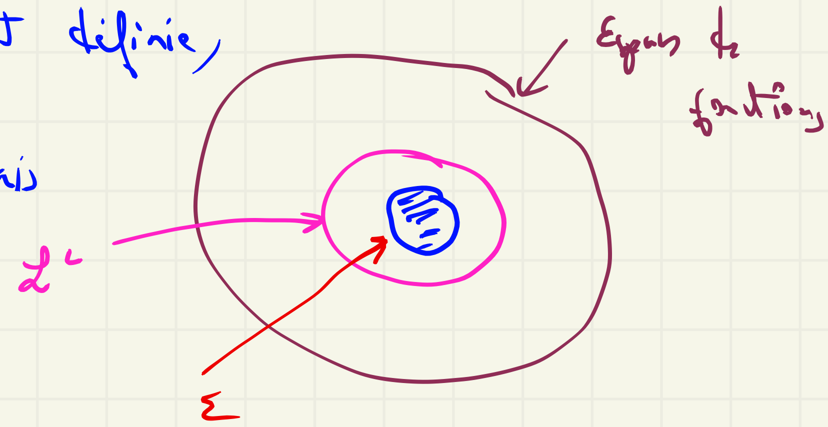
# Formalisme mathématique de la MQ

## L'espace des fonctions d'ondes d'une particule :

espace de carré sommable : $\int_{univers} |\psi|^2 \, d\vec{r} = 1$

* $\mathcal{L}^2$ espace des fonctions d'ondes (Espace de Hilbert, dimension infini)

* Du point de vue physique $\mathcal{L}^2$ est trop vaste car les fonctions d'ondes doivent ê non seulement partout définie, continues et indéfiniment dérivable mais surtout à support borné.




$\Rightarrow$ On se limitera à l'espace $\mathcal{E}$.

$\Rightarrow$ qui contient des pareils fonctions.

## structure de $\mathcal{E}$ :

$\mathcal{E}$ est un espace vectoriel

$$\begin{cases} \psi_1 \in \mathcal{E} \\ \psi_2 \in \mathcal{E} \end{cases} \quad \lambda_1 \text{ et } \lambda_2 \in \mathbb{C} : \quad \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 \in \mathcal{E}.$$

* produit scalaire :

$$\underbrace{\langle \phi |}_{\text{Bras}} \underbrace{| \psi \rangle}_{\text{Ket}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^* \psi \, dx$$

Propriétés.

$$\langle \Phi | \psi \rangle = \langle \psi | \Phi \rangle^*$$

$$\langle \Phi | \cdot | \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 \rangle = \lambda_1 \langle \phi | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \phi | \psi_2 \rangle$$

$$\cdot \quad | \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 \rangle = \lambda_1 | \psi_1 \rangle + \lambda_2 | \psi_2 \rangle$$

$$\langle \lambda_1 \Phi_1 + \lambda_2 \Phi_2 | \cdot | \psi \rangle = \lambda_1^* \langle \phi_1 | \psi \rangle + \lambda_2^* \langle \phi_2 | \psi \rangle$$

$\langle \phi | \psi \rangle = 0 \quad |\phi\rangle ; |\psi\rangle$ orthogonale.

$\|\vec{v}\| = \sqrt{\vec{v} \cdot \vec{v}} \qquad \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}$ : norme de $|\psi\rangle$

Base orthonormée complète discrète de $\mathcal{E}$ :

Déf : $\{ u_i \}$ ensemble de fonctions de carré sommables

. cet ensemble est orthonormé si :

$$\langle u_i | u_j \rangle = \int u_i^* \cdot u_j \, dx = \delta_{ij} \begin{cases} 0 : i \neq j \\ 1 : i = j \end{cases}$$

il est complet si $\forall \psi(x)$

$$\psi(x) = \sum_i c_i u_i(x)$$

Composantes de $\psi(x)$ :

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

$$= \int \sum_i c_i u_j^* \cdot u_i \, dx$$

$$= \sum c_i \int u_j^* \cdot u_i \, dx$$

$$= \sum_i c_i \langle u_j | u_i \rangle = \sum_{i=1}^{n} c_i \delta_{ij}$$

$$= c_1 \underbrace{\delta_{1j}}_{=0} + c_2 \underbrace{\delta_{2j}}_{=0} + \dots + \boxed{c_j \underbrace{\delta_{jj}}_{=1}} + \dots$$

$$\langle u_j | \psi \rangle = c_j$$

**Expression du produit scalaire et de la norme :**

$$\psi(x) = \sum_i c_i \, u_i(x)$$

$$\Phi(x) = \sum_j b_j \, u_j(x)$$

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int \Phi^* \psi \, dx$$

$$= \int \sum_i \sum_j \overline{b_j^*} \, \overline{u_j^*(x)} \cdot c_i \, u_i(x)$$

$$= \sum_i \sum_j b_j^* c_i \int u_j^*(x) \, u_i(x) \, dx$$

$$= \sum_i \sum_j b_j^* c_i \, \langle u_j | u_i \rangle$$

$$= \sum_i \sum_j b_j^* c_i \, \delta_{ij}$$

$$\langle \phi | \psi \rangle = \sum_i b_i^* c_i$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_i c_i^* c_i = \sum_{i=1}^{n} |c_i|^2 \quad \checkmark$$

**Relation de Fermeture**

$$\psi(x) = \sum_i c_i \, u_i(x)$$

$$= \sum_i \langle u_i | \psi \rangle \, u_i(x)$$

$$= \sum_i \left[ \int u_i^*(x') \psi(x') dx' \right] u_i(x)$$

$$\psi(x) = \int \Big[ \underbrace{\sum_i u_i(x) \cdot u_i^*(x')}_{F} \Big] \psi(x') dx'$$

$$\psi(x) = \int F(x, x') \, \psi(x') \, dx' . \quad **$$

$$\psi(x) = \int \delta(x - x') \, \psi(x') \, dx' \quad *$$

delta de Dirac

$$* \quad f(x_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) \, f(x) \, dx .$$

$$F(x, x') = \sum_i u_i^*(x') \cdot u_i(x) = \delta(x - x')$$

Base orthonormée complète continue de $\mathcal{E}$ :

$v_\alpha(x)$ $\quad \alpha$ . varie de façon continue

$$\int v_\alpha^*(x) \cdot v_\beta(x) \, dx = \delta(\alpha - \beta) \quad : \text{rel. d'orthogonalité}$$

$$\int v_\alpha(x) \, v_\alpha^*(x') \, d\alpha = \delta(x - x') \quad : \text{rel. Fermeture}$$

Composante $\psi(x)$ :

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

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

Base continue | Base discrète
--- | ---

$$\alpha \longleftarrow i$$
$$\int d\alpha \longleftarrow \sum_i$$
$$\delta(\alpha - \alpha') \longleftarrow \delta_{ij}$$

Exemples des fonctions $v_\alpha(x)$:

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

i) $$\int dx \; v^*_{x_0}(x) \; v_{x_0'}(x) \, dx = \int dx \; \delta(x - x_0) \, \delta(x - x_0') \, dx$$

$$= \delta(x_0 - x_0') \qquad *$$

ii) $$\int dx_0 \; v^*_{x_0}(x) \; v_{x_0}(x') = \int dx_0 \, \delta(x - x_0) \, \delta(x' - x_0)$$

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

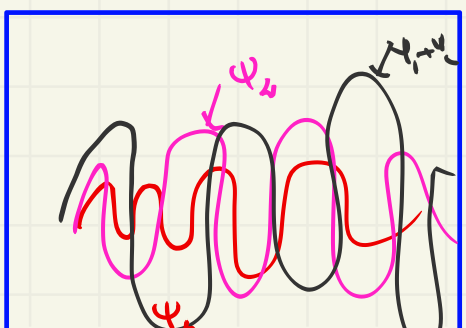
$$\psi(x) = \int dx_0 \, c_{x_0} \, v_{x_0}(x)$$

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

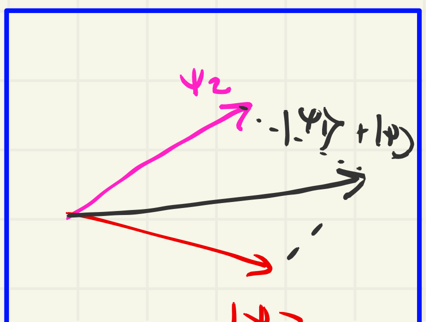
$$c_{x_0} = \int \delta(x - x_0) \, \psi(x) \, dx = \psi(x_0)$$

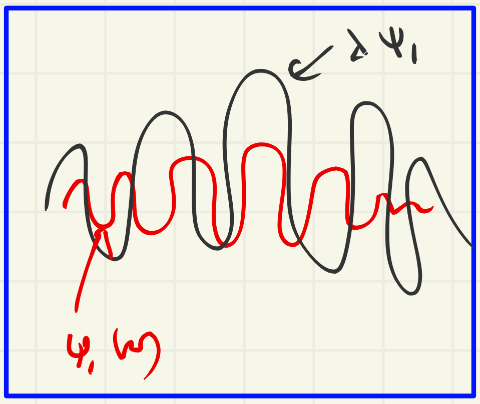
Notation de Dirac:

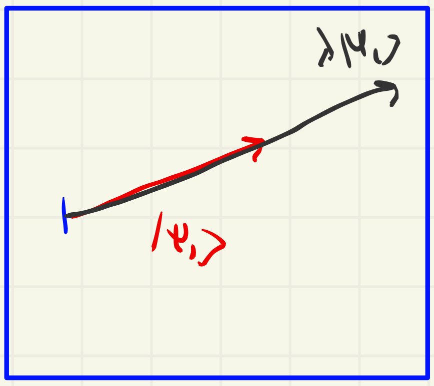
Ondulatoire




Vecteur.






$$|\psi_1\rangle = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} \qquad \{|\varphi_i\rangle\}_{i=1,\dots,n}$$

$$\langle\psi| = \left( c_1^* \quad c_2^* \dots \quad \dots \quad c_n^* \dots \right)$$

**Bra :**

$$|\psi\rangle \longrightarrow \lambda$$

$\{ \langle\phi_1| , \dots \langle\phi_2| \dots \}$ ensemble $\in \mathcal{E}^*$ espace dual

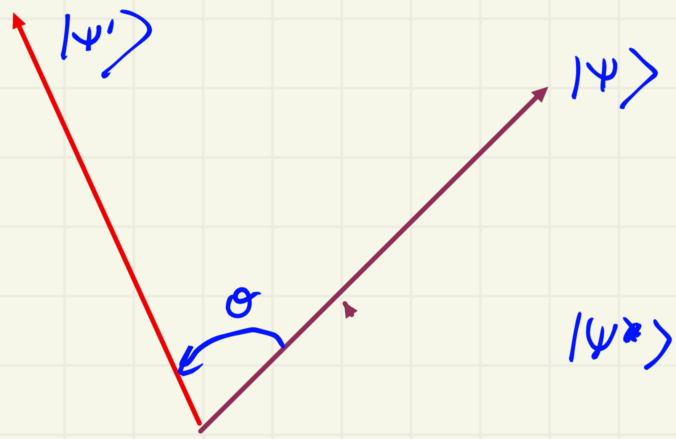
$$|\psi\rangle = \lambda_1|v_1\rangle + \lambda_2|v_2\rangle \rightsquigarrow \langle\psi| = \lambda_1^* \langle v_1| + \lambda_2 \langle v_2|$$

# Les opérateurs linéaires :

$|\psi\rangle \in \mathcal{E}$

$|\psi'\rangle \in \mathcal{E}$

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




$|\psi'\rangle = R(\theta).\,|\psi\rangle$

$$A\left(\lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle\right) = \lambda_1\, A|\psi_1\rangle + \lambda_2\, A|\psi_2\rangle$$

$\hat{X}$ : $\hat{P}$ $\Pi$

$\psi(x) \longrightarrow \hat{X}\,\psi(x) = x\,\psi(x)$

$$\hat{P}.\,\psi(x) = \frac{\hbar}{i}\,\frac{\partial}{\partial x}\psi(x)$$

$$\Pi\,\psi(x) = \psi(-x)$$

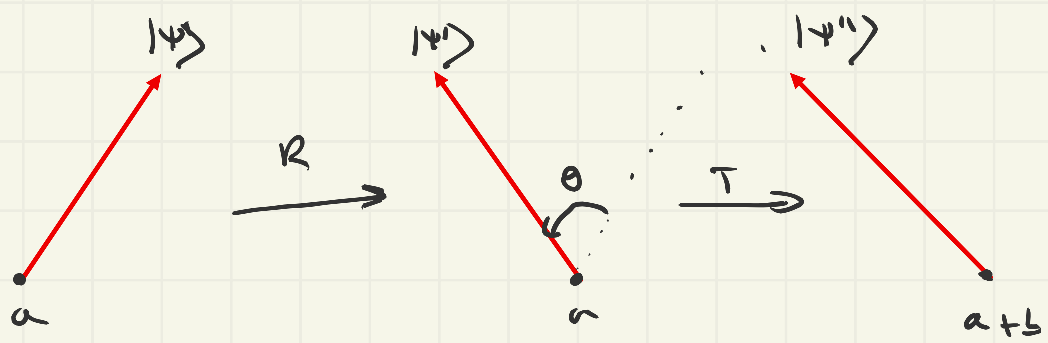
propriétés :

$(AB)|\psi\rangle = A\left(B|\psi\rangle\right).$

$AB \neq BA$. en générale.

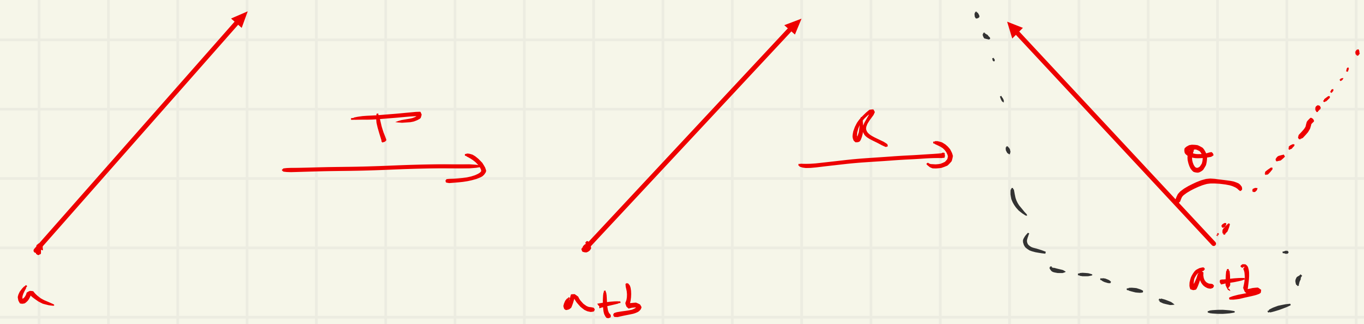
$[A,B] = AB - BA$. commutateur.

$[A,B] = 0 \Rightarrow AB = BA$. A, et B commutent.



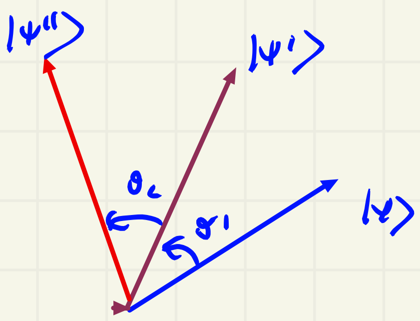
$|\psi'\rangle = R(\theta)|\psi\rangle$ *

$|\psi''\rangle = T|\psi'\rangle = T.\,R(\theta)|\psi\rangle$




$\boxed{[R,T] = 0}$ : l'ordre n'est pas important.

• $|\psi'\rangle = R(\theta_1)|\psi\rangle$




$|\psi'\rangle = R(\theta_1)|\psi\rangle$

$|\psi''\rangle = R(\theta_2)|\psi'\rangle = R(\theta_2)R(\theta_1)|\psi\rangle$

$[R(\theta_1), R(\theta_2)] = 0$

3D. R ne commutent pas.

## Représentation d'un opérateur.

| Analytique | Matricielle |
|---|---|
| $\psi(x)$ | $\lvert\psi\rangle$ |
| $\frac{\partial}{\partial x}$ | $A$ |
| " $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi + \cancel{V\psi} = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$ " | " $H\lvert\psi\rangle = E\lvert\psi\rangle$ " |

$\frac{\partial}{\partial x} f(x) = g(x)$

$A\, f(x) = g(x)$

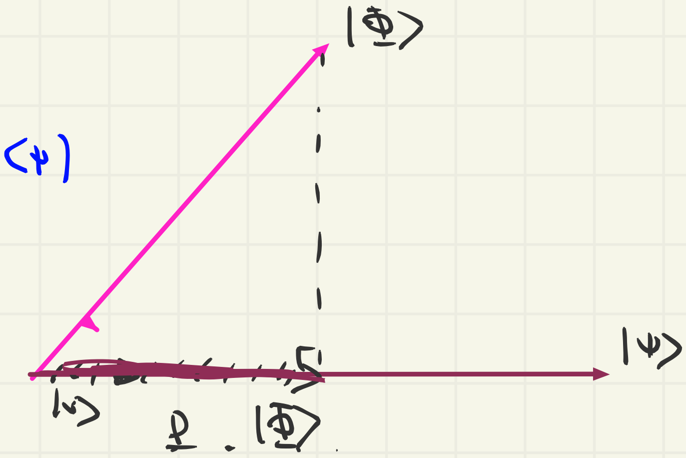
## le projecteur :

$$P_{|\psi\rangle} = |\psi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^* & c_2^* & \cdots & c_n^* \end{pmatrix}$$

$$P_{|\psi\rangle} |\Phi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\Phi\rangle = \lambda\,|\psi\rangle.$$

$$P^2_{|\psi\rangle} = P_{|\psi\rangle} \cdot P_{|\psi\rangle} = |\psi\rangle\langle\psi|\,|\psi\rangle\langle\psi|$$

$$= |\psi\rangle\langle\psi| = P_{|\psi\rangle}$$




$$|u\rangle = \frac{P_{|\psi\rangle} \cdot |\Phi\rangle}{\| P_{|\psi\rangle} |\Phi\rangle \|}$$

$$\boxed{P^2_{|\psi\rangle} = P_{|\psi\rangle}}$$

projeter deux fois est $\sim$ à projeter une seul fois

## Relation de Fermeture :

$\{u_i\}$ B. O. C. D.

$$\boxed{P_{\{u_i\}} = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i|.}$$

" $|\Phi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle$ "

$$P_{\{u_i\}} |\psi\rangle = \sum_i |u_i\rangle \overbrace{\langle u_i|\psi\rangle}^{c_i}$$

$$= \sum_i c_i |u_i\rangle = \mathbb{1}\,|\psi\rangle$$

$$\boxed{P_{\{u_i\}} = \mathbb{1} = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i|}$$

Relation de Fermeture.

## Trace d'un operateur :

$$\{Tr(A)\}_{\{v_i\}} = \sum \langle v_i | A | v_i \rangle$$

$$A = \begin{array}{c|cccc} & |v_1\rangle & |v_2\rangle & |v_j\rangle & \dots \\ \hline |v_1\rangle & A_{11} & A_{12} & \dots & \\ \vdots & & \ddots & & \\ |v_i\rangle & & & A_{ij} & \\ & & & & \ddots \end{array}$$

$A_{ij} = \langle v_i | A | v_j \rangle$ : élément de matrice

$A_{ii} = \langle v_i | A | v_i \rangle$

$$Tr(A) = \sum A_{ii} = \sum_i \langle v_i | A | v_i \rangle$$

$\times$ $\{v_i\}$ et $\{w_i\}$.

$$\boxed{Tr(A)_{\{w_i\}} = Tr(A)_{\{v_i\}}}$$

**opérateurs adjoints :**

- $A$ et $A^\dagger$ sont adjoint si

$$\langle v_i | A | v_j \rangle^* = \langle v_j | A^\dagger | v_i \rangle$$

$$\left( \langle \psi | A | \phi \rangle \right)^* = \langle \phi | A^\dagger | \psi \rangle$$

**Def.**

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

**Propriétés :**

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

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

$$(\lambda A)^{\dagger} = \lambda^{*} A^{\dagger}$$

$$(AB)^{\dagger} = B^{\dagger} A^{\dagger}$$

## Règle de conjugaison :

Renverser l'ordre.

$|ket\rangle \longrightarrow \langle Bra|$

$\lambda \longrightarrow \lambda^{*}$

$A \longrightarrow A^{\dagger}$

$$\lambda AB|\psi\rangle \rightsquigarrow |\psi\rangle BA\lambda \longrightarrow \langle\psi| BA\lambda.$$

$$\rightsquigarrow \lambda^{*} \langle\psi| BA$$

$$\rightsquigarrow \lambda^{*} \langle\psi| B^{\dagger} A^{\dagger}$$

## opérateur hermitiques :

si $A = A^{\dagger}$ : A est hermitique.

$$A_{ij} = A^{*}_{ji}$$

**Exemple :** $\rho_{|\psi\rangle} = |\psi\rangle\langle\psi|$

$$\rho^{\dagger}_{|\psi\rangle} = \left(|\psi\rangle\langle\psi|\right)^{\dagger} = \left(|\psi\rangle\langle\psi|\right) = \rho_{|\psi\rangle}$$

$\rho^{\dagger} = \rho$. $\rho$ : hermitique.

$X$, $\hat{p}$.

## operateur unitaire :

$$AA^+ = A^+A = \mathbb{1}.$$

ptés : * $\langle A\psi, A\Phi\rangle = \langle \psi, \Phi\rangle$

* si A et B sont unitaires alors $C = AB$ est unitaire

$C = AB \Rightarrow C^+ = B^+A^+$

alors. $C^+C = B^+A^+AB = \mathbb{1}$

* un operateur unitaire s'écrit tjrs comme la somme

$$A = B + iC$$

B et C sont des operateurs ohermetiens qui commuttent tq :

$$B = \frac{A + A^+}{2} \quad \text{et} \quad C = i\,\frac{(A^+ - A)}{2}$$

## espace produit tensoriel :

- $\mathcal{E}_p$ et $\mathcal{E}_q$ deux e.v. de dimension p et q.
- $\psi_i \in \mathcal{E}_p$ et $\Phi_j \in \mathcal{E}_q$
- $\mathcal{E}_p = \{ U_k \}$ et $\mathcal{E}_q = \{ v_e \}$.

$\mathcal{E}_{pq} = \mathcal{E}_p \otimes \mathcal{E}_q$ : espace produit tensoriel de $\mathcal{E}_p$ et $\mathcal{E}_q$.

## Produit tensoriel de operateurs :

$$\left\{ \begin{array}{l} A \in \mathcal{E}_p \\ B \in \mathcal{E}_q \end{array} \right. \quad \text{alors} \quad C = A \otimes B \in \mathcal{E}_{pq}$$

- C agit sur les vecteurs de $\mathcal{E}_{pq} = \{ |\psi\rangle \otimes |\Phi\rangle \}$

$$C\left(|\psi\rangle \otimes |\Phi\rangle\right) = \left(A|\psi\rangle\right) \otimes \left(B\,|\Phi\rangle\right)$$

Produit scalaire.

Soient $\langle\psi_k , \psi_e\rangle$ ds $\mathcal{E}_\psi$

$\langle\Phi_i , \Phi_j\rangle$ ds $\mathcal{E}_\varphi$

on pose : $\eta_{ke} = \psi_k \otimes \Phi_e$ et $\eta_{ij} = \psi_i \otimes \varphi_j$ alors

$$\langle \eta_{ke} , \eta_{ij}\rangle = \langle(\psi_k \otimes \varphi_e) , (\psi_i \otimes \varphi_j)\rangle$$

$$= \langle \psi_k , \psi_i\rangle \;\; \langle \varphi_e , \varphi_j\rangle$$

Vecteurs et valeurs propres.

A : opérateur linéaire et $\psi$ un vect tq

$$A \cdot \psi = \lambda \cdot \psi .$$

alors on dit que $\psi$ est un vect. propre de A.

$\lambda$ est la valeur propre de A.

l'ensemble des valeurs $\lambda$ de A constitue le spectre de A.

* si une m̂ val. propre correspond à plusieurs vect. propres

on dit que la valeur propre est dégénérée.

Exp : $\left\{\begin{array}{l} A\psi = \lambda\psi \\ A\Phi = \lambda\Phi \end{array}\right.$ $\Rightarrow$ $\lambda$ : deux fois dégénérée.

Toute combinaison linéaire de vect propres est un vect. propre :

$\times$ (1) par $\alpha$ et $\beta$ : on obtient :

$$\alpha A\psi + \beta A\Phi = A(\alpha\psi + \beta\Phi)$$
$$= \lambda(\alpha\psi + \beta\Phi)$$

donc : $\alpha\psi + \beta\Phi$ est vect propre de $A$ avec la val. propre $\lambda$.

## opérateurs hermitiens :

Théorème 1. les val. propres d'un opérateur hermitien sont réelles.

Demo : soit le produit scalaire.

$(A = A^+)$

$$\langle\psi, A\psi\rangle = \langle\psi, \lambda\psi\rangle = \lambda\langle\psi,\psi\rangle \quad *$$

$$\langle\psi, A\psi\rangle = \langle A\psi, \psi\rangle^* = \langle\psi, A^+\psi\rangle^*$$
$$= \langle\psi, A\psi\rangle^*$$
$$= \lambda^*\langle\psi, A\psi\rangle$$

d'où : $\lambda = \lambda^* \Rightarrow \lambda \in \mathbb{R}$.

Théorème 2 : 2 vect. propres d'un opérateur hermitiens correspondant à des valeurs propres distinctes, sont orthogonaux entre eux.

Démo : Soient $\Phi$ et $\psi$ deux vect propres de $A$ avec les val. propre $\mu$ et $\lambda$.

$$\langle\psi, A\Phi\rangle = \langle\psi, \mu\Phi\rangle = \mu\langle\psi,\Phi\rangle$$
$$\langle\psi, A\Phi\rangle^* = \mu^*\langle\psi,\Phi\rangle^* = \mu^*\langle\Phi,\psi\rangle \quad *$$
$$= \langle\Phi, A\psi\rangle$$

d'autre part : $\langle \Phi, A\Psi\rangle = \langle \Phi, \lambda\Psi\rangle = \lambda \langle \Phi, \Psi\rangle$ $**$

comparons $*$ et $**$ :

$$(\mu^* - \lambda)\langle \Phi, \Psi\rangle = 0 \quad (\lambda \text{ et } \mu \text{ sont par hyp. distinct})$$

$$\langle \Phi, \Psi\rangle = 0$$

$|\Psi\rangle \perp |\Phi\rangle$ :

Fonction d'operateur :

$$F(A) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n A^n \quad \text{et} \quad A\,\Phi = \alpha\,\Phi$$

$$A^n \Phi = \alpha^n \Phi$$

alors :

$$f(A)\,\Phi = \sum_0^{\infty} f_n A^n \Phi$$

$$= \sum_0^{\infty} f_n \alpha^n . \Phi$$

$$= \Phi \sum f_n \alpha^n$$

le de $F(x)$ en $x = \alpha$ : $F(\alpha) = \sum f_n \alpha^n$

d'où le resultat suivant :

$$f(A)\,\Phi = \left(\sum_n f_n \alpha^n\right)\Phi$$

$$f(A)\,\Phi = F(\alpha)\,\Phi$$