

APPENDICE A

Rappels mathématiques

I- Espace des fonctions d'onde

I-1- \mathcal{F} sous espace de \mathbb{L}^2

Soit $\psi(\mathbf{r},t)$ la fonction d'onde d'une particule.

$|\psi(\mathbf{r},t)|^2 d\mathbf{r}$ est la probabilité de trouver la particule dans l'élément de volume $d\mathbf{r} = dx dy dz$ autour du point \mathbf{r} .

La particule se trouvant quelque part dans l'espace, l'intégrale étendue à tout l'espace doit être égale à 1.

$$\int_{\text{espace}} \psi^*(\mathbf{r},t) \psi(\mathbf{r},t) d\mathbf{r} = 1$$

Il s'ensuit qu'une fonction d'onde est une fonction de carré sommable.

De plus, ψ obéit en tout point à l'équation de Schrödinger qui est une équation aux dérivées partielles faisant intervenir des dérivées secondes par rapport aux variables d'espace.

Pour ce faire, il est nécessaire que les dérivées premières de ψ par rapport aux variables x, y et z soient continues.

L'ensemble des fonctions d'onde forme un sous espace de \mathbb{L}^2 .

On note cet espace \mathcal{F} .

I-2- \mathcal{F} est un espace vectoriel.

\mathcal{F} est un espace vectoriel sur le corps \mathbb{C} des complexes.

si $\psi_1(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$ et $\psi_2(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$, λ_1 et $\lambda_2 \in \mathbb{C}$,

alors: $\lambda_1 \psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_2 \psi_2(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$

La combinaison linéaire de deux fonctions de carré sommable est une fonction de carré sommable.

I-3-Produit scalaire.

Définition

A tout couple $\varphi(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r})$ pris dans cet ordre, on associe le nombre complexe noté $\langle \varphi | \psi \rangle$:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int \varphi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Propriétés

$$\begin{aligned}\langle \varphi | \psi \rangle &= \langle \psi | \varphi \rangle^* \\ \langle \varphi | \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 \rangle &= \lambda_1 \langle \varphi | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \varphi | \psi_2 \rangle \\ \langle \lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2 | \psi \rangle &= \lambda_1^* \langle \varphi_1 | \psi \rangle + \lambda_2^* \langle \varphi_2 | \psi \rangle\end{aligned}$$

$\langle \psi | \psi \rangle$ est un nombre positif. Il est nul si $\psi(\mathbf{r})$ est uniformément nul.
 $\langle \psi | \psi \rangle$ est la norme de ψ .

II Opérateur linéaire

II-1 définition

Un opérateur $\hat{\mathbf{A}}$ est un être mathématique qui à toute fonction $\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$ fait correspondre une fonction $\phi(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$ définie par:

$$\phi(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{A}} \psi(\mathbf{r})$$

L'opérateur est linéaire si:

$$\hat{\mathbf{A}} (\lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2) = \lambda_1 \hat{\mathbf{A}} \psi_1 + \lambda_2 \hat{\mathbf{A}} \psi_2$$

II-2 Produit d'opérateurs

L'opérateur $\hat{\mathbf{D}} = \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}$ tel que $\hat{\mathbf{D}} \psi = \hat{\mathbf{A}} (\hat{\mathbf{B}}\psi)$ est appelé produit de $\hat{\mathbf{A}}$ et de $\hat{\mathbf{B}}$.

II-3 Commutation

De façon générale, l'opérateur $\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}$ n'est pas égal à l'opérateur $\hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}}$

l'opérateur $\hat{\mathbf{C}} = \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}} - \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}}$ est appelé commutateur de $\hat{\mathbf{A}}$ et de $\hat{\mathbf{B}}$.

On note $\hat{\mathbf{C}} = [\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}]$

Si $\hat{\mathbf{C}} = 0$ c'est à dire $\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}} = \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}}$, on dit que les opérateurs $\hat{\mathbf{A}}$ et $\hat{\mathbf{B}}$ commutent.

II-4-Valeurs propres et fonctions propres

Une fonction $\varphi_i(\mathbf{r})$ est fonction propre d'un opérateur $\hat{\mathbf{A}}$ si il existe a_i tel que:

$$\hat{\mathbf{A}} \varphi_i(\mathbf{r}) = a_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

a_i est la valeur propre de l'opérateur $\hat{\mathbf{A}}$ pour la fonction propre $\varphi_i(\mathbf{r})$.

II-5 Dégénérescence

Une valeur propre peut être associée à plusieurs fonctions propres linéairement indépendantes.

S'il en est ainsi, la valeur propre est dite dégénérée.

$$\hat{\mathbf{A}} \varphi_i^\alpha(\mathbf{r}) = a_i \varphi_i^\alpha(\mathbf{r})$$

$$\hat{\mathbf{A}} \varphi_i^\beta(\mathbf{r}) = a_i \varphi_i^\beta(\mathbf{r})$$

Le nombre g_i de fonctions propres linéairement indépendantes associées à la même valeur propre a_i est appelé le degré de dégénérescence de a_i .

Le sous espace $\mathcal{F}(i)$ de \mathcal{F} sous-tendu par l'ensemble des fonctions propres $\{\varphi_i^a(\mathbf{r})\}$ est appelé sous espace propre de $\hat{\mathbf{A}}$ pour la valeur propre a_i .

Toute fonction de $\mathcal{F}(i)$ est fonction propre de $\hat{\mathbf{A}}$ pour la valeur propre a_i .

III-Base orthonormée discrète de \mathcal{F}

III-1 Définition

Soit un ensemble $\{u_1(\mathbf{r}), u_2(\mathbf{r}), u_n(\mathbf{r}) \dots\}$ dénombrable de fonctions de \mathcal{F} .

L'ensemble est orthonormé si:

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$$

Il constitue une base, si toute fonction peut s'écrire de façon unique:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i u_i(\mathbf{r})$$

où:

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

III-2 Représentation d'une fonction de $\psi(\mathbf{r})$

Il est équivalent de connaître $\psi(\mathbf{r})$ ou de se donner l'ensemble de ses composantes c_i sur la base $\{u_i(\mathbf{r})\}$.

Aussi, la base $\{u_i(\mathbf{r})\}$ peut-on représenter $\psi(\mathbf{r})$ par la matrice colonne des c_i :

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \\ c_j \\ \vdots \end{pmatrix}$$

III-3 Produit scalaire

Le produit scalaire de $\varphi(\mathbf{r})$ et $\psi(\mathbf{r})$ se déduit directement des composantes b_i et c_i de ces fonctions:

Si:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_i b_i u_i(\mathbf{r}) \quad \text{et} \quad \psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i u_i(\mathbf{r})$$

Alors:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \sum_{i,j} b_i^* c_j \langle u_i | u_j \rangle = \sum_{i,j} b_i^* c_j \delta_{ij} = \sum_i b_i^* c_i$$

III-4 Produit scalaire et fonctionnelle linéaire

On appelle fonctionnelle linéaire χ une application linéaire qui, appliquée à un élément ψ de \mathcal{F} donne un élément de \mathbb{C} :

$$\chi(\psi) \text{ élément de } \mathbb{C}$$

L'ensemble des fonctionnelles linéaires constitue l'espace dual \mathcal{F}^* : $\chi \in \mathcal{F}^*$
l'application linéaire $T_\varphi = \text{"produit scalaire de } \varphi \text{ et de"}$ est une fonctionnelle linéaire

$$T_\varphi(\psi) = \int \varphi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

A chaque élément φ de \mathcal{F} correspond un élément T_φ de \mathcal{F}^* .

III-5-Représentation d'un élément de l'espace dual

Si les éléments ψ et φ de \mathcal{F} se représentent par les matrices colonnes:

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_i \\ c_j \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \varphi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_i \\ b_j \end{pmatrix}$$

Les éléments correspondant de l'espace dual se représentent par les matrices lignes:

$$\begin{aligned} T_\psi &= (c_1^* \ c_2^* \ c_i^* \ c_j^*) \\ T_\varphi &= (b_1^* \ b_2^* \ b_i^* \ b_j^*) \end{aligned}$$

Aussi : " produit scalaire de $\varphi(\mathbf{r})$ et de " $\psi(\mathbf{r})$ apparaît comme le produit de la matrice ligne de l'élément de \mathcal{F}^* par la matrice colonne représentant l'élément de \mathcal{F} .

$$\langle \varphi | \psi \rangle = (b_1^* \ b_2^* \ b_i^* \ b_j^*) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_i \\ c_j \end{pmatrix} = \sum_i b_i^* c_i$$

III-6-Représentation d'un opérateur

Un opérateur $\hat{\mathbf{A}}$ est représenté par une matrice carrée dont l'élément de matrice A_{ij} est égal au produit scalaire de $u_i(\mathbf{r})$ et de la fonction $\hat{\mathbf{A}} u_j(\mathbf{r})$

$$A_{ij} = \langle u_i | \hat{\mathbf{A}} u_j \rangle = \int u_i^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{A}} u_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$\hat{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{1j} \\ A_{21} & A_{22} & A_{2j} \\ A_{i1} & A_{i2} & A_{ij} \end{pmatrix}$$

La fonction $\hat{\mathbf{A}} \psi(\mathbf{r})$ est représentée par le produit de la matrice carrée représentant $\hat{\mathbf{A}}$ et de la matrice colonne représentant $\psi(\mathbf{r})$.

$$\hat{\mathbf{A}} \psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{1j} \\ A_{21} & A_{22} & A_{2j} \\ A_{i1} & A_{i2} & A_{ij} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_i \end{pmatrix}$$

Le produit scalaire $\langle \varphi | \hat{\mathbf{A}} \psi \rangle$ s'écrit:

$$\langle \varphi | \hat{\mathbf{A}} \psi \rangle = (b_1^* \ b_2^* \ b_i^*) \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{1j} \\ A_{21} & A_{22} & A_{2j} \\ A_{i1} & A_{i2} & A_{ij} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_i \end{pmatrix}$$

III-7 Recherche des valeurs propres d'un opérateur

Rechercher les valeurs propres d'un opérateur $\hat{\mathbf{A}}$ revient à diagonaliser la matrice associée.

IV-Opérateurs hermitiens

IV-1- Définition de l'opérateur adjoint

On dit que l'opérateur $\hat{\mathbf{A}}^+$ est adjoint de l'opérateur $\hat{\mathbf{A}}$ si $\forall \psi(\mathbf{r})$ et $\varphi(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$.

$$\langle \hat{\mathbf{A}}\varphi | \psi \rangle = \langle \varphi | \hat{\mathbf{A}}^+ \psi \rangle$$

IV-2- Représentation des opérateurs adjoints

De la définition des opérateurs adjoints et de la première propriété du produit scalaire, il vient:

$$\langle \varphi | \hat{\mathbf{A}}^+ \psi \rangle = \langle \hat{\mathbf{A}}\varphi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbf{A}}\varphi \rangle^*$$

Appliquons cette propriété aux éléments de matrice:

$$A_{ij}^+ = \langle u_i | \hat{\mathbf{A}}^+ u_j \rangle = \langle u_j | \hat{\mathbf{A}} u_i \rangle^* = A_{ji}^*$$

Soit:

$$\hat{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} \quad \hat{\mathbf{A}}^+ = \begin{pmatrix} A_{11}^+ & A_{12}^+ & A_{13}^+ \\ A_{21}^+ & A_{22}^+ & A_{23}^+ \\ A_{31}^+ & A_{32}^+ & A_{33}^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}^* & A_{21}^* & A_{31}^* \\ A_{12}^* & A_{22}^* & A_{32}^* \\ A_{13}^* & A_{23}^* & A_{33}^* \end{pmatrix}$$

IV-3 Opérateur hermitien

Un opérateur $\hat{\mathbf{A}}$ est hermitien s'il est auto-adjoint:

$$\hat{\mathbf{A}}^+ = \hat{\mathbf{A}}$$

IV-4 Propriété 1 des opérateurs hermitiens.

En appliquant les relations du paragraphe IV-2, il apparaît que dans toute base, un opérateur hermitien se présente sous la forme:

$$\hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{A}}^+ = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{12}^* & A_{22} & A_{23} \\ A_{13}^* & A_{23}^* & A_{33} \end{pmatrix}$$

Les éléments diagonaux d'un opérateur hermitien sont réels.

Un opérateur hermitien est diagonalisable.

Les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont réelles.

IV-4 Propriété 2 des opérateurs hermitiens.

Le produit scalaire de deux fonctions propres correspondant à deux valeurs propres distinctes d'un opérateur hermitien sont orthogonales est nul.

En effet si:

$$\hat{\mathbf{A}} \varphi_1 = a_1 \varphi_1 \quad \text{et} \quad \hat{\mathbf{A}} \varphi_2 = a_2 \varphi_2$$

Il vient:

$$\langle \hat{\mathbf{A}} \varphi_1 | \varphi_2 \rangle - \langle \varphi_1 | \hat{\mathbf{A}} \varphi_2 \rangle = 0 = (a_1 - a_2) \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$$

Puisque $a_1 \neq a_2$ alors:

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = 0$$

φ_1 et φ_2 sont orthogonales.

IV-4 Propriété 3 des opérateurs hermitiens.

Dans un espace de dimension finie, les fonctions propres d'un opérateur hermitien forment une base.

V Observables

V- 1 Définition d'une observable

Si \mathcal{F} est de dimension infinie, tous les opérateurs hermitiens ne possèdent pas la propriété IV-4.

Les opérateurs hermitiens de dimension finie ou infinie dont les fonctions propres forment une base sont appelés observables.

V-1- Théorème I d'opérateurs qui commutent

Si deux opérateurs $\hat{\mathbf{A}}$ et $\hat{\mathbf{B}}$ commutent, et si φ_i est une fonction propre de $\hat{\mathbf{A}}$ alors $\hat{\mathbf{B}}\varphi_i$ est fonction propre de $\hat{\mathbf{A}}$ pour la même valeur propre a_i .
en effet:

$$\hat{\mathbf{A}} (\hat{\mathbf{B}}\varphi_i) = \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}\varphi_i = \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}}\varphi_i = \hat{\mathbf{B}}a_i \varphi_i = a_i (\hat{\mathbf{B}}\varphi_i)$$

Cela signifie aussi que si $\hat{\mathbf{A}}$ et $\hat{\mathbf{B}}$ commutent, tout sous espace propre de $\hat{\mathbf{A}}$ est globalement invariant sous l'action de $\hat{\mathbf{B}}$.

V-3- Théorème II d'observables qui commutent

Si deux observables $\hat{\mathbf{A}}$ et $\hat{\mathbf{B}}$ commutent, et si $\varphi_1(\mathbf{r})$ et $\varphi_2(\mathbf{r})$ sont deux fonctions propres de $\hat{\mathbf{A}}$ pour deux valeurs propres a_1 et a_2 différentes, alors l'élément de matrice $\langle \varphi_1 | \hat{\mathbf{B}} \varphi_2 \rangle$ est nul.

Soit:

$$\hat{\mathbf{A}} \varphi_1 = a_1 \varphi_1 \quad \hat{\mathbf{A}} \varphi_2 = a_2 \varphi_2 \quad \text{et} \quad \hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{B}} = \hat{\mathbf{B}} \hat{\mathbf{A}}$$

Il vient:

$$0 = \langle \varphi_1 | (\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}} - \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}})\varphi_2 \rangle = \langle \varphi_1 | \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}} \varphi_2 \rangle - \langle \varphi_1 | \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}}\varphi_2 \rangle$$

$$= \langle \hat{\mathbf{A}}\varphi_1 | \hat{\mathbf{B}} \varphi_2 \rangle - \langle \varphi_1 | \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}}\varphi_2 \rangle = (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) \langle \varphi_1 | \hat{\mathbf{B}} \varphi_2 \rangle$$

Et puisque $a_1 \neq a_2$:

$$\langle \varphi_1 | \hat{\mathbf{B}} \varphi_2 \rangle = 0$$

La matrice $\hat{\mathbf{B}}$ n'a d'éléments de matrice non nuls que dans les sous espaces propres de $\hat{\mathbf{A}}$ et se présente sous forme de blocs diagonaux.

On a en particulier si $\hat{\mathbf{A}}$ est diagonalisée:

$\hat{\mathbf{A}}$ est diagonal. Ses valeurs propres sont dégénérées	$\hat{\mathbf{B}}$ se présente a priori sous forme de blocs diagonaux	$\hat{\mathbf{B}}$ peut être diagonalisée bloc par bloc sans remettre en cause la diagonalisation de $\hat{\mathbf{A}}$
$\left(\begin{array}{cc cc} a_1 & 0 & & \\ 0 & a_1 & & \\ \hline & & a_2 & 0 & 0 \\ 0 & & 0 & a_2 & 0 \\ & & 0 & 0 & a_2 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{c c} \text{■} & 0 \\ \hline 0 & \text{■} \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc ccc} b_1 & 0 & & & \\ 0 & b_2 & & & \\ \hline & & b_1 & 0 & 0 \\ 0 & & 0 & b_1 & 0 \\ & & 0 & 0 & b_2 \end{array} \right)$

V-4 Théorème III d'observables qui commutent

Si deux observables $\hat{\mathbf{A}}$ et $\hat{\mathbf{B}}$ commutent, il existe une base orthonormée constituée par des vecteurs propres communs à $\hat{\mathbf{A}}$ et à $\hat{\mathbf{B}}$.

Dit autrement:

Si deux observables $\hat{\mathbf{A}}$ et $\hat{\mathbf{B}}$ commutent, il existe une base orthonormée dans laquelle elles sont diagonalisées simultanément.

En effet, il est toujours possible d'effectuer des diagonalisations partielles de $\hat{\mathbf{B}}$ à l'intérieur de chacun des blocs diagonaux correspondant à des sous espaces propres de $\hat{\mathbf{A}}$. $\hat{\mathbf{A}}$ restera diagonal et $\hat{\mathbf{B}}$ le deviendra.

V-5 Ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC)

La diagonalisation simultanée de $\hat{\mathbf{A}}$ et de $\hat{\mathbf{B}}$ peut faire apparaître des sous espaces propres de dimension supérieure à 1 commun à ces deux opérateurs.

Il est alors possible d'introduire un opérateur $\hat{\mathbf{C}}$ qui commute avec $\hat{\mathbf{A}}$ et avec $\hat{\mathbf{B}}$. Vu les théorèmes ci-dessus, cet opérateur n'a d'éléments de matrice que dans le sous espace propre commun à $\hat{\mathbf{A}}$ et à $\hat{\mathbf{B}}$.

Il est alors possible de diagonaliser $\hat{\mathbf{C}}$ à l'intérieur de chaque bloc sans altérer la diagonalisation de $\hat{\mathbf{A}}$ et de $\hat{\mathbf{B}}$.

$\hat{\mathbf{A}}$ est diagonale les valeurs propres sont dégénérées	$\hat{\mathbf{B}}$ est diagonale les valeurs propres sont dégénérées	$\hat{\mathbf{C}}$ présente des éléments non nuls dans les sous espaces propres communs à $\hat{\mathbf{A}}$ et à $\hat{\mathbf{B}}$	$\hat{\mathbf{C}}$ peut être diagonalisée bloc par bloc sans remettre en cause la diagonalisation de $\hat{\mathbf{A}}$ et de $\hat{\mathbf{B}}$
$\left(\begin{array}{cc cc} a_1 & 0 & & \\ \hline 0 & a_1 & & 0 \\ \hline 0 & & a_2 & 0 \\ & & 0 & a_2 \\ \hline 0 & & 0 & 0 \\ & & 0 & a_2 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc cc} b_1 & 0 & & \\ \hline 0 & b_2 & & \\ \hline & & b_1 & 0 \\ & & 0 & b_1 \\ \hline & & 0 & 0 \\ & & 0 & 0 \\ & & 0 & b_2 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc cc} \blacksquare & 0 & & \\ \hline 0 & \blacksquare & & 0 \\ \hline 0 & & \blacksquare & 0 \\ & & 0 & \blacksquare \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc cc} c_1 & & & \\ \hline & c_2 & & \\ \hline & & c_1 & \\ & & & c_3 \\ \hline & & & c_2 \end{array} \right)$

Si, après cette opération, il n'existe plus de sous espace propre commun à $\hat{\mathbf{A}}$, $\hat{\mathbf{B}}$ et $\hat{\mathbf{C}}$ de dimension supérieure à 1, on dit que l'ensemble $\hat{\mathbf{A}}$, $\hat{\mathbf{B}}$, $\hat{\mathbf{C}}$ forme un ensemble complet d'observables qui commutent.

Si ce n'est pas le cas, on cherche un opérateur $\hat{\mathbf{D}}$ qui commute avec $\hat{\mathbf{A}}$, $\hat{\mathbf{B}}$ et $\hat{\mathbf{C}}$ etc...