# Chapitre IV

# Le formalisme mathématique de la mécanique quantique.

## 1/: Espace de Hilbert:

est un espace vectoriel doué de 2 propriétés :

1- Produit scalaire : à deux vecteurs $\vec{u}$ et $\vec{v}$ pris dans cette ordre correspond le produit scalaire $\vec{u}.\vec{v}$, qui est un nombre qui peut être complexe.

Le produit scalaire est associatif : $\vec{u}(a\vec{v}+b\vec{w}) = a\vec{u}\vec{v} + b\vec{u}\vec{w}$

2- Le produit scalaire est soumis à la condition :

$\vec{u}.\vec{v} = (\vec{v}.\vec{u})^*$ le complexe conjugué

$\vec{u}.\vec{u} = (\vec{u}.\vec{u})^*$ c'est un nombre réel.

L'espace de Hilbert peut être de dimension infinie

Si la dimension de l'espace vectoriel est finie on peut trouver un ensemble complet de vecteur $\vec{u}$ tel que :

$$\begin{cases} \vec{u}_i \, \vec{u}_i = 1 \\ \vec{u}_i . \vec{u}_j = 0 \quad \text{si } i \neq j \end{cases} \Rightarrow \text{base orthonormée.}$$

Ils constitue une base de vecteurs unités orthogonaux deux à deux.

* La norme d'un vectecteur dans l'espace de Hilbert est noté par : $\|\vec{u}\| = \sqrt{\langle \vec{u}, \vec{u} \rangle}$

## II : Espace de fonction d'onde d'une particule.

### 1- Structure de L'espace des fonctions d'onde.

Les fcts d'ondes introduites au chapitre II [$\Psi(\vec{r},t)$] pour décrire L'etat dynamique d'une particule ont comme signification physique :

$|\Psi(\vec{r},t)|^2 d^3r$ -> représente la probabilité de trouver la particule à un instant $t$ dans un élément de volume $d^3r$ autour du point $\vec{r}$ : on a $\int |\Psi(\vec{r},t)|^2 d^3r = 1$ (integrale etendue à tout l'espace)

$\Psi$ doit être normalisable donc $\Psi$ est de carré sommable c.à.d $\int |\Psi|^2 d^3r$ -> converge

soit $\mathcal{L}^2$ ensemble des fonctions de carré sommabl

$\mathcal{L}^2$ a une structure de L'espace de Hilbert.

Il est claire que l'ensembl $\mathcal{L}^2$ est trop vaste

Nous on s'interesse à des fonctions d'ondes possédant certaines propriétés : Soit $\mathcal{F}$ cet sous espace de $\mathcal{L}^2$

si $\Psi(\vec{r},t) \in \mathcal{F}$ => $\begin{cases} \Psi(\vec{r},t) \text{ continue et derivable en tout pt} \\ \Psi(\vec{r},t) \text{ univalente en chaque pt} \end{cases}$

c.à.d une seule valeur en chaque pt.

$\mathcal{F}$ est un espace vectoriel à coefficients complexes.

on peut montrer que $\mathcal{F}$ verifie toutes les propriétés d'un espace vectoriel à coefficients complexes

si $\Psi_1(\vec{r})$ et $\Psi_2(\vec{r}) \in \mathcal{F}$ alors

$\Psi(\vec{r}) = \lambda_1 \Psi_1(\vec{r}) + \lambda_2 \Psi_2(\vec{r},t) \in \mathcal{F} \quad \forall \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$

Pour montrer que $\Psi(r)$ est de carrée sommable, developpons $|\Psi(r)|^2$.

$$|\Psi(\vec{r})|^2 = |\lambda_1|^2 |\Psi_1(\vec{r})|^2 + |\lambda_2|^2 |\Psi_2(\vec{r})| + \lambda_1^* \lambda_2 \Psi_1^*(\vec{r})\Psi_2(\vec{r}) + \lambda_1 \lambda_2^* \Psi_1(\vec{r})\Psi_2(\vec{r})$$

Les deux derniers termes ont même module qu'on peut majorer par

$$|\lambda_1||\lambda_2| \left[|\Psi_1(r)|^2 + |\Psi_2(r)|^2\right]$$

$$|\Psi(r)|^2 \leq |\lambda_1|^2 |\Psi_1(\vec{r})| + |\lambda_2|^2 |\Psi(r)|^2 + |\lambda_1||\lambda_2| \left[|\Psi_1(\vec{r})|^2 + |\Psi_2(\vec{r})|^2\right]$$

donc $\Psi(\vec{r})$ est une fonction de $F$

## 2. Produit scalaire :

* Déf : $\varphi(\vec{r}), \Psi(\vec{r}) \in F$ on leur associe un nbre complexe noté $(\varphi, \Psi)$ défini par

$$(\varphi, \Psi) = \int \varphi^*(\vec{r})\, \Psi(\vec{r})\, d^3r$$

$(\varphi,\Psi)$ est le produit scalaire de $\Psi$ par $\varphi$ (attention à l'ordre)

* Propriétés :

- Symetrie hermitienne $(\varphi,\Psi) = (\Psi, \varphi)^*$
- antilinéarité par rapport à la premiere fonction

$$(\lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2, \Psi) = \lambda_1^* (\varphi_1, \Psi) + \lambda_2^* (\varphi_2, \Psi)$$

- linearité par rapport à la deuxieme fonction.

$$(\varphi, \lambda_1 \Psi_1 + \lambda_2 \Psi_2) = \lambda_1 (\varphi, \Psi_1) + \lambda_2 (\varphi, \Psi_2)$$

- orthogonalité $\varphi(\vec{r})$ et $\Psi(\vec{r})$ sont orthogonales si $(\varphi, \Psi) = 0$
- $(\Psi,\Psi) = \int |\Psi(\vec{r})|^2 d^3r \in \mathbb{R}_+$

si $(\Psi,\Psi) = 0 \Leftrightarrow \Psi(\vec{r}) = 0$

- La norme de $\Psi(x)$ $\|\Psi(\vec{r})\| = \sqrt{(\Psi, \Psi)}$

## 3. Opérateurs linéaires :

* Définition : Un opérateur $A$ est un être mathématique qui, en agissant sur une fonction $\Psi(\vec{r}) \in F$ produit une autre fonction $\Psi'(\vec{r}) \in F$.

$$\Psi(\vec{r}) \xrightarrow{A} A\Psi(\vec{r}) = \Psi'(\vec{r})$$

on se limite aux opérateurs linéaires seulement, c.a.d tels que.

$$A\left[\lambda_1 \Psi_1(\vec{r}) + \lambda_2 \Psi_2(\vec{r})\right] = \lambda_1 A\Psi_1(\vec{r}) + \lambda_2 A\Psi_2(\vec{r})$$

$$\forall \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$$

* Exemples d'opérateurs linéaires:
  - Opérateur multiplicateur par $x$ : $X$

$$X\Psi(\vec{r}) = x\,\Psi(\vec{r}) \qquad \vec{r} = (x, y, z)$$

  - Opérateur dérivation % à $x$ : $D_x$

$$D_x \Psi(\vec{r}) = \frac{\partial \Psi(\vec{r})}{\partial x}$$

  - Opérateur unité (ou identité) : $I$

$$I\,\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r})$$

Remarque: $\left|\begin{array}{l} \Psi'(\vec{r}) = X(\Psi(\vec{r})) \in \mathcal{L}^2 \\ \Psi''(\vec{r}) = D_x(\Psi(\vec{r})) \notin \mathcal{L}^2 \text{ nécessairement} \end{array}\right.$

* Opérations sur les opérateurs:
  - La somme d'opérateurs:

A et B deux opérateurs linéaires leurs somme est définie comme

$$(A+B)\Psi(\vec{r}) = A\Psi(\vec{r}) + B\Psi(\vec{r}).$$

  - Produit d'opérateur.

$$A.B\,\Psi(\vec{r}) = A\,(B\Psi(\vec{r}))$$

on fait d'abord agir $B$ sur $\Psi(\vec{r})$ se qui produit une fct $\varphi = B\Psi$ puis on fait agir $A$ sur $\varphi$.

Le produit n'est pas nécessairement commutatif. c.à.d $A.B \neq B.A$ en générale commutateur de A et B : noté $[A, B]$ définie par

$[A, B] = AB - BA$

on a : $[A, B] = -[B, A]$

quand $[A, B] \to 0 \Rightarrow$ A et B commutent

- Exemple de commutateur.

$*$ $[X, D_x] = ?$

$$[X, D_x]\Psi(\vec{r}) = X(D_x \Psi(\vec{r})) - D_x(X\Psi(\vec{r}))$$

$$= x\frac{\partial \Psi(\vec{r})}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} x\Psi$$

$$= x\frac{\partial \Psi}{\partial x} - x\frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi = -\Psi$$

$$\Rightarrow [X, D_x] = -I$$

$*$ $[A, I] = ?$ A opérateur qcq.

on a : $AI = I.A = A \Rightarrow [A, I] = 0$

## * 4 : Bases orthonormées dans $\mathcal{F}$

* Soit un ensemble dénombrable de fonction $u_i(\vec{r}) \in F$ ; $\{u_i(\vec{r})\}$

$i = 1, 2 \ldots n$ ; base discrète :

a : Définition

* L'ensemble $\{u_i(\vec{r})\}$ constitue une base si toute fct $\Psi(\vec{r}) \in \mathcal{F}$ peut s'écrire d'une manière et d'une seule sous la forme $\Psi(\vec{r}) = \sum_i c_i\, u_i(\vec{r})$

$\{u_i(\vec{r})\}$ base orthonormée si $(u_i, u_j) = \int u_i^*(\vec{r})\, u_j(\vec{r})\, d^3r =$

$$= \delta_{ij} \begin{cases} = 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

$\delta_{ij}$ : symbole de Kronecker

$(u_i, u_j) = \delta_{ij}$ : relation d'orthonormalisation

* produit $(u_j, \Psi) = (u_j, \sum_i c_i u_i)$

$$= \sum_i c_i (u_j, u_i)$$

$$= \sum_i c_i \delta_{ij}$$

$\Rightarrow (u_j, \Psi) = c_j$

sont les composantes de $\Psi(\vec{r})$ sur la base $\{u_i(\vec{r})\}$

$c_i = (u_i, \Psi) = \int u_i^*(\vec{r}) . \Psi(\vec{r}) \, d^3r$

La composante $c_i$ = produit scalaire de $\Psi(\vec{r})$ par $u_i(\vec{r})$

on dit que l'ensemble de nbres $c_i$ represente $\Psi(\vec{r})$ dans la base $u_i(\vec{r})$

## b/ Expression du produit scalaire en fct des composantes.

$\varphi(\vec{r})$ et $\Psi(\vec{r}) \longrightarrow$ 2 fct de F

Dans la base $\{u_i(\vec{r})\}$ : $\varphi(\vec{r}) = \sum_i b_i u_i(\vec{r})$

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_j c_j u_j(\vec{r})$$

$$(\varphi, \Psi) = \left(\sum_i b_i u_i, \sum_j c_j u_j\right)$$

$$= \sum_{i,j} b_i^* c_j (u_i, u_j)$$

$$(\varphi, \Psi) = \sum_{i,j} b_i^* c_j \delta_{ij} = \sum_i b_i^* c_i$$

$$(\Psi, \Psi) = \sum_i c_i^* c_i \Rightarrow \|\Psi\|^2 = \sum_i |c_i|^2$$

## c/ Relation de Fermeture

une autre condition pour que l'ensemble orthonormée $\{u_i(\vec{r})\}$ (i.e $(u_i, u_j) = \delta_{ij}$) forme une base dans F ; appelée relation de Fermeture, qui exprime que cet ensemble constitue une base dans F

$\{u_i(\vec{r})\}$ une base dans $F$ => toutes fct $\Psi(\vec{r}) \in F$ peut

se développer en série des $u_i(\vec{r})$

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i c_i u_i(\vec{r}) = \sum_i (u_i, \Psi)\ u_i(\vec{r})$$
$$= \sum_i \left(\int u_i^*(\vec{r'})\, \Psi(\vec{r'})\, d^3r'\right) u_i(\vec{r})$$
$$= \int \left(\sum_i u_i^*(\vec{r'})\, u_i(\vec{r})\right) \Psi(\vec{r'})\, d^3r'$$

$$\Psi(\vec{r}) = \int F(\vec{r}, \vec{r'})\, \Psi(\vec{r'})\, d^3r'$$

Cette égalité est vraie si $F(\vec{r}, \vec{r'}) = 0$ partout sauf en $r = r'$

$F(\vec{r}, \vec{r'}) \longrightarrow$ fonction de Dirac $\delta(\vec{r} - \vec{r'})$

Donc $\sum_i u_i^*(\vec{r'})\, u(\vec{r}) = \delta(\vec{r} - \vec{r'})$

représente la relation de fermeture

Cette relation traduit le fait que la décomposition de $\Psi$ sur les $u_i$ est unique. Réciproquement, si un ensemble orthonormé $\{u_i(\vec{r})\}$ vérifie cette relation alors il constitue une base.

En résumé si $\begin{cases} (u_i, u_j) = \delta_{ij} & \text{orthonormée} \\ \sum_i u_i^*(\vec{r'})\, u_i(\vec{r}) = \delta(\vec{r} - \vec{r'}) & \text{(base) fermeture} \end{cases}$

alors les $\{u_i(\vec{r})\}$ forme une base.

* Cas des base continues

Nous allons introduire deux exemples de base continue

ces bases $\notin \mathcal{L}^2$

a - Fonction d'onde plane :

Nous avons vu qu'on peut écrire la fonction d'onde $\Psi(x)$ à $t=0$ sous la forme d'un paquet d'onde (Transformé de Fourier)

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\Psi}(p)\, e^{i\frac{px}{\hbar}}\, dp \quad --- (*)$$

et
$$\bar{\Psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x)\, e^{-i\frac{p}{\hbar}x}\, dx \quad --- (*)(*)$$

Définissons maintenant la fonction d'onde $v_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i\frac{px}{\hbar}}$

C'est une onde plane de vecteur d'onde $|\vec{k}| = k = \frac{p}{\hbar}$

$|v_p|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar} \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} |v_p|^2 dx$ diverge car $|v_p| = \text{cste}\ \forall x$

$\Rightarrow |v_{(p)}|^2 \in \mathcal{L}^2$

Soit $\{v_p(x)\}$ l'ensemble de toute les ondes planes (O.P) correspondant aux divers valeurs de $p$. $p$ varie continuellement de $-\infty$ à $+\infty$ il joue le rôle d'un indice continu.

On peut alors réécrire les équation $(*)$ et $(*)(*)$ sous la forme

$$\Psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\Psi}(p)\, v_p(x)\, dp \quad -- 3(*)$$

avec
$$\bar{\Psi}(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x)\, v_p^*(x)\, dx = (v_p, \Psi) \quad -- 4(*)$$

Comparons aux même relations obtenue pour une base discrète

$\Psi(x) = \sum_i c_i u_i(x) \qquad c_i = \int u_i^*(x) \Psi(x)\, dx = (u_i, \Psi)$

on voit que dans $3(*)$ $\sum_i$ est remplacé par $\int p$ (indice continu)

La base des $u_i(x)$ devient $v_{p(x)}$ des O.P

Les $c_i$ sont remplacés par $\overline{\Psi}(p)$

Les composantes de $\Psi(x)$ sur les $v_p(x)$ sont les $\overline{\Psi}(p)$

$\longrightarrow$ Les $c_i$ et les $\overline{\Psi}(p)$, nombres complexes représentes
Les composantes de la même fonction $\Psi(x)$ sur deux bases differentes $\{u_i(x)\}$ et $\{v_p(x)\}$

b- Les fonction delta :

Soit l'ensemble des fonctions de $\vec{r}$ $\{\xi_{\vec{r}_0}(\vec{r})$, $\vec{r}_0$ indice continu et défini par : $\xi_{\vec{r}_0}(\vec{r}) = \delta(\vec{r}-\vec{r}_0)$ $\quad \vec{r}_0(x_0, y_0, z_0)$

$\xi_{\vec{r}_0}(\vec{r})$ représente l'ensemble des fonctions $\delta$ centrées aux divers points $\vec{r}_0$ de l'espace . $\xi_{\vec{r}_0}(\vec{r}) \notin \mathcal{L}^2$, $\forall \Psi(\vec{r}) \in \mathcal{L}^2$

on a : $\Psi(\vec{r}) = \int \Psi(\vec{r}_0)\, \delta(\vec{r}-\vec{r}_0)\, d^3 r_0$

soit $\Psi(\vec{r}) = \int \Psi(\vec{r}_0)\, \xi_{r_0}(\vec{r})\, d^3 r_0$ -- ①

et $\Psi(\vec{r}_0) = \int \Psi(\vec{r})\, \delta(\vec{r}_0 - \vec{r})\, d^3 r$

$\Psi(\vec{r}_0) = \int \Psi(\vec{r})\, \xi^*_{r_0}(\vec{r})\, d^3 r = (\xi_{\vec{r}_0}(\vec{r}), \Psi)$ ... ②

ici $\Psi(\vec{r}_0)$ est équivalente à $c_i$

Ces deux nombre complexe représentent les composantes de la même fonction $\Psi(\vec{r})$ sur deux base different $\{\xi_{\vec{r}_0}(\vec{r})\}$ et $\{u_i(\vec{r})\}$.

Remarque importante :

$v_p(\vec{r})$ et $\xi_{\vec{r}_0}(\vec{r})$ ne sont pas de carré sommable donc ne peuvent pas représenter l'état d'une particule.