

## I) Espace des états $\mathcal{E}$ et espace dual $\mathcal{E}^*$

kets, bras, produit scalaire

## II) Les Opérateurs

Opérateurs, commutateurs, projecteur, opérateurs adjoints, opérateurs hermitiques

## III) Conjugaison hermitique dans les notations de Dirac : récapitulatif

## IV) Représentation

Formalisme matriciel, représentation «  $\mathbf{r}$  » et le retour au concept de fonction d'onde

## V) Equations aux valeurs propres et Observables

## Idée

On a vu que l'état quantique d'un système est spécifié par la donnée de sa fonction d'onde

$$\{\psi(\mathbf{r})\}_{\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3} \text{ en tout point } \mathbf{r}$$

La fonction d'onde n'est en fait qu'une représentation d'un objet plus général, **le vecteur**  $|\psi\rangle$   
**ou « ket » (vocabulaire de Dirac)** qui définit complètement l'état du système

## Analogie

En géométrie    Vecteur  $\mathbf{V}$      $\longleftrightarrow$     Coordonnées de  $\mathbf{V}$  dans base  $(e_x, e_y, e_z)$ :  $(V_x, V_y, V_z)$

La donnée de  $(V_x, V_y, V_z)$  constitue une représentation de  $\mathbf{V}$ . Si on change de base, les coordonnées changent et on doit donner  $(W_x, W_y, W_z)$  qui est une autre représentation du même vecteur  $\mathbf{V}$

En mécanique quantique, nous allons voir que la donnée des valeurs de la fonction d'onde  $\{\psi(\mathbf{r})\}_{\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3}$  en tout point  $\mathbf{r}$  correspond à la donnée des coordonnées du ket  $|\psi\rangle$  dans une base particulière (que l'on précisera ultérieurement)

$$|\psi\rangle \quad \left( \begin{array}{c} \vdots \\ \psi(\mathbf{r}) \\ \vdots \end{array} \right)$$

## I) Espace des états $\mathcal{E}$ et espace dual $\mathcal{E}^*$ :

1) On note  $\mathcal{E}$  l'espace des états  $|\psi\rangle$  du système. C'est un espace vectoriel

Toute combinaison linéaire de vecteurs de  $\mathcal{E}$  appartient à  $\mathcal{E}$

$$\forall (|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle) \in \mathcal{E}^2, \forall (\lambda_1, \lambda_2) \in \mathbb{C}^2, \lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle \in \mathcal{E}$$

Exemple de systèmes à 2 états ou à n états

## 2) Produit scalaire sur $\mathcal{E}$

soit  $|\varphi\rangle$  et  $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$  On définit le produit scalaire  $(|\varphi\rangle, |\psi\rangle)$  à partir des fonctions d'ondes  $\varphi(\mathbf{r})$  et  $\psi(\mathbf{r})$  associées

$$(|\varphi\rangle, |\psi\rangle) = \int_{\mathbb{R}^3} \varphi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3r$$

Le produit scalaire est défini à partir de la somme du produit des coordonnées (ou de leur conjugué  $*$ ) des deux vecteurs  $|\varphi\rangle$  et  $|\psi\rangle$

Analogie avec le produit scalaire en géométrie sur  $\mathbb{R}^3$  :

Soit  $\mathbf{u}$  ( $u_x, u_y, u_z$ ) et  $\mathbf{v}$  ( $v_x, v_y, v_z$ ), on a :  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = u_x \cdot v_x + u_y \cdot v_y + u_z \cdot v_z$

Le produit scalaire est défini à partir de la somme du produit des coordonnées des deux vecteurs

Dans la suite, on notera le produit scalaire

$$(|\varphi\rangle, |\psi\rangle) = \langle \varphi | \psi \rangle$$

Notation « bra-ket » de Dirac

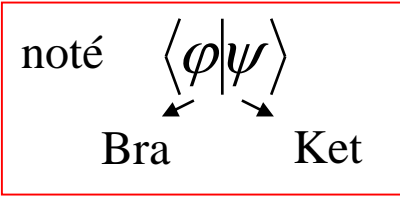
$\langle \varphi |$  est appelé un « **bra** »



Paul Dirac (1902-1984)  
Prix Nobel 1933

3) Définition de l'espace dual  $\mathcal{E}^*$  de l'espace des états  $\mathcal{E}$  :

L'ensemble des bras  $\langle \varphi |$  forment **l'espace dual** de  $\mathcal{E}$  noté  $\mathcal{E}^*$

Produit scalaire de  $|\psi\rangle$  par  $\langle\varphi|$  noté  $\langle\varphi|\psi\rangle$   


a) Propriétés :  $\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle^*$

Linéarité de  $\langle\varphi|\psi\rangle$  par rapport à  $|\psi\rangle$   $\forall |\psi\rangle = \lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle$ ,  $\langle\varphi|\psi\rangle = \lambda_1\langle\varphi|\psi_1\rangle + \lambda_2\langle\varphi|\psi_2\rangle$

linéarité de  $\langle\varphi|\psi\rangle$  par rapport à  $\langle\varphi|$   $\forall \langle\varphi| = \lambda_1\langle\varphi_1| + \lambda_2\langle\varphi_2|$ ,  $\langle\varphi|\psi\rangle = \lambda_1\langle\varphi_1|\psi\rangle + \lambda_2\langle\varphi_2|\psi\rangle$

$\langle\psi|\psi\rangle$  est réel, positif

Norme :  $\|\psi\| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}$

b) **Conjugaison hermitique**: à tout ket  $|\varphi\rangle$  on peut associer un bra  $\langle\varphi|$

Le fait d'associer un bra à un ket est **une opération de conjugaison hermitique noté +**

$$\begin{aligned} \text{Règles: } \quad |\varphi\rangle &\longrightarrow (\varphi)^+ = \langle\varphi| \\ \lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle &\xrightarrow{\text{conjugué}} (\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle)^+ = \lambda_1^*\langle\psi_1| + \lambda_2^*\langle\psi_2| \end{aligned}$$

L'opération de conjugaison est dite anti-linaire

Cette opération de conjugaison hermitique est très utile dans les calculs de produits scalaires (Voir exemple)

De même, à tout bra  $\langle\varphi|$  on peut associer un ket  $|\varphi\rangle$

$$\text{Règle: } \quad \langle\varphi| \longrightarrow (\langle\varphi|)^+ = |\varphi\rangle$$

L'opération de conjugaison est anti-linaire

## II) Les Opérateurs

1) Opérateurs définis sur  $\mathcal{E}$

$$\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E}$$

$$|\psi\rangle \rightarrow \hat{A}|\psi\rangle$$

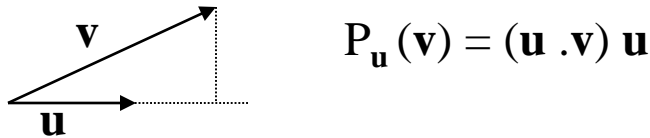
linéarité 
$$\hat{A}(\lambda_1|\psi\rangle_1 + \lambda_2|\psi\rangle_2) = \lambda_1\hat{A}|\psi\rangle_1 + \lambda_2\hat{A}|\psi\rangle_2$$



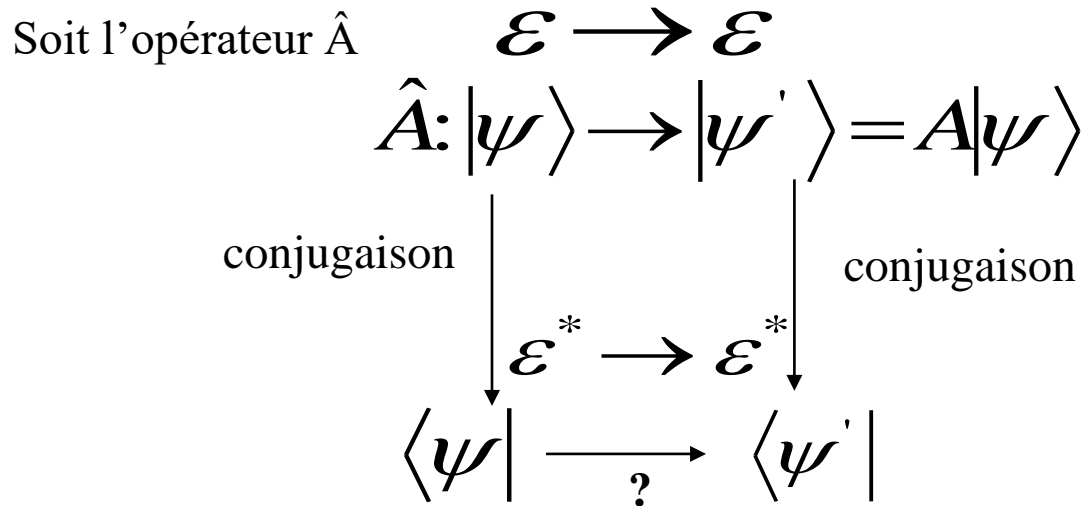


Soit  $|\varphi\rangle$  un ket quelconque  $\hat{P}_\psi |\varphi\rangle = |\psi\rangle \langle \psi | \varphi \rangle = \underbrace{(\langle \psi | \varphi \rangle)}_{\text{Produit scalaire}} |\psi\rangle$

Analogie avec la géométrie dans  $\mathbb{R}^3$



## 2) Opérateur adjoint ou opérateur conjugué hermitique défini sur $\mathcal{E}^*$



a) On note  $\hat{A}^+$  l'opérateur qui permet de faire passer de  $\langle \psi |$  à  $\langle \psi' |$

Notation :  $\langle \psi | \hat{A}^+ = \langle \psi' |$

$\hat{A}^+$  agit sur les bras dans  $\mathcal{E}^*$ .  $\hat{A}^+$  est appelé **l'opérateur adjoint** de  $\hat{A}$

Soit l'opérateur  $\hat{A}$ . L'opérateur conjugué  $\hat{A}^+$  est l'opérateur qui appliqué à un bras  $\langle \psi |$  lui associe le bras  $\langle \psi' |$  conjugué du ket  $|\psi'\rangle$  image par  $\hat{A}$  du ket conjugué  $|\psi\rangle$  du bra  $\langle \psi |$

$$\begin{array}{ccc}
 \mathcal{E}^* & \longrightarrow & \mathcal{E}^* \\
 \langle \psi | & \xrightarrow{\hat{A}^+} & \langle \psi' | \\
 \downarrow \text{conjugaison} & & \uparrow \text{conjugaison} \\
 \mathcal{E} & \longrightarrow & \mathcal{E} \\
 |\psi\rangle & \xrightarrow{\hat{A}} & |\psi'\rangle = A|\psi\rangle
 \end{array}$$

$$(\hat{A}|\psi\rangle)^+ = \langle \psi | \hat{A}^+$$

b)  $\hat{A}^+$  est linéaire  $(\lambda_1 \langle \psi_1 | + \lambda_2 \langle \psi_2 |) \hat{A}^+ = ?$

$$\begin{array}{ccc} (\lambda_1 \langle \psi_1 | + \lambda_2 \langle \psi_2 |) & \lambda_1 \langle \psi_1 | \hat{A}^+ + \lambda_2 \langle \psi_2 | \hat{A}^+ \\ \downarrow \text{conjugaison} & \uparrow \text{conjugaison} \end{array}$$

$$(\lambda_1^* |\psi_1 \rangle + \lambda_2^* |\psi_2 \rangle) \xrightarrow{\hat{A}} (\lambda_1^* \hat{A} |\psi_1 \rangle + \lambda_2^* \hat{A} |\psi_2 \rangle)$$

donc  $(\lambda_1 \langle \psi_1 | + \lambda_2 \langle \psi_2 |) \hat{A}^+ = \lambda_1 \langle \psi_1 | \hat{A}^+ + \lambda_2 \langle \psi_2 | \hat{A}^+ \rightarrow \hat{A}^+$  est linéaire

c) Relation importante

Soit  $|\psi' \rangle = \hat{A} |\psi \rangle$

Quelque soit  $\langle \phi |$ ,  $\langle \phi | \psi' \rangle^* = \langle \psi' | \phi \rangle$  (propriété du produit scalaire)

De plus  $\langle \psi' | = \langle \psi | \hat{A}^+$

$$\longrightarrow \langle \phi | \hat{A} |\psi \rangle^* = \langle \psi | \hat{A}^+ | \phi \rangle$$

Cette relation est utile car elle permet de calculer tous les éléments de matrice de  $\hat{A}^+$  si on connaît les éléments de matrice de  $\hat{A}$

d) Propriétés de  $A^+$

$$(\hat{A}^+)^+ = \hat{A}$$

tout ceci est démontrable grâce à la relation c)

$$(\lambda \hat{A})^+ = \lambda^* \hat{A}^+$$

$$(\hat{A} + \hat{B})^+ = \hat{A}^+ + \hat{B}^+$$

$$(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+ \hat{A}^+ \quad (\text{l'ordre change})$$

4) Définition **d'un opérateur hermitique**

Opérateur tel que  $\hat{A}^+ = \hat{A}$

Ces opérateurs jouent un rôle fondamental en MQ

### III) Conjugaison hermitique dans les notations de Dirac : récapitulatif

Pour obtenir **l'adjoint ou le conjugué hermitique** d'une expression quelconque contenant des constantes, des kets, des bras et des opérateurs, il faut remplacer :

- les constantes par les valeurs complexes conjuguées
- les kets par les bras associés
- les bras par les kets associés
- les opérateurs par leurs opérateurs adjoints

Il faut de plus inverser l'ordre des termes (seule la place des constantes n'a pas d'importance)

### IV) Représentation

- 1) Le choix d'une représentation constitue le choix d'une base orthonormée (discrète ou continue) sur laquelle on projette les kets  $|\psi\rangle$

La représentation est donnée par l'ensemble des coordonnées du ket dans la base choisie

## 2) Bases orthonormées (discrètes ou continues)

a)

Base discrète  $\left\{ |u_i\rangle \right\}_{i \in N} \quad \langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \quad |\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle \quad c_i \in \mathbb{C} \text{ avec } c_i = \langle u_i | \psi \rangle$

Base continue  $\left\{ |u_\alpha\rangle \right\}_{\alpha \in R} \quad \langle u_\alpha | u_{\alpha'} \rangle = \delta(\alpha - \alpha') \quad |\psi\rangle = \int_{\alpha \in R} c_\alpha |u_\alpha\rangle d\alpha \quad \text{avec } c_\alpha = \langle u_\alpha | \psi \rangle$

b) **Toute base orthonormée obéit à une relation dite de » fermeture »**

Base discrète  $\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = \hat{Id} \quad \hat{Id} \text{ est l'opérateur identité}$

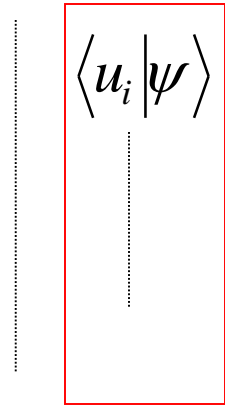
Base continue  $\int_{\alpha \in R} |u_\alpha\rangle \langle u_\alpha| d\alpha = \hat{Id}$

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle = \sum_i \langle u_i | \psi \rangle |u_i\rangle = \sum_i |u_i\rangle \langle u_i | \psi \rangle = \left( \sum_i |u_i\rangle \langle u_i| \right) |\psi\rangle$$

$$\longrightarrow \sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = \hat{Id}$$

3) Représentation de  $|\psi\rangle$  et de  $\langle\psi|$  dans la base  $\{|u_i\rangle\}_{i \in N}$

Représentation du ket  $|\psi\rangle \longrightarrow$



donnée des composantes en colonne

Représentation du bra  $\langle\varphi|$

$$\langle\varphi| = (|\varphi\rangle)^+ = \left( \sum_j \langle u_j | \varphi \rangle |u_j\rangle \right)^+ = \sum_j \langle u_j | \varphi \rangle^* \langle u_j| = \sum_j \langle \varphi | u_j \rangle \langle u_j|$$

Par convention, on donne les coordonnées du bra en ligne

$$\langle \varphi | u_j \rangle$$

Avec cette convention, le produit scalaire  $\langle \varphi | \psi \rangle$  est le produit matriciel de la matrice ligne par la matrice colonne

$$\langle \varphi | u_j \rangle \quad \dots \quad \langle u_i | \psi \rangle$$

Produit des deux matrices :

$$\sum_i \langle \varphi | u_i \rangle \langle u_i | \psi \rangle = \langle \varphi | \left( \sum_i | u_i \rangle \langle u_i | \right) | \psi \rangle = \langle \varphi | \psi \rangle$$



#### 4) Représentation d'un opérateur $\hat{A}$ dans une base $\{|u_i\rangle\}_{i \in N}$

Éléments de matrice:	Base discrète	$\langle u_i   \hat{A}   u_j \rangle = A_{ij}$
	Base continue	$\langle u_\alpha   \hat{A}   u_\beta \rangle = A_{\alpha\beta}$

La représentation de l'opérateur  $\hat{A}$  est donnée par la matrice contenant les  $A_{ij}$

$$i \begin{pmatrix} & j \\ & A_{ij} \end{pmatrix}$$

#### 5) Représentation de l'opérateur adjoint $\hat{A}^+$

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

donc si  $\hat{A}^+$  est l'adjoint de  $\hat{A}$  :  $A_{ij}^+ = A_{ji}^*$

si  $\hat{A}$  est hermitique :  $A_{ij} = A_{ji}^*$

6) La représentation  $|\mathbf{r}\rangle$

a) La représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ : **on retrouve le formalisme de la fonction d'onde!!**

Base des kets  $\{|\mathbf{r}_0\rangle\}_{\mathbf{r}_0}$  associés aux fonctions  $\{\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)\}_{\mathbf{r}_0}$

– base orthonormée  $\langle \mathbf{r}_0 | \mathbf{r}'_0 \rangle = \int_{R^3} \xi_{\mathbf{r}_0}^*(\mathbf{r}) \xi_{\mathbf{r}'_0}(\mathbf{r}) d^3 r = \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}'_0)$

– relation de fermeture  $\int_{R^3} |\mathbf{r}_0\rangle \langle \mathbf{r}_0| d^3 r_0 = \hat{Id}$

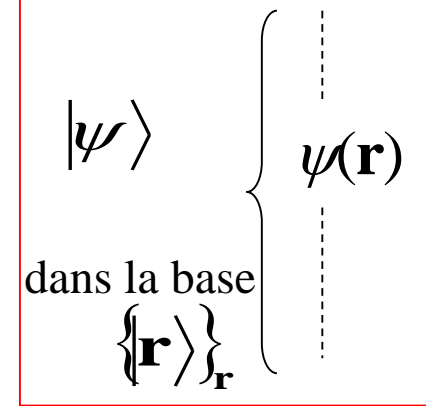
– composante d'un ket  $|\psi\rangle = \int_{R^3} \langle \mathbf{r}_0 | \psi \rangle |\mathbf{r}_0\rangle d^3 r_0$

$$\langle \mathbf{r}_0 | \psi \rangle = \int_{R^3} \xi_{\mathbf{r}_0}^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3 r = \int_{R^3} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \psi(\mathbf{r}) d^3 r = \psi(\mathbf{r}_0)$$

$$\langle \mathbf{r}_0 | \psi \rangle = \psi(\mathbf{r}_0)$$

Les composantes du ket  $|\psi\rangle$  dans la base  $\{|\mathbf{r}_0\rangle\}_{\mathbf{r}_0}$  sont les valeurs de la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r}_0)$  prises en tout point  $\mathbf{r}_0$

Les valeurs de la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r})$  prises en tout point  $\mathbf{r}$  constituent les coordonnées du ket  $|\psi\rangle$  dans la base  $\{|\mathbf{r}\rangle\}_{\mathbf{r}}$



Rq) il existe un autre type de représentation appelée la représentation «  $\mathbf{p}$  »  
 La base utilisée est la base des kets associés à des fonctions d'onde planes et le ket  $|\psi\rangle$  s'exprime alors par la donnée de la valeur de la transformée de Fourier de  $\Psi(\mathbf{r})$  en tout point

## V) Equations aux valeurs propres et Observables

### 1) Valeurs et vecteurs propres

— Soit un opérateur  $\hat{A}$

$\lambda$  est valeur propre de  $\hat{A}$  pour le ket propre  $|\psi\rangle \iff \hat{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$

— L'ensemble des valeurs propres  $\{\lambda\}$  d'un opérateur  $\hat{A}$  est **le spectre** de  $\hat{A}$

- Lorsqu'à une valeur propre sont associés différents vecteurs propres, on parle de **valeur propre dégénérée**. La dégénérescence est le nombre de vecteurs propres indépendants associés à une même valeur propre

## 2) Equation caractéristique

On choisit la base de représentation  $\{|u_i\rangle\}_{i \in N}$

Soit  $|\psi\rangle$  ket propre de  $\hat{A}$  associée à la valeur propre  $\lambda$   $\hat{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$

$\det(\hat{A} - \lambda \hat{I}d) = 0$  Équation caractéristique qui permet de calculer les valeurs de  $\lambda$

Les valeurs propres d'un opérateur sont les racines de son équation caractéristique

## 3) Propriétés des opérateurs hermitiques d'un point de vue des valeurs propres et des vecteurs propres

Opérateur hermitique :  $\hat{A}^+ = \hat{A}$

- **Les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles**
- 2 vecteurs propres d'un opérateur hermitique associés à des valeurs propres différentes sont orthogonaux
- Le degré de dégénérescence d'une valeur propre est égal à sa multiplicité comme racine de l'équation caractéristique

### Conséquence :

Dans un espace de dimension finie  $N$ , un opérateur hermitique a toujours  $N$  vecteurs propres indépendants qui constituent une base.

On peut orthonormaliser cette base.

Dans un espace de dimension infinie, les vecteurs propres ne constituent pas forcément une base.

#### 4) Notion d'Observable

Définition: On appellera Observable un opérateur hermitique dont les

vecteurs propres  $\{|\psi_i\rangle\}$  constituent une base orthonormée de

l'espace des états  $\mathcal{E}$

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

$$\sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \hat{Id}$$

## Conclusion :

L'introduction des vecteurs d'états kets  $|\psi\rangle$  et de l'espace des états  $\mathcal{E}$

permettra une **simplification** du formalisme vu dans le cours Nanophysique 2A

basé sur les fonctions d'onde. Il s'agit également **d'une généralisation** :

En effet, il existe des systèmes physiques dont la description quantique ne

peut pas se faire à partir de la fonction d'onde. C'est le cas par exemple des

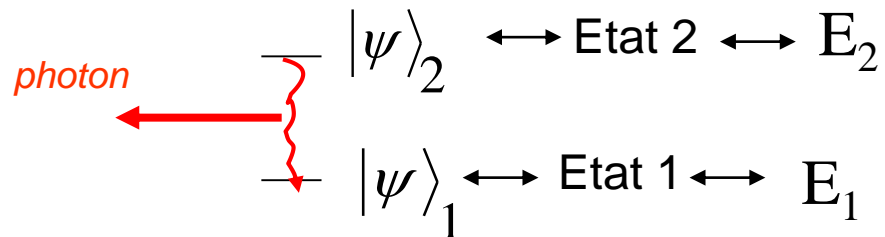
particules dont on tient compte du degré de liberté de spin.

# Systemes à 2 états ou "à 2 niveaux"

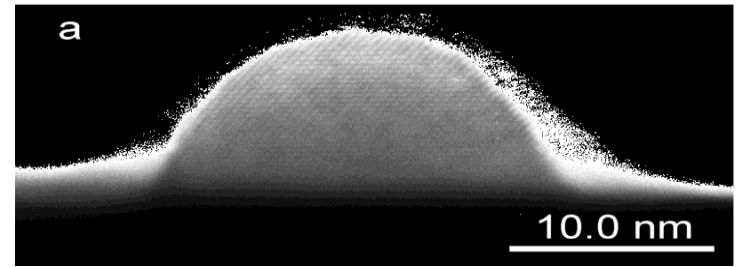
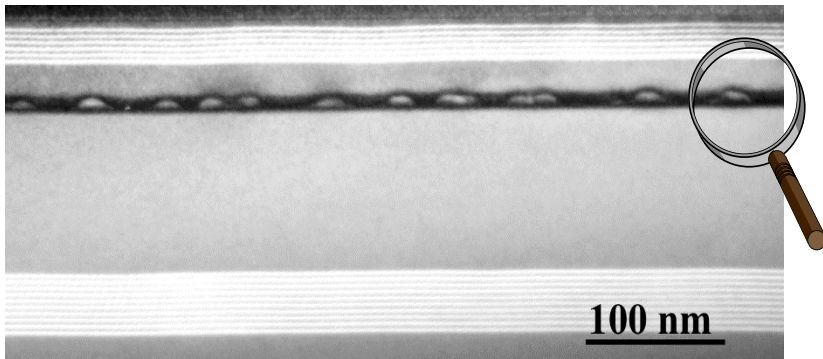
L'espace des états  $\varepsilon$  est de dimension 2

$E_2$  \_\_\_\_\_  $|\psi\rangle_2 \leftrightarrow$  Etat 2

$E_1$  \_\_\_\_\_  $|\psi\rangle_1 \leftrightarrow$  Etat 1

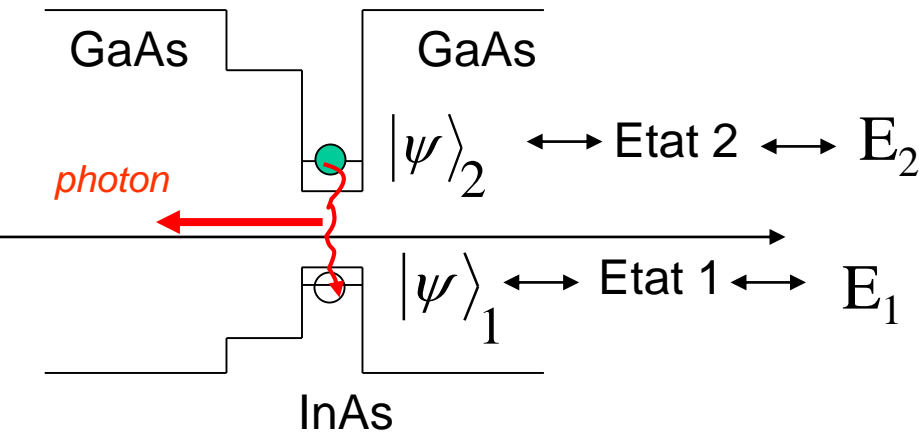


# Les boîtes quantiques semi-conductrices



J.P. Mc Caffey *et al.*, JAP 88, 2272(2000)

hauteur ~ 6 nm, diamètre ~ 20 nm

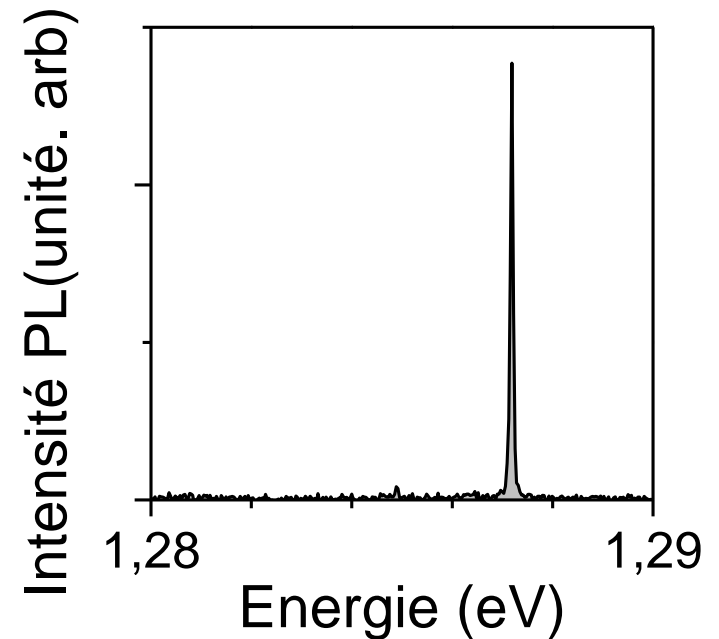


Electron **confiné** dans les 3 D de l'espace



**Etats d'énergie discrets:**

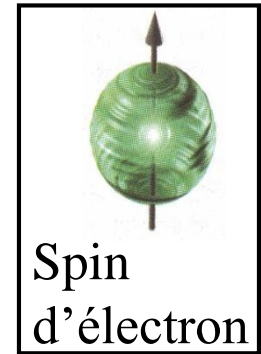
« atomes artificiels »



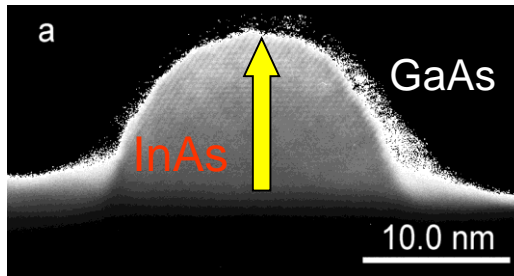


# Vers le traitement quantique de l'information

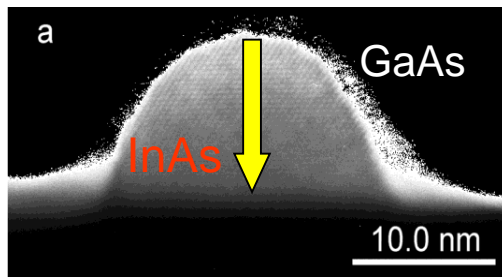
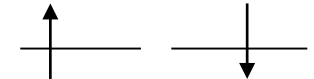
Degré de liberté exploité: le spin de l'électron



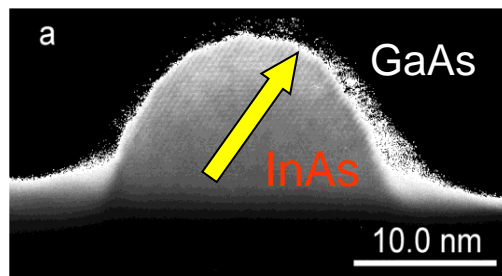
1 « bit quantique »



$$|\psi\rangle_2 = |S_z = +1/2\rangle \longleftrightarrow \text{Etat 2} \longleftrightarrow \text{Bit « 1 »}$$



$$|\psi\rangle_1 = |S_z = -1/2\rangle \longleftrightarrow \text{Etat 1} \longleftrightarrow \text{Bit « 0 »}$$



$$|\Psi\rangle = \alpha |S_z = +1/2\rangle + \beta |S_z = -1/2\rangle$$



**Pas d'équivalent classique!!!**

# Les nano-particules d'InP

Exemple de nanoparticules de InP/CdS

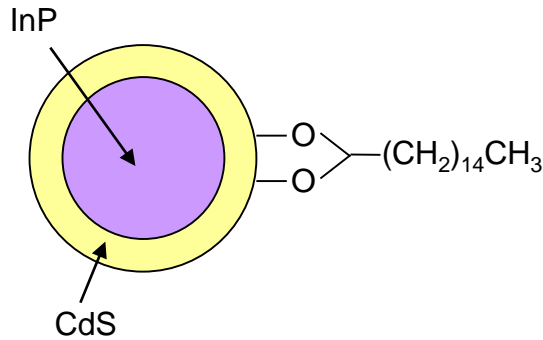
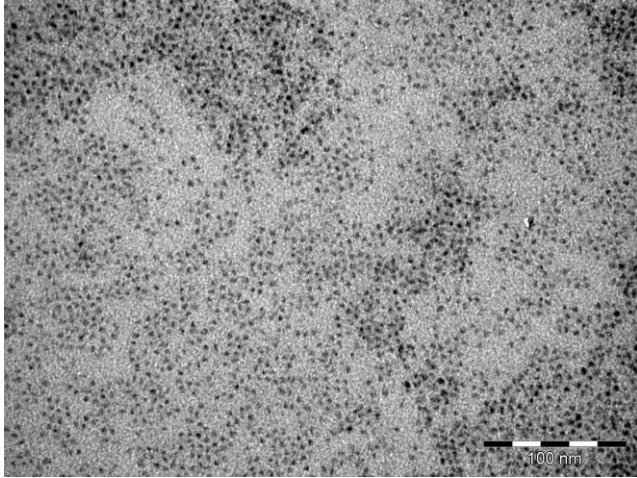
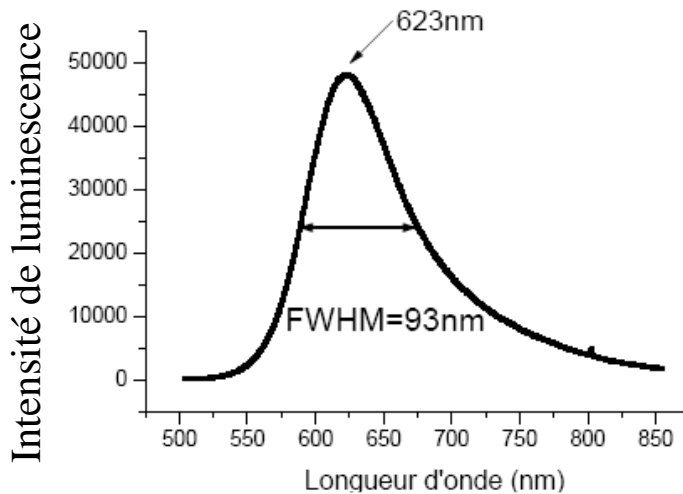
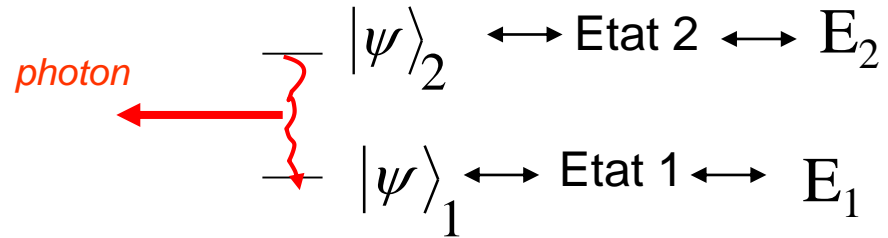


Image MET de Nanoparticules d'InP élaborées au LPCNO



Nanoparticules d'InP en solution



La longueur d'onde d'émission des nanoparticules peut être ajustée en contrôlant la taille des objets

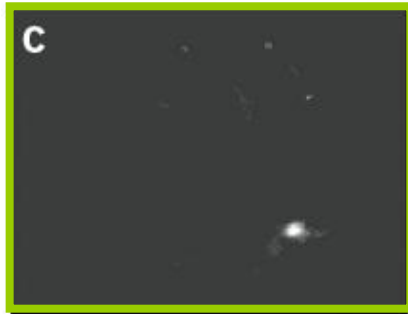
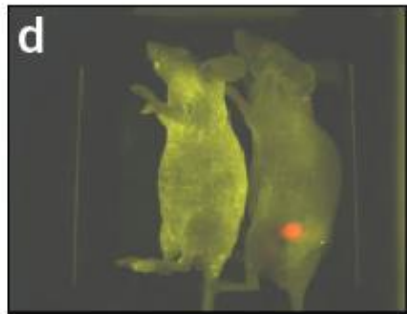
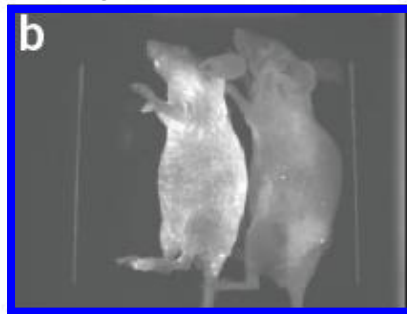
L. ERADES, C. NAYRAL, K. SOULANTICA, et al., New J. Chem., \*1\*, 1026-1035, (2006)

F. DELPECH, C. NAYRAL, N. EL HAWI.

French Patent n° 07/08107\*, \*date de dépôt 19 nov 2007

# Objectif: ciblage et detection in-vivo de cellules tumorales

"signal de fond"



Signal à  $\lambda_{NP}$

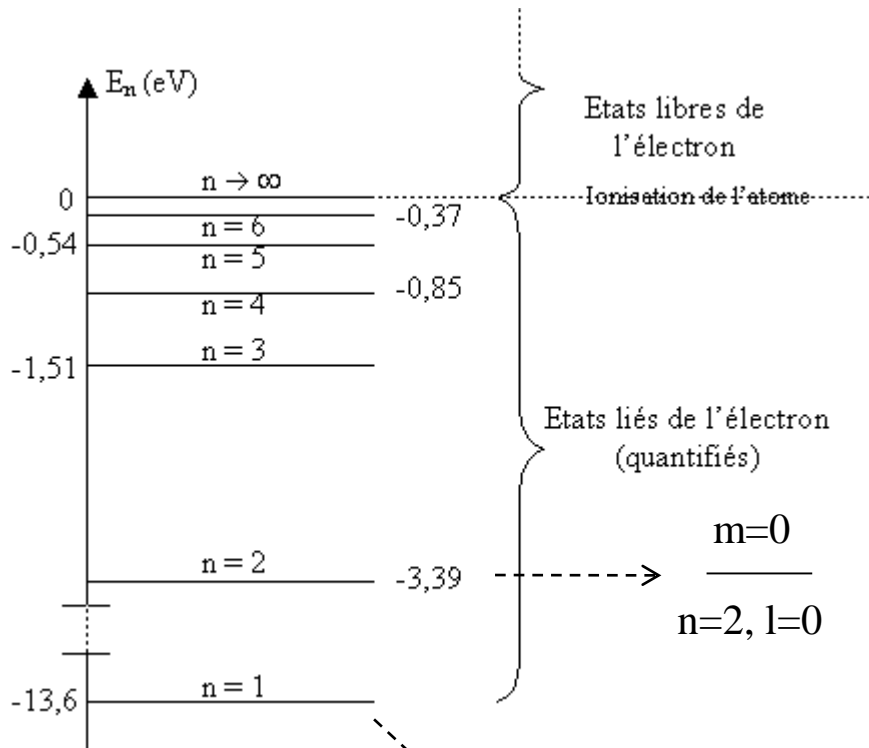
Image analysée

- Choix d'InP pour des raisons de toxicologie
- Préparation de particules d'InP de taille proche de 10 nm
- Optimiser la luminescence aux frontières de l'infrarouge
- (transmissivité physiologique élevée entre 800 et 1300 nm).



détection sensible

# Systemes à n états

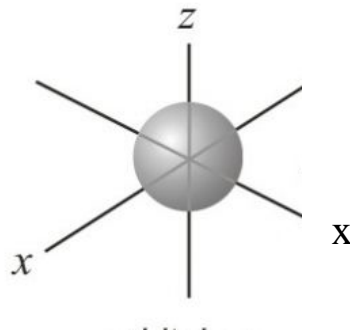


$$E = -13,6 \text{ eV} / n^2$$

$$l = 0, 1, \dots, n-1$$

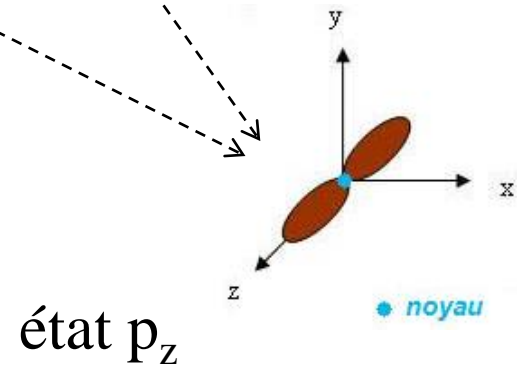
$$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

$l=0, m=0$   
état s



$m=-1$     $m=0$     $m=1$

$n=2, l=1$



Orbitales de l'atome d'hydrogène