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - a) dx = 1, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(ax) dx = \frac{1}{|a|} \delta(x)$$

$$\mathbf{3-} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\sin x}{x} \right)^2 dx = \pi, \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{\sin \Omega t}{\Omega} \right)^2 = t \cdot \pi \delta(\Omega)$$

où $\delta(\Omega)$ est la fonction de Dirac généralisée.

Pour préciser les sens de cette dernière relation, considérons les fonctions $f(\Omega)$ de carré sommable. Nous supposons que $f(\Omega)$ est non négligeable pour $|\Omega| \lesssim \Omega_0$. Dans ces conditions, il vient :

$$I := \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\sin \Omega t}{\Omega} \right)^2 f(\Omega) d\Omega \simeq f(0) \cdot \pi \cdot t$$

lorsque $t \rightarrow \infty$, plus précisément pour $t\Omega_0 \gg \pi$.

d) Pour terminer, précisons la signification de quelques termes qui reviennent souvent dans ce polycopié.

Ket : vecteur de l'espace des états noté $|\psi\rangle$ par exemple.

Bra : vecteur de l'espace dual de l'espace des états, noté $\langle\psi|$.

L'explication de ces dénominations est la suivante. La mécanique quantique postule qu'à tout vecteur ket, $|\psi\rangle$, correspond un vecteur bra, noté $\langle\psi|$. Le produit scalaire des kets $|\psi\rangle$ et $|\theta\rangle$ est alors noté $\langle\psi|\theta\rangle$. En découpant la parenthèse $\langle| \rangle$ en deux parties symétrique, on obtient $\langle| | \rangle$. En anglais, "parenthèse" se dit "bracket" : $\langle bra|c|ket \rangle$; de là vient les dénominations de "bra" et "ket".

RMN : **R**ésonance **m**agnétique **n**ucléaire.

RPE : **R**ésonance **p**aramagnétique **é**lectronique.

Maser : nom commun masculin formé sur les initiales de "microwaves amplifier by stimulated emission of radiation" (dû à Townes en 1954 - maser à ammoniac).

Laser : nom commun masculin formé sur les initiales de "light amplifier by stimulated emission of radiation" (proposé par Townes et Schawlow en 1958, réalisé par Maiman en 1960 - laser à rubis).

Première partie

**Bases de la mécanique
quantique**

Chapitre 1

LE FORMALISME DE DIRAC

1.1 L'espace des états, \mathcal{E}

À un état physique correspond un vecteur **ket**, noté $|\psi\rangle$.

- L'ensemble des kets forme un espace vectoriel sur le corps des complexes, \mathbb{C} ; c'est l'espace des états, \mathcal{E} .
- $|\psi\rangle$ est défini à une constante multiplicative près, $\lambda \in \mathbb{C}$: $|\psi\rangle$ et $\lambda|\psi\rangle$ représentent le même état physique.
- L'espace vectoriel \mathcal{E} dépend du système physique considéré.
- Le ket $|\psi\rangle + \lambda|\phi\rangle$ où $\lambda \in \mathbb{C}$ sera noté parfois $|\psi + \lambda\phi\rangle$. L'élément neutre pour l'addition, **vecteur zéro**, est noté 0.

L'espace des états est un espace de Hilbert. Pour en retenir les propriétés usuelles, il suffit de considérer que cet espace est de dimension finie, d'en étendre les propriétés au cas où il est de dimension dénombrable et d'étendre encore les résultats, comme nous l'indiquons ci-dessous dans le cas où l'on utilise des bases continues.

1.2 Espace dual \mathcal{E}^* de \mathcal{E} , produit scalaire

Soit \mathcal{E}^* , l'espace dual de \mathcal{E} . L'espace \mathcal{E}^* est un espace vectoriel construit sur \mathbb{C} , dont un élément est un vecteur **bra**, notés $\langle\phi|$. Lorsqu'on applique $\langle\phi|$ sur un ket $|\psi\rangle$, on obtient un nombre complexe noté $\langle\phi| [|\psi\rangle]$ ou plus simplement $\langle\phi|\psi\rangle$; $\langle\phi|\psi\rangle \in \mathbb{C}$. Le bra $\langle\phi|$ étant donné, la correspondance $|\psi\rangle \rightarrow \langle\phi|\psi\rangle$ est linéaire :

$$\langle\phi|\psi_1 + \lambda\psi_2\rangle = \langle\phi|\psi_1\rangle + \lambda\langle\phi|\psi_2\rangle$$

où $\lambda \in \mathbb{C}$.

Entre l'espace des états et son dual il existe une correspondance fondamentale biunivoque. Le bra et le ket conjugués sont notés avec la même lettre :

$$|\psi\rangle \leftrightarrow \langle\psi|$$

Un état peut donc être représenté par un ket ou par le bra conjugué. Les propriétés de cette correspondance sont les suivantes :

$$\begin{aligned} |\psi_1 + \lambda\psi_2\rangle &\leftrightarrow \langle\psi_1| + \lambda^\dagger\langle\psi_2| \\ \langle\psi|\phi\rangle &= \langle\phi|\psi\rangle^\dagger \\ \langle\psi|\psi\rangle &\geq 0 \text{ et } \langle\psi|\psi\rangle = 0 \Leftrightarrow |\psi\rangle = 0 \end{aligned}$$

où λ est un nombre complexe quelconque, tandis que λ^\dagger représente le complexe conjugué de λ .

La correspondance fondamentale entre bras et kets permet de construire un produit scalaire entre deux états :

$$(|\phi\rangle, |\psi\rangle) := \langle\phi|\psi\rangle$$

Soit $\{|u_n\rangle\}$ une base orthonormée de \mathcal{E} et $\{\langle u_n|\}$ la base conjuguée de \mathcal{E}^* . La relation d'orthonormalité, $\langle u_n|u_k\rangle = \delta_{nk}$ signifie que ces deux bases sont deux bases duales.

1.3 Représentations \vec{p} et \vec{r}

L'état d'une particule ponctuelle dont on ne considère que la position est décrit par sa fonction d'onde, $\psi(\vec{r})$ (voir cours de Licence et bibliographie).

Aux fonctions d'onde $\psi(\vec{r})$ et $\phi(\vec{r})$ correspondent les kets $|\psi\rangle$ et $|\phi\rangle$. Le produit scalaire est :

$$\langle\psi|\phi\rangle = \iiint \psi^\dagger(\vec{r}) \phi(\vec{r}) d^3r$$

où l'intégration est étendue à tout l'espace*.

Une particule localisée en \vec{a} admet pour fonction d'onde la fonction de Dirac généralisée $\delta(\vec{r} - \vec{a})$.

Un état d'impulsion \vec{p} , admet pour fonction d'onde $\left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{3/2} e^{(i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar)}$. Les kets correspondants sont :

$$\begin{aligned} \delta(\vec{r} - \vec{a}) &\rightarrow |\vec{a}\rangle \\ \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{3/2} e^{(i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar)} &\rightarrow |\vec{p}\rangle \end{aligned}$$

$\{|\vec{r}\rangle\}$ et $\{|\vec{p}\rangle\}$ constituent deux bases (continues) orthonormalisées de l'espace des états considéré :

$$\langle\vec{r}|\vec{r}'\rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1.1)$$

$$\langle\vec{p}|\vec{p}'\rangle = \delta(\vec{p} - \vec{p}') \quad (1.2)$$

La relation $\psi(\vec{r}) = \int \psi(\vec{r}') \delta(\vec{r} - \vec{r}') d^3\vec{r}'$ peut s'écrire sous forme vectorielle :

$$|\psi\rangle = \int \psi(\vec{r}') \cdot |\vec{r}'\rangle d^3\vec{r}' \quad (1.3)$$

La fonction d'onde $\psi(\vec{r}')$ est donc le coefficient de la décomposition du ket $|\psi\rangle$ sur la base $\{|\vec{r}'\rangle\}$. Les relations 1.1 et 1.3 impliquent alors :

$$\psi(\vec{r}) = \langle\vec{r}|\psi\rangle$$

On en déduit :

$$\left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{3/2} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} = \langle\vec{r}|\vec{p}\rangle$$

De même on écrit :

$$|\psi\rangle = \int \tilde{\psi}(\vec{p}) \cdot |\vec{p}\rangle d^3\vec{p} \quad (1.4)$$

$\psi(\vec{r})$ est la **fonction d'onde de la représentation \vec{r}** et $\tilde{\psi}(\vec{p})$ la **fonction d'onde de la représentation \vec{p}** .

*Par la suite nous n'utiliserons qu'un seul symbole "f"; l'élément différentiel dr ou d^3r apporte la précision sur la nature de l'intégration : une ou trois dimensions.

Etant donnée la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$, posons :

$$\tilde{\phi}(\vec{p}) := \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \int e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \psi(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

où $\tilde{\phi}(\vec{p})$ est la transformée de Fourier de la fonction $\psi(\vec{r})$. Cette relation s'inverse sous la forme :

$$\psi(\vec{r}) = \int \tilde{\phi}(\vec{p}) \cdot u_{\vec{p}}(\vec{r}) \cdot d^3\vec{p}$$

où $u_{\vec{p}} := \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} = \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle$ est la fonction d'onde normalisée (en représentation \vec{r}) de l'état $|\vec{p}\rangle$. Sous forme vectorielle, il vient :

$$|\psi\rangle = \int \tilde{\phi}(\vec{p}) |\vec{p}\rangle d^3\vec{p}$$

On remarque donc que $\tilde{\psi}(\vec{p})$ est égale à la transformée de Fourier $\tilde{\phi}(\vec{p})$ de la fonction $\psi(\vec{r})$.

Des relations 1.3 et 1.4 on déduit :

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \psi \rangle &= \psi(\vec{r}) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \int e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \tilde{\psi}(\vec{p}) d^3\vec{p} \\ \langle \vec{p} | \psi \rangle &= \tilde{\psi}(\vec{p}) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \int e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \psi(\vec{r}) d^3\vec{r} \end{aligned}$$

Remarquer la relation :

$$\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle^\dagger = \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \quad (1.5)$$

Plus généralement si $\{|u_n\rangle\}$ est une base de l'espace des états, la **fonction d'onde de la représentation** u est $\langle u_n | \psi \rangle = \psi_n$. La fonction $n \mapsto \psi_n$ est une fonction d'indices discrets ou continus selon que n représente une famille d'indices discrets ou continus.

1.4 Opérateurs linéaires

1.4.1 Opérateur linéaire de \mathcal{E} dans \mathcal{E}

$$A|\phi_1 + \lambda\phi_2\rangle = A|\phi_1\rangle + \lambda A|\phi_2\rangle, \lambda \in \mathbb{C} \quad (1.6)$$

On définit l'opérateur $(|\phi\rangle\langle\psi|)$:

$$(|\phi\rangle\langle\psi|)|\theta\rangle = |\phi\rangle(\langle\psi|\theta\rangle) \quad (1.7)$$

Remarquer que les parenthèses ont été déplacées.

On vérifie que $|\phi\rangle\langle\psi|$ est un opérateur linéaire de \mathcal{E} dans \mathcal{E} . Il satisfait les relations suivantes :

$$|\phi\rangle\langle\psi_1 + \lambda\psi_2| = |\phi\rangle\langle\psi_1| + \lambda^\dagger |\phi\rangle\langle\psi_2| \quad (1.8)$$

$$|\phi_1 + \lambda\phi_2\rangle\langle\psi| = |\phi_1\rangle\langle\psi| + \lambda |\phi_2\rangle\langle\psi| \quad (1.9)$$

où $\lambda \in \mathbb{C}$:

NB On écrit aussi $\lambda(|\phi\rangle\langle\psi|) = \lambda|\phi\rangle\langle\psi| = |\phi\rangle\lambda\langle\psi| = |\phi\rangle\langle\psi|\lambda$.

Soit $\{|u_n\rangle\}$ une base orthonormée de \mathcal{E} (i.e. $\langle u_n|u_k\rangle = \delta_{nk}$). L'opérateur linéaire A est défini par son action sur les vecteurs de base :

$$A|u_n\rangle = \sum_k A_{kn}|u_k\rangle$$

On vérifie alors la relation :

$$A = \sum_{n,k} |u_n\rangle A_{nk} \langle u_k|$$

1.4.2 Opérateur linéaire de \mathcal{E}^* dans \mathcal{E}^*

Soit A^* un opérateur linéaire de \mathcal{E}^* , espace dual de \mathcal{E} , et ϕ^* un élément de \mathcal{E}^* . Appliquons l'opérateur A^* , il vient $A^*[\phi^*] \in \mathcal{E}^*$.

On utilise la notation $\langle\phi|$ de préférence à ϕ^* ainsi que la notation $\langle\phi|A^* = A^*[\phi^*]$. On remarquera que la notation $(\)^*$ ne représente pas la conjugaison complexe ; “*” est ici une sorte d'exposant qui indique que la quantité considérée se rapporte à \mathcal{E}^* .

On considère l'opérateur $(|\phi\rangle\langle\psi|)$ comme un opérateur de \mathcal{E}^* . On le définit ainsi :

$$\langle\theta|(|\phi\rangle\langle\psi|) = (\langle\theta|\phi\rangle) \langle\psi|$$

Ici encore les parenthèses ont été déplacées.

On vérifie que $|\phi\rangle\langle\psi|$ ainsi défini est un opérateur linéaire de \mathcal{E}^* . Considéré de ce point de vue, il satisfait encore les relations suivantes, semblables aux relations (1.9) ci-dessus :

$$\begin{aligned} |\phi\rangle\langle\psi_1 + \lambda\psi_2| &= |\phi\rangle\langle\psi_1| + \lambda^\dagger |\phi\rangle\langle\psi_2| \\ |\phi_1 + \lambda\phi_2\rangle\langle\psi| &= |\phi_1\rangle\langle\psi| + \lambda |\phi_2\rangle\langle\psi| \end{aligned}$$

où $\lambda \in \mathbb{C}$.

Soit $\{|u_n\rangle\}$ une base orthonormée de \mathcal{E} et $\langle u_n|$ sa base duale, base de \mathcal{E}^* . L'opérateur linéaire A^* est défini par son action sur les vecteurs de base :

$$\langle u_n|A^* = \sum_k A_{nk}^* \langle u_k|$$

On vérifie alors la relation :

$$A^* = \sum_{n,k} |u_n\rangle A_{nk}^* \langle u_k|$$

1.4.3 Double interprétation d'un opérateur linéaire

Soit $\{|u_n\rangle\}$ une base orthonormée de \mathcal{E} et $\langle u_n|$ sa base duale de \mathcal{E}^* .

Considérons l'opérateur $B = \sum_{n,k} |u_n\rangle b_{nk} \langle u_k|$: B peut être considéré soit comme

un opérateur de \mathcal{E} , soit comme un opérateur de \mathcal{E}^* . Pour clarifier la situation, nous posons $B = \sum_{n,k} |u_n\rangle b_{nk} \langle u_k|$ et $B^* = \sum_{n,k} |u_n\rangle b_{nk}^* \langle u_k|$ avec $b_{nk}^* = b_{nk}$.

Utilisons les notations $|Bu_k\rangle := B|u_k\rangle$ et $\langle u_n B^*| := \langle u_n|B^*$. La double interprétation de B conduit aux relations $b_{nk} = \langle u_n|Bu_k\rangle$ et $b_{nk}^* = \langle u_n B^*|u_k\rangle$. En abandonnant l'indice * qui n'était pas initialement présent, il vient $b_{nk} = \langle u_n|Bu_k\rangle = \langle u_n B|u_k\rangle$. On écrit plus simplement $b_{nk} = \langle u_n|B|u_k\rangle$.

De façon générale, on vérifie la relation suivante :

$$\langle\phi|B\psi\rangle = \langle\phi B|\psi\rangle := \langle\phi|B|\psi\rangle$$

Ainsi, l'opérateur B peut indifféremment être considéré comme un opérateur de \mathcal{E} ou \mathcal{E}^* pour le calcul de $\langle \phi | B | \psi \rangle$.

Si S est une chaîne de caractères composée de bras et de kets, on l'interprète en insérant des parenthèses de façon que chaque élément entre parenthèse prenne le sens voulu. La valeur de S ne dépend pas de la façon dont on découpe S en éléments ; par exemple :

$$\begin{aligned} |a\rangle\langle b|c\rangle\langle d|e\rangle &= [|a\rangle\langle b|] [|c\rangle\langle d|] |e\rangle \\ &= ([|a\rangle\langle b|] |c\rangle) \cdot (\langle d|e\rangle) = (|a\rangle (\langle b|c\rangle)) \cdot (\langle d|e\rangle) \\ &= |a\rangle (\langle b|c\rangle) (\langle d|e\rangle) = |a\rangle \cdot (\langle b| [|c\rangle\langle d|] |e\rangle) \end{aligned}$$

1.5 Conjugaison

La conjugaison sera notée “ \dagger ”. Nous utilisons parfois le symbole “ $*$ ” mais il constitue seulement une notation et jamais une conjugaison.

La relation de conjugaison entre les nombres complexes est la conjugaison complexe habituelle :

$$\lambda \leftrightarrow \lambda^\dagger$$

La relation de conjugaison entre kets et bras est la correspondance fondamentale déjà mentionnée :

$$|\psi\rangle \leftrightarrow |\psi\rangle^\dagger := \langle \psi|$$

On vérifie la relation

$$|\psi + \lambda\phi\rangle \leftrightarrow \langle \psi + \lambda\phi| = \langle \psi| + \lambda^\dagger \langle \phi|, \text{ pour } \lambda \in \mathbb{C}.$$

Nous définissons la relation de conjugaison entre opérateurs linéaires.

A est un opérateur linéaire agissant sur \mathcal{E} tandis que A^\dagger est un opérateur linéaire agissant sur \mathcal{E}^* . Les opérateurs A^\dagger et A sont conjugués l'un de l'autre lorsque, pour tout $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$

$$A|\psi\rangle \leftrightarrow (A|\psi\rangle)^\dagger := \langle \psi|A^\dagger$$

On pose $A := \sum_{n,k} |u_n\rangle A_{nk} \langle u_k|$ et $A^\dagger := \sum_{n,k} |u_n\rangle A_{nk}^* \langle u_k|$.

La relation $A|u_j\rangle \leftrightarrow \langle u_j|A^\dagger$ implique :

$$A_{jn}^* = A_{nj}^\dagger$$

On en déduit :

$$(A^\dagger)^\dagger = A$$

Considérons une chaîne de caractères, S , constituée de kets, de bras et de nombres complexes. De façon générale, le conjugué de S , est notée S^\dagger . Il s'obtient en écrivant la suite de termes constituant S en sens inverse et en prenant le conjugué de chacun des termes ainsi écrits, par exemple :

$$(\langle \phi | \psi \rangle)^\dagger = (|\psi\rangle)^\dagger (\langle \phi|)^\dagger = \langle \psi | \phi \rangle \text{ et } (|\phi\rangle \langle \psi|)^\dagger = |\psi\rangle \langle \phi|$$

Le conjugué d'une somme est la somme des conjugués ; par exemple :

$$\left(\sum_{n,k} |u_n\rangle A_{nk} \langle u_k| \right)^\dagger = \sum_{n,k} |u_k\rangle A_{nk}^\dagger \langle u_n|$$

Lorsque $A = A^\dagger$, l'opérateur est dit **hermitique** ou hermitien.

1.6 Représentation matricielle

Supposons que \mathcal{E} soit de dimension finie, N . Soit $\{|u_n\rangle\}$ une base orthonormée de \mathcal{E} . Un ket $|\psi\rangle = \sum_n C_n |u_n\rangle$ peut être représenté par la matrice colonne :

$$\overline{C_\psi} := \begin{pmatrix} C_1 \\ \vdots \\ C_n \end{pmatrix}$$

Dans ces conditions, le bra conjugué $\langle\psi|$ est représenté par la matrice ligne :

$$(C_1^\dagger, \dots, C_n^\dagger)$$

qui est la transposée conjuguée de \overline{C} , notée généralement \overline{C}^\dagger . La base étant orthonormée, le produit scalaire de deux kets est le produit des matrices qui les représentent :

$$\langle\phi|\psi\rangle = \overline{C_\phi}^\dagger \cdot \overline{C_\psi}$$

Un opérateur linéaire $B = \sum_{n,k} |u_n\rangle b_{nk} \langle u_k|$ est alors représenté par la matrice \overline{B} obtenue ainsi :

	$ u_1\rangle$	$ u_2\rangle$	$ u_n\rangle$	$ u_N\rangle$
$\langle u_1 $	b_{11}	b_{12}	...	$b_{1n} := \langle u_1 B u_n\rangle$...	b_{1N}
...
$\langle u_k $	b_{k1}	b_{k2}	...	$b_{kn} := \langle u_k B u_n\rangle$...	b_{kN}
...
$\langle u_N $	b_{N1}	b_{N2}	...	$b_{Nn} := \langle u_N B u_n\rangle$...	b_{NN}

La matrice qui représente B^\dagger est la matrice \overline{B}^\dagger transposée conjuguée de \overline{B} . La matrice représentant un opérateur hermitien est une matrice hermitienne $\overline{B} = \overline{B}^\dagger$.

Remarquons que, pour une base donnée, la représentation matricielle dépend de l'ordre des vecteurs de base. Etant donné un espace de dimension 2, dont $\{|u\rangle, |v\rangle\}$ constitue une base orthonormée, les représentations matricielles associées à la base $\{|u\rangle, |v\rangle\}$ ne sont pas les mêmes que celles associées à la base $\{|v\rangle, |u\rangle\}$.

1.7 Sous-espaces propres

Etant donné l'opérateur linéaire B , si un ket $|v\rangle$ satisfait la relation $B|v\rangle = \lambda|v\rangle$ (où $\lambda \in \mathbb{C}$), $|v\rangle$ est appelé **vecteur propre**, **ket propre** ou **état propre** de B . Le nombre λ est la **valeur propre** associée. L'ensemble des valeurs propres constitue le **spectre** de l'opérateur.

- λ étant une valeur propre de B , l'ensemble des vecteurs propres de \mathcal{E} , admettant λ comme valeur propre associée, forme un espace vectoriel \mathcal{E}_λ , appelé **sous-espace propre**. Soit N la dimension de \mathcal{E}_λ : N est appelé **ordre de dégénérescence** de λ : Lorsque $N = 1$, on dit que la valeur propre n'est pas dégénérée.

- On peut remarquer la relation de conjugaison :

$$B|v\rangle = \lambda|v\rangle \Leftrightarrow \langle v|B^\dagger = \langle v|\lambda^\dagger \quad (1.10)$$

- Supposons que B soit hermitique : $B = B^\dagger$. Ses valeurs propres sont réelles. En effet, soient $|\phi\rangle \in \mathcal{E}_\lambda$ et $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_\mu$, ce qui signifie $B|\phi\rangle = \lambda|\phi\rangle$ et $B|\psi\rangle = \mu|\psi\rangle$:

$$\langle\phi|B|\psi\rangle = \langle\phi|B|\psi\rangle = \mu\langle\phi|\psi\rangle$$

$$\langle\phi|B|\psi\rangle = (\langle\psi|B^\dagger|\phi\rangle)^\dagger = (\langle\psi|B|\phi\rangle)^\dagger = (\langle\psi|(\lambda|\phi\rangle))^\dagger = \lambda^\dagger\langle\phi|\psi\rangle$$

On en déduit $\mu\langle\phi|\psi\rangle = \lambda^\dagger\langle\phi|\psi\rangle$. Dans le cas particulier où $|\psi\rangle = |\phi\rangle \neq 0$, il vient $\mu = \lambda$. La relation précédente implique alors $\lambda = \lambda^\dagger$: *les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles*. Supposons maintenant $\mu \neq \lambda$. Les relations $\mu\langle\phi|\psi\rangle = \lambda^\dagger\langle\phi|\psi\rangle$ et $\lambda = \lambda^\dagger$ impliquent alors $\langle\phi|\psi\rangle = 0$. *Deux sous-espaces propres d'un opérateur hermitique, associés à des valeurs propres différentes sont orthogonaux*.

1.8 Observables

L'opérateur A est dit **observable** s'il est hermitique **et** si tout vecteur (ket) de \mathcal{E} se décompose sous la forme d'une somme de vecteurs propres de A :

$$\begin{aligned} A &= A^\dagger \text{ et} \\ |\psi\rangle &= \sum_n |\phi_n\rangle \text{ pour tout } |\psi\rangle \in \mathcal{E} \\ \text{avec } A|\phi_n\rangle &= \mu_n|\phi_n\rangle \text{ où } \mu_n \text{ est réel.} \end{aligned}$$

Remarques : Soit une observable, A , dont le spectre est discret. On note \mathcal{E}_n , le sous-espace propre de valeur propre μ_n (avec $n = 1, 2, 3, \dots$) et $|n, r\rangle$ une base de \mathcal{E}_n . La dimension, N_n , de \mathcal{E}_n est l'ordre de dégénérescence de μ_n . L'indice r est donc susceptible de prendre les valeurs $1, 2, \dots, N_n$.

Le vecteur $|\phi_n\rangle$ se décompose sur la base $|n, r\rangle$ sous la forme $|\phi_n\rangle = \sum_r^{N_n} C_r |n, r\rangle$, par conséquent l'ensemble des vecteurs $|n, r\rangle$ (pour toutes les valeurs de n et de r) constitue une base de vecteurs propres de \mathcal{E} .

Dans chaque sous-espace propre \mathcal{E}_n on peut orthonormaliser la base $\{|n, r\rangle\}$ i.e. $\langle n, r' | n, r \rangle = \delta_{r'r}$.

Les sous-espaces \mathcal{E}_n et $\mathcal{E}_{n'}$ sont orthogonaux pour $n \neq n'$ car $\mu_n^\dagger = \mu_n \neq \mu_{n'} = \mu_{n'}^\dagger$. La base $\{|n, r\rangle\}$ est donc une base orthonormée de \mathcal{E} , i.e. $\langle n', r' | n, r \rangle = \delta_{n'n} \delta_{r'r}$.

1.9 Bases continues

Les expressions précédentes, qui dépendent d'un indice discret n , se généralisent au cas où l'indice est continu. Dans ce cas, il convient d'effectuer la substitution :

$$\begin{aligned} n &\rightarrow \lambda, \quad k \rightarrow \tau \\ \delta_{nk} &\rightarrow \delta(\lambda - \tau) \\ \sum_n &\rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \end{aligned}$$

Par exemple :

$$\sum_k \delta_{nk} f_k = f_n \rightarrow \int \delta(\lambda - \tau) f(\tau) d\tau = f(\lambda)$$

ou encore :

$$\begin{aligned} |u_n\rangle &\rightarrow |V_\lambda\rangle, \quad \langle u_k | u_n \rangle = \delta_{nk} \rightarrow \langle V_\tau | V_\lambda \rangle = \delta(\lambda - \tau) \\ |\psi\rangle &= \sum_n c_n |u_n\rangle \rightarrow |\psi\rangle = \int c(\lambda) |V_\lambda\rangle d\lambda \\ c_n &= \langle u_n | \psi \rangle \rightarrow c(\lambda) = \langle V_\lambda | \psi \rangle \end{aligned}$$

Remarque : Les indices discrets ou continus ci-dessus peuvent être remplacés par des familles d'indices (trois indices, (p_x, p_y, p_z) ou (x, y, z) dans le cas des représentations \vec{p} ou \vec{r} déjà étudiées).

1.10 La relation de fermeture

Etant donné un vecteur $|u\rangle$, tout vecteur $|\psi\rangle$ se décompose de façon unique sous la forme $|\psi\rangle = \lambda|u\rangle + |v\rangle$ avec $\langle u|v\rangle = 0$. Le vecteur $\lambda|u\rangle := P_u|\psi\rangle$ est la projection (orthogonale) de $|\psi\rangle$ sur le vecteur $|u\rangle$. On démontre la relation

$$P_u = \frac{|u\rangle\langle u|}{\langle u|u\rangle}$$

Considérons un sous-espace vectoriel de \mathcal{E} , noté \mathbf{E} . Tout vecteur $|\psi\rangle$ de \mathcal{E} se décompose de façon unique sous la forme $|\psi\rangle = |\phi\rangle + |\theta\rangle$ avec $|\phi\rangle \in \mathbf{E}$ et $|\theta\rangle \perp \mathbf{E}$. On pose $|\phi\rangle = P_{\mathbf{E}}|\psi\rangle$ où $P_{\mathbf{E}}$ est le projecteur (orthogonal) sur \mathbf{E} tandis que $|\theta\rangle = P_{\mathbf{E}}^\perp|\psi\rangle$ est la projection de $|\psi\rangle$ sur \mathbf{E} .

- Soit $\{|v_k\rangle\}$ une base orthonormalisée de \mathbf{E} . On démontre la relation

$$P_{\mathbf{E}} = \sum_k |v_k\rangle\langle v_k|$$

- Un projecteur, P , satisfait la relation $P^2 = P$.
- Soit $\{|u_n\rangle\}$ une base orthonormalisée de \mathcal{E} . On considère $P_n = |u_n\rangle\langle u_n|$, projecteur sur le vecteur $|u_n\rangle$. On vérifie aisément la relation $\sum_n P_n|\phi\rangle = |\phi\rangle$. Il vient donc

la **relation de fermeture** :

$$\sum_n |u_n\rangle\langle u_n| = 1$$

- Si les $\{|u_n\rangle\}$ forment un ensemble de vecteurs linéairement indépendants et satisfont la relation de fermeture, ils constituent une base de \mathcal{E} .
- Dans le cas d'une base dépendant d'un indice continu, la condition d'orthonormalisation s'écrit $\langle u_\lambda|u_\mu\rangle = \delta(\lambda - \mu)$. La relation de fermeture s'écrit :

$$\int |u_\lambda\rangle\langle u_\lambda| d\lambda = 1$$

La relation de fermeture s'utilise souvent. Donnons deux exemples qui permettent de retrouver des résultats déjà obtenus ci-dessus.

1. Décomposition d'un vecteur sur une base :

$$|\psi\rangle = 1|\psi\rangle = \sum_n [|u_n\rangle\langle u_n|] |\psi\rangle = \sum_n |u_n\rangle\langle u_n|\psi\rangle = \sum_n |u_n\rangle(\langle u_n|\psi\rangle)$$

$\langle u_n|\psi\rangle$ est donc le coefficient de la décomposition de $|\psi\rangle$ sur la base orthonormale $|u_n\rangle$.

2. Représentation matricielle d'un opérateur :

$$B = 1 \cdot B \cdot 1 = \sum_n |u_n\rangle\langle u_n| \cdot B \cdot \sum_k |u_k\rangle\langle u_k| = \sum_{n,k} |u_n\rangle(\langle u_n|B|u_k\rangle)\langle u_k|$$

$\langle u_n|B|u_k\rangle$ est donc l'élément de matrice de la représentation de B dans la base $\{|u_k\rangle\}$.

Chapitre 2

LE CONTENU PHYSIQUE DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

2.1 Théorie de la mesure

- A toute grandeur mesurable est associé un opérateur observable :
par exemple, l'opérateurs \hat{x} , position et sur l'axe Ox d'un repère orthonormé $\{O; x, y, z\}$, où l'opérateur \hat{p}_x , impulsion suivant Ox . En représentation \vec{r} , ces opérateurs sont définis par les relations :

$$\begin{aligned}\langle \vec{r} | \psi \rangle &:= \psi(\vec{r}) \\ \langle \vec{r} | X | \psi \rangle &:= x\psi(\vec{r}) \\ \langle \vec{r} | p_x | \psi \rangle &:= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(\vec{r})\end{aligned}$$

- Le résultat a d'une mesure appartient au spectre de l'observable. Soit par exemple l'observable A , de valeurs propres a_1, a_2, \dots, a_n dont les sous-espaces propres associés sont $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots, \mathcal{E}_N$. Le résultat de la mesure associée à A est l'un des a_k de la liste ci-dessus.

- Supposons que la mesure précédents soit effectuée sur l'état $|\psi\rangle$. Nous décomposons $|\psi\rangle$ en une somme de vecteurs propres : $|\psi\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle$ avec $A|\psi_n\rangle = a_n|\psi_n\rangle$. C'est possible car A est une observable.

La probabilité pour que le résultat de la mesure soit a_n est

$$P_{a=a_n} = \frac{\langle \psi_n | \psi_n \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Remarquons que les vecteurs $|\psi\rangle$ et $\lambda|\psi\rangle$ conduisent à la même valeur de $P_{a=a_n}$ quelle que soit l'observable considérée. Les deux états physiques correspondants conduisent aux mêmes résultats de mesures : ils sont identiques.

- Si le résultat de la mesure est $a = a_n$, l'état du système immédiatement après la mesure est :

$$|\psi_+\rangle = |\psi_n\rangle$$

Remarquons la relation

$$Proba. de (a = a_n) := P_{a=a_n} = \frac{\langle \psi_+ | \psi_+ \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

où $|\psi_+\rangle$ est l'état du système immédiatement après la mesure dans le cas où le résultat de la mesure est a_n .

Supposons que nous disposions d'une base orthonormée de l'espace des états, $\{|u_{n,r}\rangle\}$, qui soit formée de vecteurs propres de A . L'indice n étant fixé, les vecteurs $|u_{n,r}\rangle$

(avec r variable de 1 à N_n) forment une base orthonormée du sous-espace \mathcal{E}_n de dimension N_n .

Le vecteur $|\psi\rangle$ se décompose sous la forme :

$$|\psi\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle \text{ avec } |\psi_n\rangle = \sum_r C_{n,r} |u_{n,r}\rangle$$

Admettons que $|\psi\rangle$ soit normalisé, c'est à dire $\langle\psi|\psi\rangle = \sum_{n,r} |C_{n,r}|^2 = 1$. Il vient :

$$P_{(a=a_n)} = \sum_r |C_{n,r}|^2$$

$$|\psi_+\rangle = |\psi_n\rangle = \sum_r C_{n,r} |u_{n,r}\rangle$$

2.2 Mesures compatibles

Considérons deux observables, A et B de spectre $\{a_n\}$ et $\{b_k\}$. En général, les vecteurs propres de A ne sont pas vecteurs propres de B .

• Cependant si $[A, B] = 0$, on peut construire une base orthonormalisée de \mathcal{E} , dont chaque vecteur est vecteur propre de A et de B .

$$\{|a_n, b_k, \tau\rangle\} = \text{base de vecteurs propres communs de } A \text{ et de } B$$

$$A|a_n, b_k, \tau\rangle = a_n|a_n, b_k, \tau\rangle \text{ et } B|a_n, b_k, \tau\rangle = b_k|a_n, b_k, \tau\rangle \quad (2.1)$$

L'indice supplémentaire, τ , tient au fait que plusieurs vecteurs de la base peuvent être vecteurs propres de A et B pour les mêmes valeurs propres a_n et b_k .

- La réciproque est vérifiée : $(2.1) \iff [A, B] = 0$.
- Considérons l'état normalisé $|\psi\rangle = \sum_{n,k,\tau} C_{n,k,\tau} |a_n, b_k, \tau\rangle$. Nous effectuons la

mesure associée à A , puis immédiatement après, la mesure associée à B (nous supposons $[A, B] = 0$).

Un résultat final possible est $a = a_n$ et $b = b_k$ avec la probabilité $\sum_{\tau} |C_{n,k,\tau}|^2$. Immédiatement après la seconde mesure, l'état du système est alors $|\psi\rangle_+ = \sum_{\tau} \hat{C}_{n,k,\tau} |a_n, b_k, \tau\rangle$

Les résultats possibles, leur probabilité ainsi que l'état correspondant du système immédiatement après la seconde mesure restent inchangés si on change l'ordre dans lesquelles les mesures sont effectuées : B en premier puis A .

Les deux mesures sont dites compatibles. Elles peuvent être réalisées simultanément.

• Pour $[A, B] \neq 0$, il existe au moins un état $|\psi\rangle$ pour lequel la probabilité de $a = a_n$ et $b = b_k$ dépend de l'ordre dans lesquelles les mesures sont effectuées. Lorsqu'on branche en même temps les deux appareils qui mesurent A et B , on réalise une interaction entre l'état quantique et les appareils qui ne se réduit pas à une mesure de A et une mesure de B .

2.3 Valeur moyenne, écart quadratique moyen

Soit une observable A et un état $|\psi\rangle$. Soit P_n la probabilité de trouver $a = a_n$ dans la mesure associée à A , effectuée sur l'état $|\psi\rangle$.

- On définit la valeur moyenne de A , notée $\langle A \rangle$, et on démontre :

$$\langle A \rangle := \sum_n P_n a_n = \frac{\langle \psi | A | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

- On définit également l'écart quadratique moyen, ΔA :

$$\Delta A := \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} = \sqrt{(\langle A - \langle A \rangle \rangle)^2}$$

avec :

$$\langle A^2 \rangle := \sum_n P_n (a_n)^2 = \frac{\langle \psi | A^2 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

- Les résultats d'une mesure ne présentent aucune dispersion lorsque $\Delta A = 0$. Dans ce cas, on démontre que $|\psi\rangle$ est un vecteur propre de A (et réciproquement).
- Posons $[A, B] = iC$. Les opérateurs A et B étant des observables, ils sont hermitiques. On vérifie alors que C est un opérateur hermitique. On démontre les relations d'incertitudes suivantes (relations de Heisenberg) :

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle C \rangle|$$

Par exemple, $[X, p_x] = i\hbar \Rightarrow \Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar/2$. On ne peut donc pas construire un état représentant une particule dont la position et l'impulsion, en projection sur un même axe, seraient parfaitement déterminées. Mais on peut réduire simultanément la dispersion de la position sur l'axe Ox et de l'impulsion sur l'axe Oy à des valeurs arbitrairement petites car $[X, p_y] = 0$.

2.4 Ensemble Complet d'Observables qui Commutent : ECOC

Soient A_1 et A_2 deux observables qui commutent, de spectre $\{a_{n_1}\}$ et $\{a_{n_2}\}$. Nous avons vu ci-dessus que l'on pouvait construire une base de vecteurs propres communs à A_1 et A_2 , notée $\{|a_{n_1}, a_{n_2}, \tau\rangle\}$.

Considérons une troisième observable A_3 de spectre $\{a_{n_3}\}$ qui commute avec A_1 et A_2 . On peut construire une base de vecteurs propres communs à A_1 , A_2 et A_3 notée $\{|a_{n_1}, a_{n_2}, a_{n_3}, \lambda\rangle\}$. Là encore il est possible que les vecteurs de base ne soient pas complètement spécifiés par la liste des valeurs propres $\{a_{n_1}, a_{n_2}, a_{n_3}\}$. Dans ce cas, un indice supplémentaire, λ reste nécessaire. Cependant, si les opérateurs A_1, A_2, \dots, A_N sont bien choisis, ce n'est pas le cas.

Considérons donc des observables A_1, A_2, \dots, A_N qui commutent deux à deux : $[A_i, A_j] = 0$. On peut construire une base de vecteurs propres communs aux A_j . L'ensemble $\{A_1, A_2, \dots, A_N\}$ constitue un ECOC ssi chacun des vecteurs de base est complètement spécifié par la donnée des valeurs propres $\{a_{n_1}, a_{n_2}, \dots, a_{n_N}\}$ des observables A_1, A_2, \dots, A_N dont il est vecteur propre.

Considérons par exemple une représentation particulière avec :

$$A \rightarrow \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}; B \rightarrow \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}; C \rightarrow \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}; D \rightarrow \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}$$

où a, b et c sont tous différents. Nous utilisons "→" pour indiquer la correspondance entre l'opérateur et sa représentation matricielle dans la base particulière que nous avons choisie.

Les opérateurs étant tous diagonaux dans la base utilisée, ils commutent deux à deux (cette propriété est propre aux opérateurs A, B, C et D ; elle est satisfaite par leur représentation matricielle quelle que soit la base utilisée, même si les représentations ne sont plus diagonales). Considérons l'ensemble d'observables $\{A, B\}$. Les vecteurs de base peuvent être notés $|\alpha, \beta, \tau\rangle$.

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow |a, b, 1\rangle; \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow |a, b, 2\rangle; \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \rightarrow |b, c, 1\rangle \text{ ou } |b, c\rangle$$

$|b, c, 1\rangle$ peut être noté plus simplement $|b, c\rangle$ car, dans ce cas, l'indice τ ne prend qu'une seule valeur.

Le troisième indice est un simple numéro d'ordre nécessaire pour distinguer les deux premiers vecteurs qui sont vecteurs propres de A et B pour le même jeu de valeurs propres. L'ensemble $\{A, B\}$ ne constitue pas un ECOC.

Considérons l'ensemble d'observables $\{A, B, C\}$. Les vecteurs de base peuvent être notés $|\alpha, \beta, \gamma\rangle$.

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow |a, b, a\rangle; \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow |a, b, b\rangle; \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \rightarrow |b, c, c\rangle;$$

Les trois indices représentent trois valeurs propres; ce sont les résultats que l'on obtiendrait en effectuant sur l'état $|\alpha, \beta, \gamma\rangle$ les mesures associées aux observables A, B et C . L'ensemble $\{A, B, C\}$ constitue un ECOC.

Considérons l'ensemble formé par la seule observable C . Les vecteurs de base sont des vecteurs propres de C . La valeur propre correspondante suffit pour les désigner complètement.

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow |a\rangle; \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow |b\rangle; \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \rightarrow |c\rangle$$

L'ensemble $\{C\}$ constitue un ECOC. C'est le cas pour les observables dont les valeurs propres ne sont pas dégénérées : chacun de ces opérateurs constitue un ECOC à lui tout seul.

Considérons de nouveau l'ensemble $\{A, B, C\}$. Si on retire de cet ensemble l'opérateur A par exemple on obtient encore un ECOC. Dans ce cas on dit que $\{A, B, C\}$ ne constitue pas un ECOC minimal. L'ensemble $\{B, C\}$ ne constitue pas un ECOC minimal lui non plus.

L'ensemble $\{A_1, A_2, \dots, A_N\}$ constitue un ECOC minimal s'il constitue un ECOC sans qu'aucun de ses sous ensemble ne constitue un ECOC. Remarquons que $\{A, D\}$ constitue un ECOC minimal. Il en est de même pour $\{C\}$.

Usuellement, nous appellerons "ECOC" les ECOC minimaux seulement.

Il est souvent utile de connaître l'état du système physique que l'on utilise. Dans ce but, on **prépare** le système. La méthode consiste à sélectionner un ECOC, à effectuer (simultanément) les mesures correspondant à chacune des observables de l'ECOC. Immédiatement après la mesure le système est dans un état propre de chacune des observables de l'ECOC, pour des valeurs propres connues. On connaît donc l'état du système.

2.5 Evolution d'un système physique

L'évolution d'un système physique est caractérisé par l'opérateur hamiltonien, H . Celui-ci s'obtient à partir de la fonction de Hamilton de la mécanique rationnelle, en utilisant le principe de correspondance par exemple (voir le cours de licence et bibliographie).

L'opérateur H est une observable qui est associée à l'énergie du système. L'équation d'évolution s'écrit :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = H |\psi\rangle \quad (2.2)$$

C'est une équation du premier ordre. Par conséquent, l'état du système à chaque instant t est une fonction de t , complètement déterminée quand on donne l'état initial $|\psi\rangle_0$ à l'instant t_0 .

Par exemple, en l'absence de champ magnétique, pour une particule de masse m dont les états sont représentables par la fonction d'onde scalaire $\psi(\vec{r})$ il vient, en représentation position :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (2.3)$$

où V représente l'énergie potentielle de la particule et $\vec{p}^2 = -\hbar^2 \Delta$. L'équation d'évolution s'écrit donc $i\hbar \frac{d}{dt} \psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) + V(r) \psi(\vec{r})$

Pour déterminer $|\psi\rangle$, on décompose $|\psi\rangle_0$ en une somme de vecteurs propres de l'hamiltonien H :

$$|\psi\rangle_0 = \sum_n |\psi_n\rangle \text{ avec } H|\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

C'est possible car H est un opérateur observable.

On trouve alors :

$$|\psi\rangle_t = \sum_n e^{iE_n(t-t_0)/\hbar} |\psi_n\rangle \quad (2.4)$$

Il est aisé de vérifier que $|\psi\rangle$ satisfait l'équation d'évolution ainsi que les conditions initiales. L'unicité du résultat implique alors que $|\psi\rangle$ est la solution cherchée.

Exemple. Considérons un système atomique dont l'espace des états est de dimension 3. Une base orthonormée de l'hamiltonien est formée des vecteurs $\{|a\rangle, |b_1\rangle, |b_2\rangle\}$. Nous supposons que ces vecteurs sont des vecteurs propres de l'hamiltonien H pour les valeurs propres E_a et E_b différentes :

$$H|a\rangle = E_a |a\rangle, H|b_1\rangle = E_b |b_1\rangle \text{ et } H|b_2\rangle = E_b |b_2\rangle.$$

Remarquons au passage que l'hamiltonien s'écrit alors sous la forme :

$$H = E_a |a\rangle \langle a| + E_b |b_1\rangle \langle b_1| + E_b |b_2\rangle \langle b_2|.$$

Supposons qu'à l'instant t_0 le système soit dans l'état $|\psi\rangle_{t_0}$:

$$|\psi\rangle_{t_0} = 2i |a\rangle + 2(1+i) |b_1\rangle + |b_2\rangle = |\psi_a\rangle + |\psi_b\rangle.$$

On vérifie qu'à l'instant t le système est décrit par le ket $|\psi\rangle$ où chacune des composantes de $|\psi\rangle_{t_0}$ a été multipliée par le facteur $e^{-iE(t-t_0)/\hbar}$ qui caractérise son évolution. :

$$|\psi\rangle = 2ie^{-iE_a(t-t_0)/\hbar} |a\rangle + 2(1+i)e^{-iE_b(t-t_0)/\hbar} |b_1\rangle + e^{-iE_b(t-t_0)/\hbar} |b_2\rangle$$

On retrouve l'expression 2.4 ci-dessus : $|\psi\rangle = e^{-iE_a(t-t_0)/\hbar} |\psi_a\rangle + e^{-iE_b(t-t_0)/\hbar} |\psi_b\rangle$.

Il est souvent commode de poser $E_b - E_a := \hbar\omega_0 := h\nu$. La fréquence ν est alors la fréquence de transition entre les deux niveaux ; ce peut être, par exemple, la fréquence de la lumière émise par désexcitation spontanée d'un atome du niveau excité E_b vers le niveau fondamental E_a .

Les deux vecteurs $|\psi\rangle$ et $|\psi'\rangle = \lambda|\psi\rangle$ représentent le même état physique. En posant $\lambda = e^{iE_a(t-t_0)/\hbar}$ il vient $|\psi'\rangle = |\psi_a\rangle + e^{-i\omega_0(t-t_0)}|\psi_b\rangle$. Le ket $|\psi'\rangle$ décrit l'état du système à l'instant t .

Si l'on effectue une mesure de l'énergie à l'instant t , on trouve

- soit E_a avec la probabilité $P_a = \frac{\langle\psi_a|\psi_a\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{4}{13}$,
- soit E_b avec la probabilité $P_b = \frac{\langle\psi_b|\psi_b\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{9}{13}$

Remarquons que les probabilités ne dépendent pas du temps. C'est généralement le cas lorsque la grandeur mesurée est associée à une observable A qui commute avec l'hamiltonien H . On dit alors que A est une *grandeur conservative*. Ici l'observable A est H et la relation $[H, A] := [H, H] = 0$ est à l'évidence satisfaite.

L'hamiltonien étant un opérateur hermitique, en utilisant la définition de la dérivée et l'équation d'évolution on obtient la relation de conjugaison ci-dessous :

$$H|\psi\rangle = \frac{-i}{\hbar} \frac{d|\psi\rangle}{dt} \longleftrightarrow \langle\psi|H = \frac{i}{\hbar} \frac{d\langle\psi|}{dt}$$

On démontre alors la relation

$$\frac{d}{dt} \langle\psi|A|\psi\rangle = \frac{i}{\hbar} \langle\psi|[H, A]|\psi\rangle$$

En posant $A = 1$, on en déduit $\frac{d}{dt} \langle\psi|\psi\rangle = 0$. La norme est donc conservée dans l'évolution. On déduit de ce qui précède l'équation d'évolution des valeurs moyennes :

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle \text{ avec } \langle A \rangle := \frac{\langle\psi|A|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

Il est souvent commode de supposer que les opérateurs sont des fonctions du temps, H par exemple lorsque l'énergie potentielle est due à un champ électrique dépendant du temps. Dans ces conditions, on pose $\dot{A} = dA/dt$. Les expressions précédentes deviennent :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle\psi|A|\psi\rangle &= \frac{i}{\hbar} \langle\psi|[H, A]|\psi\rangle + \langle\psi|\dot{A}|\psi\rangle \text{ soit} \\ \frac{d}{dt} \langle A \rangle &= \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle + \langle \dot{A} \rangle \end{aligned}$$

Pour une particule soumise à l'hamiltonien 2.3, lorsque A représente les composantes de la position \vec{r} (ou de l'impulsion \vec{p}), on obtient

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle = \frac{1}{m} \langle \vec{p} \rangle \text{ et } \frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = - \langle \vec{\nabla} [V] \rangle$$

Ces relations assurent la correspondance entre la théorie quantique à la théorie classique :

$$\vec{r} = \vec{r}_{classique} = r_c, \quad \langle \vec{p} \rangle = \vec{p}_{classique} \text{ et } - \langle \vec{\nabla} [V] \rangle = \vec{F}_{classique}$$

Dans l'expression 2.3, l'opérateur V est une fonction de \vec{r} , cependant la relation $\langle \vec{\nabla} [V_{\vec{r}}] \rangle = \vec{\nabla} [V_{\langle \vec{r} \rangle}]$ n'est généralement pas satisfaite. Il n'est donc pas convenable d'affirmer sans précaution que la théorie classique est obtenue en prenant la valeur moyenne des grandeurs quantiques.

Les relations précédentes constituent le **théorème d'Ehrenfest**.

Si A est conservative (i.e. A indépendant de t avec $[A, H] = 0$), les résultats de la mesure associée et leur probabilité sont indépendant du temps. Dans ces conditions, $\langle A \rangle$ et ΔA sont des constantes.

Remarque : Nous avons souligné à diverses reprises que les kets $|\psi\rangle$ et $\lambda|\psi\rangle$ décrivent le même état physique. On peut vérifier, en particulier, qu'aucune mesure ne permet de distinguer deux états décrits par les kets $|\psi\rangle$ et $\lambda|\psi\rangle$: selon la théorie exposée, les résultats possibles et leur probabilité sont indépendants de λ . Ce facteur peut éventuellement être une fonction du temps. Le ket normalisé représentant un état donné est donc défini au facteur multiplicatif près $e^{i\phi}$ (terme de phase où ϕ est réel).

Soit l'équation d'évolution de $|\psi\rangle$: $i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = H|\psi\rangle$. L'équation d'évolution de $|\psi'\rangle := e^{i\phi} |\psi\rangle$ est alors $i\hbar \frac{d}{dt} |\psi'\rangle = H' |\psi'\rangle$ avec $H' := H - \hbar \frac{d}{dt} \phi$. Les kets $|\psi\rangle$ et $|\psi'\rangle$ représentent le même état physique ; ils ont la même norme. L'opérateur H étant hermitique et ϕ étant réel, l'opérateur H' est alors hermitique. Le changement de représentation $|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle$ est appelée **changement de jauge**. Il introduit dans l'hamiltonien un énergie potentielle supplémentaire $-\hbar \frac{d}{dt} \phi$. C'est la traduction quantique de la propriété classique selon laquelle les énergies potentielles ne sont définies qu'à une constante additive près.

