- Mécanique quantique 1 -
Le formalisme de la mécanique quantique.

La mécanique classique de Newton, décrit le comportement des systèmes matériels à taille humaine, qu'on appelle l'échelle macroscopique. Dans le cas de vitesses proches de celle de la lumière, elle est remplacée par la relativité restreinte. En revanche, elle ne permet pas de décrire ce qui se passe à l'échelle microscopique, celle des atomes et de leurs constituants, les particules élémentaires. C'est l'objet de la mécanique quantique de décrire le comportement de l'infiniment petit de la matière...

1) Notion d'état d'un système :

Partant du principe que la réalité est constituée d'objets distribués dans l'espace et qui évoluent dans le temps, et que cette réalité est instantanée, un système doit pouvoir être décrit en terme d'états intrinsèques $E(t)$ dont dépend son interaction avec l'environnement.

En mécanique classique :

La nature d'un système se caractérise par un ensemble de grandeurs physiques G_1, G_2, ..., G_n qui permettent de décrire convenablement son évolution.
On considère qu'à chaque mesure $(m_1, m_2, \ldots, m_n)$ de ces grandeurs physiques correspond de manière univoque un unique état $E(t)$ du système.
L'évolution des états est équivalente à l'évolution des mesures de ces grandeurs physiques.

En mécanique relativiste :

La notion de simultanéité est relative à chaque référentiel, mais pour un référentiel choisi au départ, on peut encore définir cette succession temporelle des différents états du système.
La mécanique quantique ne remet donc pas en cause l'espace-temps de la relativité restreinte.
En revanche, elle est incompatible avec l'espace-temps de la relativité générale, et même si la gravité est de portée infinie, elle sera négligée ici.

En mécanique quantique :

Nous verrons qu'à chaque état $E(t)$ du système ne correspond pas toujours un ensemble de valeurs $(m_1, m_2, \ldots, m_n)$ bien définies pour les grandeurs physiques pertinentes G_1, G_2, ..., G_n.

Pour suivre l'évolution d'un système, il faut donc suivre l'évolution de la **fonction vectorielle** $\mathbf{E}(\mathbf{t})$ qui décrit son état.

Cette évolution du système correspond donc à une trajectoire dans l'**espace des états**, dont il nous faut maintenant étudier la structure.

2) Principe de superposition :

En mécanique classique, la relation fondamentale de la dynamique nous dit que :

$$\frac{\overrightarrow{dp}}{dt} = \sum_i \overrightarrow{F_{ext}} .$$

Ceci revient à dire que les actions se combinent par somme vectoriel, puisque l'opérateur différentiel est linéaire (idem avec les équations, qui sont très souvent linéaires).

En mécanique quantique, cela se traduit par le fait que si E_1 et E_2 sont deux états possibles du système, alors toute combinaison linéaire $\alpha E_1 + \beta E_2$ est également un état possible, et donc un autre vecteur de **l'espace des états**, qui possède alors nécessairement **une structure d'espace vectoriel**.

Le meilleur cadre pour cette structure algébrique est **le corps des nombres complexes**, car celui des réels n'est pas clos, et dans les corps supérieurs la multiplication perd ses propriétés... Cela se justifiera par ses conséquences.

3) Opérateur d'évolution :

C'est un opérateur $U(t, t')$ qui réalise l'évolution de l'état $E(t)$ à l'état $E(t')$ du système.

- Cet opérateur doit être **linéaire** d'après ce qui précède.
- Les lois physiques devant être invariantes dans le temps, cela implique que l'opérateur $U(t, t')$ est en fait une fonction de l'unique variable $\Delta t = t' - t$, qu'on écrira $\boldsymbol{U}(\Delta \boldsymbol{t})$.
- Cet opérateur doit être **continu**, dans le sens où deux états voisins doivent donner deux états voisins après évolution, le terme voisin devant être précisé plus loin.
- Cet opérateur sera aussi **unitaire** : $U^* U = U\ U^* = Id$ ce qui sera précisé plus tard aussi.

4) Notations :

- vecteur d'état du système ou « ket » $| \Phi >$, qui appartient à l'espace des états ;
- vecteur position $\vec{r}$, vecteur vitesse $\vec{v}$, qui appartiennent à un l'espace euclidien classique.

Si une grandeur physique G est pertinente pour le système, alors il doit exister des états pour chacune des valeurs que peut prendre cette grandeur G.

On peut noter $\{ g_i \}_{i \in I}$ l'ensemble de toutes ces valeurs possibles, où l'ensemble d'indexation I peut être fini, infini dénombrable ou même continu.

Si cette grandeur est la seule, on peut noter $| G = g_i >$, ou simplement $| g_i >$ s'il n'y a pas d'ambiguïté, l'état du système correspondant à la valeur bien définie g_i de la grandeur G.

Mais alors, à quelle valeur de G correspondrait l'état combiné $\sum_{i \in \mathrm{I}} \alpha_i \mid g_i >$?

Pour des raisons assez évidentes, cela ne peut pas être $\sum_{i \in \mathrm{I}} \alpha_i \, g_i$. Nous verrons que cet état ne possède pas de valeur véritablement bien définie pour la grandeur pertinente G, mais on pourra toujours faire interagir le système avec un instrument de mesure et observer ce qui se passe...

5) Mesure et observateur :

Lorsque le système S est dans l'état $\mid \Phi > = \mid g_i >$, l'appareil de mesure M entre en interaction avec lui, ce qui forme un nouveau système $S \cup M$ dont nous noterons l'état $\mid G = g_i > \oplus \mid M = g_i >$ pour le moment, où le produit tensoriel $\oplus$ de ces états sera précisé plus tard. Il en est de même entre l'observateur O et l'appareil de mesure M, si bien que l'état du système global devient : $\mid G = g_i > \oplus \mid M = g_i > \oplus \mid O = g_i >$.

On constate expérimentalement qu'un état combiné $\sum_i \alpha_i \mid G = g_i > \oplus \mid M = g_i > \oplus \mid O = g_i >$ donnera une seule des mesures g_i, et ceci de manière aléatoire. Si bien qu'il devient impossible de déterminer précisément l'état dans lequel se trouvait le système avant la mesure.

On parle de **l'indéterminisme** dans le cas quantique, contrairement au cas classique.
Ce qui a particulièrement heurté la vision qu'Einstein se faisait de la réalité physique.

6) Règle de Born :

La probabilité qu'une mesure de la grandeur dynamique G donne le résultat g_i lorsque le système est dans l'état combiné $\mid \Phi > = \sum_i \alpha_i \mid g_i >$ est proportionnelle à $\mid \alpha_i \mid^2$, ce qui donne donc : $\mathrm{P}_\Phi\left(G = g_i\right) = \dfrac{\mid \alpha_i \mid^2}{\sum_i \mid \alpha_i \mid^2} = \dfrac{\mid \alpha_i \mid^2}{\left\| \mid \Phi > \right\|^2}$ dans les cas simples.

Ainsi, l'état simple $\alpha_1 \mid g_1 >$ est finalement le même que l'état $\mid g_1 >$ puisqu'il donnera irrémédiablement $P\left(G = g_1\right) = 1$. Il en découle qu'un état est en réalité une droite vectorielle de l'espace des états. On peut donc **normaliser les vecteurs d'état du système**.

On voit également qu'une infinité d'états différents peuvent donner la même mesure pour la grandeur G. On retrouve cette notion d'indétermination de la mesure comme au-dessus.
Le théorème de non-clonage assure d'ailleurs qu'il est impossible de reproduire à l'identique un état quantique inconnu et arbitraire.

7) Produit scalaire hermitien :

C'est une forme sesquilinéaire $f(u,v)$ sur l'espace des états, hermitienne et définie positive :

- f est linéaire à droite : $f(u, \alpha v + \beta w) = \alpha f(u,v) + \beta f(u,w)$
- f est semi-linéaire à gauche : $f(\alpha u + \beta v, w) = \alpha^* f(u,w) + \beta^* f(v,w)$
- f est hermitienne : $f(v,u) = f(u,v)^*$ complexe conjugué
- f est définie : si $f(u,u) = 0$ alors $u = 0$
- f est positive : $f(u,u) \in \mathbb{R}^+$
- u et v sont **orthogonaux** si et seulement si $f(u,v) = 0$
- u est orthogonal à l'ensemble A si u est orthogonal à tout vecteur de A
- tout espace hermitien **séparable** possède une base orthonormale $(e_i)_{i \in I_n}$ vérifiant $f(e_i, e_j) = \delta_{ij}$, le symbole de Kronecker
- on peut alors définir une norme par : $\| u \|^2 = f(u,u)$

8) Expression du produit scalaire dans une base orthonormale $(e_i)_{i \in I}$:

On considère deux vecteurs $u = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \cdots \\ u_n \end{pmatrix}$ et $v = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \cdots \\ v_n \end{pmatrix}$ dans une la base $(e_i)_{i \in I}$.

Alors $f(u,v) = \sum_{i,j} \overline{u_i}\, v_j\, \delta_{ij} = \sum_i u_i^* v_i$ et on notera $f(|u>, |v>) = <u|v>$ pour les vecteurs d'états du système.

Ainsi, $<u| = (u_1^*, u_2^*, \dots, u_n^*)$ est appelé un « bra », et correspond à une forme linéaire qui à chaque vecteur $|v>$ associe un nombre complexe qui est le produit hermitien de $<u|$ par $|v>$ égal à $<u|v>$.

On aura alors $<u|v> = \sum_i u_i^* v_i$ et $<v|u> = <u|v>^*$ pour la symétrie hermitienne.

Rappel mathématique :

Un espace vectoriel normé possède un produit scalaire si et seulement si sa norme vérifie l'égalité du parallélogramme, à savoir : $\|u+v\|^2 + \|u-v\|^2 = 2\left(\|u\|^2 + \|v\|^2\right)$.

Dans le cas réel, le produit scalaire est défini par : $<u|v>_1 = \frac{1}{4}\left(\|u+v\|^2 - \|u-v\|^2\right)$.

Dans le cas complexe, le produit hermitien sesquilinéaire à gauche est défini par : $<u|v> = <u|v>_1 - i<u|iv>_1$.

9) Opérateur linéaire :

On considère un opérateur linéaire A défini sur l'espace des états H de base $(e_i)_{i \in I}$.

On notera $A \mid v>$ l'action de A sur l'état $\mid v>$, qui est un « ket » entièrement caractérisé par l'action de A sur les vecteurs de base $\mid e_i>$ de la manière suivante :

$A \mid e_j> = \sum_i a_{ij} \mid e_i>$ où les a_{ij} sont les coefficients de la matrice représentant A dans une base orthonormale. Ses colonnes sont les images des vecteurs de cette base.

Ainsi, pour tout vecteur $\mid v>$ on aura $A \mid v> = \left(a_{i\,j}\right) \cdot \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \cdots \\ v_n \end{pmatrix}$, produit matriciel classique.

On peut alors facilement caractériser les coefficients a_{ij} de la matrice de A de la manière suivante : $a_{ij} = <e_i \mid A \mid e_j>$.

Ainsi, le produit matriciel étant associatif, on pourra définir sans difficulté une expression du type $<u \mid A \mid v>$ en combinant le « bra » $<u \mid$ avec le « ket » $\mid A \mid v>$, ou le « bra » $<u \mid A \mid$ avec le « ket » $\mid v>$ en utilisant un opérateur linéaire, pour former des « bracket » ou crochets en anglais. Cette notation est due à Dirac.

10) Opérateur adjoint :

Si a est un vecteur de l'espace des états, alors l'application $v \mapsto f(a, v)$ est une forme linéaire sur l'espace des états. Le théorème de représentation de Riesz nous assure qu'une forme linéaire continue sur un espace de Hilbert (muni d'un produit scalaire et complet) est obligatoirement un produit scalaire de la forme $v \mapsto <b \mid v>$, où le vecteur b est unique.

Si A est un opérateur linéaire, ce résultat entraîne l'existence d'un unique opérateur linéaire noté A^* et appelé **adjoint de A** vérifiant :

$<A \mid u \mid v> = <u \mid A^* \mid v>$ en prenant $a = <A \mid u$ et $b = <u \mid A^*$

Finalement, dans un **espace de Hilbert**, changer un vecteur du produit scalaire par l'action d'un opérateur linéaire est équivalent à changer l'autre vecteur du produit scalaire par l'adjoint de l'opérateur initial. Cette opération s'apparente à la conjugaison des complexes.
Nous savons d'ailleurs que la matrice de l'opérateur A^* est la transposée conjuguée de la matrice de l'opérateur A, ce qui s'écrit sous forme matricielle : $A^* = {}^t\overline{A}$.

Rappelons les propriétés suivantes :

i) $A^{**} = A$

ii) $< u \mid A \mid v >^* = < v \mid A^* \mid u >$, donc le « ket » $A \mid v >$ est associé au « bra » $< v \mid A^*$

iii) $\left(\lambda A + \mu B \right)^* = \lambda^* A^* + \mu^* B^*$

iv) $\left(AB \right)^* = B^* A^*$

v) Si λ est une valeur propre de A , alors λ^* est une valeur propre de A^* .

11) Opérateur auto-adjoint :

Un opérateur est dit **auto-adjoint**, ou symétrique, si $A^* = A$ (s'apparente aux réels).

On a alors $a_{ii} \in \mathbb{R}$ et $a_{ji} = a_{ij}^*$ et aussi $< u \mid A \mid v > = < v \mid A \mid u >^*$.

Tout opérateur symétrique est diagonalisable dans une base orthonormale de vecteurs propres, donc dans laquelle $A = Diag\left(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n \right)$ est une matrice réelle.

Les sous-espaces propres sont deux à deux orthogonaux, et forment une somme directe de l'espace.

12) Construction de l'espace des états :

Considérons les états $\mid G = g_i >$ ayants une valeur bien définie de la grandeur G .

Alors tous les états combinés $\mid \Phi > = \sum_i \alpha_i \mid G = g_i >$ n'ont pas de valeur bien définie de G , car ils donneront aléatoirement l'un des g_i comme mesure, et par suite, il est impossible de distinguer un tel état d'un état bien défini $\mid G = g_i >$, pour lequel α_i n'est pas nul.

Par exemple, l'état parfaitement bien défini $\mid G = g_1 >$ ne peut être une combinaison d'autres états, car alors il pourrait donner d'autres valeurs que g_1 .

Cela revient à dire que les vecteurs d'états $\mid G = g_i >$ doivent être orthogonaux pour le produit scalaire de l'espace des états.

Dans le cas où une unique grandeur physique G permet de caractériser les états du système, la construction de l'espace des états se réalise ainsi :

i) **L'espace des états** est défini par $H = Vect\{\, |\, g_i > \}_{i \in I}$
et **le produit scalaire hermitien** par $< g_i\,, g_j > = \delta_{ij}$.

En effet, comme les états $|\, g_i >$ et $\lambda\, |\, g_i >$ sont identiques, on peut toujours normaliser les vecteurs de base $|\, g_i >$ sans problème.

ii) Ainsi, pour deux vecteurs d'états $|\, \Phi > = \sum_{i \in I} \alpha_i\, |\, g_i >$ et $|\, \Psi > = \sum_{i \in I} \beta_i\, |\, g_i >$ on aura :

$$< \Phi\, |\, \Psi > = \sum_i \alpha_i^{\,*}\, \beta_i\,.$$

iii) Les coordonnées du vecteur $|\, \Phi > = \sum_{i \in I} \alpha_i\, |\, g_i >$ vérifient $< g_k\, |\, \Phi > = \alpha_k$ et donc :

$$|\, \Phi > = \sum_i < g_i\, |\, \Phi >\, |\, g_i >\,.$$

Puisque $< g_i\, |\, \Phi > \in \mathbb{C}$ on peut également écrire $|\, \Phi > = \sum_{i \in I} |\, g_i > < g_i\, |\, \Phi >$ et donc l'opérateur $\sum_{i \in I} |\, g_i > < g_i\, | = Id$ est l'identité (**relation de fermeture**).

En effet, $|\, u > < v\, |$ désigne l'opérateur $n \times n$ qui au vecteur $|\, w >$ associe le vecteur $|\, u > < v\, |\, w >$. Son image est la droite vectorielle engendrée par $|\, u >$ et son noyau est l'orthogonal de $|\, v >$. Ainsi, l'opérateur $|\, g_i > < g_i\, |$ est la projection orthogonale sur le vecteur $|\, g_i >$, d'où la matrice l'unité.

iv) Comme $\sum_i |\, g_i > < g_i\, | = Id$ et $|\, \Phi > = \sum_i < g_i\, |\, \Phi >\, |\, g_i >$,
où $< g_i\, |\, \Phi >$ représente la composante de $|\, \Phi >$ suivant $|\, g_i >$, alors on a :

$$\|\, \Phi\, \|^2 = < \Phi\, |\, \Phi > = \sum_i < \Phi\, |\, g_i > < g_i\, |\, \Phi > = \sum_i < g_i\, |\, \Phi >^*\, < g_i\, |\, \Phi >$$

Ce qui donne finalement : $\|\, \Phi\, \|^2 = \sum_{i \in I} \left| < g_i\, |\, \Phi > \right|^2$

v) L'opérateur correspondant à une grandeur physique G est alors défini de manière purement mathématique par son action sur les vecteurs de base $|\, g_i >$ de la manière suivante : $G\, |\, g_i > = g_i\, |\, g_i >$ et $\|\, |\, g_i >\, \| = 1$.

Cet opérateur admet donc les $| g_i >$ pour vecteurs propres, de valeurs propres g_i, et donc $G = Diag\left(g_1, g_2, \ldots, g_n, \ldots\right)$ dans la base orthonormale des $| g_i >$.

vi) Moyenne des résultats d'une mesure de la grandeur G lorsque le système est dans l'état $| \Phi >$:

Si $| \Phi > = \sum_{i \in \mathrm{I}} \alpha_i \, | g_i >$, alors $< \hat{G} > = \sum_{i \in \mathrm{I}} g_i \, \mathrm{P}\left(g_i\right) = \dfrac{\sum_{i \in \mathrm{I}} |\alpha_i|^2 g_i}{\sum_{i \in \mathrm{I}} |\alpha_i|^2}$.

Et $G \, | \Phi > = \sum_{i \in \mathrm{I}} \alpha_i \, g_i \, | g_i >$ puis $< \Phi \, | \, G \, | \, \Phi > = \sum_{i \in \mathrm{I}} |\alpha_i|^2 g_i$ par linéarité.

Et comme $< \Phi \, | \, \Phi > = \sum_{i \in \mathrm{I}} |\alpha_i|^2$, on obtient le résultat suivant :

$$< \hat{G} > = \frac{< \Phi \, | \, G \, | \, \Phi >}{< \Phi \, | \, \Phi >}.$$

vii) Supposons qu'une valeur propre g_k soit de multiplicité $m \geqslant 2$ et que le sous-espace propre associé soit $\mathrm{E}_{g_k} = Vect\{ g_1, g_2, \ldots, g_m \}$ et considérons Π_{g_k} l'opérateur projection orthogonale sur le sous-espace E_{g_k}.

Alors $\mathrm{P}_{\Phi}\left(G = g_k\right) = \dfrac{\left\| \Pi_{g_k} \, | \Phi > \right\|^2}{\left\| \Phi \right\|^2} = \dfrac{\sum_{i=1}^{m} |< g_i \, | \, \Phi >|^2}{\left\| \Phi \right\|^2} = < \widehat{\Pi_{g_k}} >$ où $\Pi_{g_k} = \sum_{i=1}^{m} | g_i >< g_i |$.

Donc si plusieurs vecteurs d'état possèdent la même valeur propre bien définie g_k, l'opérateur Π_{g_k} projettera sur tout le sous-espace propre associé E_{g_k}.

viii) Si plusieurs états distincts donnent la même valeur bien définie de la grandeur G, c'est qu'ils se différencient par rapport à une autre grandeur physique F.
On notera alors $| g_i \, f_j >$ un tel état, où l'espace d'indexation des f_j est à priori différent de celui des g_i, et peut même en dépendre. De même, on pourra écrire $| f_i \, g_j \, h_k >$ s'il faut une autre grandeur physique pour discriminer les différents états du système.

13) Notion d'observable :

On appelle ainsi toute grandeur physique F prenant une valeur bien définie sur un ensemble d'états formant une famille génératrice de l'espace des états H ; on pourra donc en extraire une base orthonormale. Finalement, c'est une grandeur mesurable...

Ainsi, tous les états accessibles posséderont une valeur bien définie de la grandeur F .

On lui associe ensuite l'opérateur F défini par $F \mid f_i > = f_i \mid f_i >$ où $\{ f_i \}_{i \in I}$ est une base orthonormale de vecteurs propres pour F , et dans laquelle $F = Diag\left(f_1 , f_2 , \dots , f_n , \dots \right)$.

Cet opérateur est donc nécessairement **symétrique**, d'où $F^* = F$.

Réciproquement, un opérateur symétrique étant diagonalisable dans une base orthonormale, et à valeurs propres réels, on pourra toujours lui associer une grandeur physique à partir de ses valeurs propres. Qu'on soit capable de la mesurer ou non.

Ainsi, pour étudier le système, il nous faudra faire émerger un ensemble de grandeurs physiques discriminantes et **compatibles**, c'est-à-dire pour lesquelles il existe une famille génératrice d'états qui ont des valeurs bien définies, à la fois pour toutes les grandeurs en question.

On peut d'ailleurs démontrer que deux opérateurs symétriques sont simultanément diagonalisables dans une même base (**codiagonalisables**), si et seulement s'ils commutent.

Si une seule grandeur physique G est discriminante pour le système, l'espace des états est alors **somme directe orthogonale** des sous-espaces propres de G :

$H = E_{g_1} \oplus E_{g_2} \oplus ... \oplus E_{g_k}$ où k est le nombre de valeurs propres distinctes et la dimension d'un sous-espace E_{g_i} est égale à la multiplicité de la valeur propre g_i .

Par exemple, supposons $H = E_{g_1} \oplus E_{g_2}$, avec $E_{g_1} = Vect\left(\mid g_1 > \right)$ et $E_{g_2} = Vect\left(\mid g_2 > , \mid g_3 > \right)$.

Quand on réalise une mesure de la grandeur G sur un état combiné du système, qu'on peut écrire $\mid \Phi > = \alpha_1 \mid g_1 > + \alpha_2 \mid g_2 > + \alpha_3 \mid g_3 >$, deux éventualités aléatoires peuvent se produire :

- on obtient la valeur g_1 avec la probabilité $\mid \alpha_1 \mid^2$, et l'état du système après l'observation est $\mid \Phi > = \mid g_1 >$;
- on obtient la valeur g_2 avec la probabilité $\mid \alpha_2 \mid^2 + \mid \alpha_3 \mid^2$, et l'état du système après l'observation est $\mid \Phi > = \alpha_2 \mid g_2 > + \alpha_3 \mid g_3 >$.

On peut vérifier que la probabilité d'obtenir la valeur g_2 correspond à la moyenne de l'opérateur projection orthogonale sur le sous-espace E_{g_2} :

Cet opérateur est défini par : $\Pi_{g_2} = \sum_{i=2}^{3} | g_i >< g_i |$.

Alors $< \widehat{\Pi_{g_2}} > = < \Phi | \Pi_{g_2} | \Phi > = \sum_{i=2}^{3} < \Phi | g_i >< g_i | \Phi >$

et $< \widehat{\Pi_{g_2}} > = \sum_{i=2}^{3} < g_i | \Phi >^* < g_i | \Phi > = \sum_{i=2}^{3} \left| < g_i | \Phi > \right|^2$

soit $< \widehat{\Pi_{g_2}} > = \sum_{i=2}^{3} |\alpha_i|^2 = | \alpha_2 |^2 + | \alpha_3 |^2$.

L'état $| \Phi > = \alpha_2 | g_2 > + \alpha_3 | g_3 >$ peut alors être discriminé à l'aide d'une autre grandeur physique compatible, correspondant à un nouvel opérateur hermitien F qui commute avec G , et donc est codiagonalisable.