

## NOTATION BRAKET EN MÉCANIQUE QUANTIQUE

Le but de ce document est de présenter de manière pratique la notation Braket utilisé en chimie théorique



### Table des matières

<b>1</b>	<b>Un peu de maths</b>	<b>2</b>
1.1	Vecteur . . . . .	2
1.2	Applications linéaires ou opérateurs . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Braket</b>	<b>3</b>
2.1	Ket . . . . .	3
2.2	Bra . . . . .	4
2.3	Conclusion . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Application à la RMN</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>Opérateur usuel</b>	<b>7</b>
<b>5</b>	<b>L'électron</b>	<b>7</b>

## 1 Un peu de maths

Les maths que nous allons utiliser sont les maths de l'algèbre linéaires. On va distinguer 3 types d'objets mathématiques : les nombres ou scalaire, les vecteurs et les applications linéaires, nommées également opérateur.

### 1.1 Vecteur

Un espace vectoriel est un ensemble d'objet nommé vecteur que l'on peut additionner entre eux ou bien les multiplier par un scalaire. C'est une structure qui permet de faire des combinaisons linéaires.

**Exemple d'espace vectoriel :**

- $\mathbb{R}^3$  qui est l'ensemble des vecteurs de l'espace, donc des objets qui se décrivent par 3 coordonnées.
- Mais on peut généraliser la notion de vecteur à d'autres types d'objets comme des fonctions.

En physique quantique, on travaille avec un espace de Hilbert qui est une généralisation d'un espace vectoriel : pas d'inquiétude, on a pas besoin de faire la différence pour la chimie quantique.

Une notion très importante est la notion de **base**. En gros, on peut trouver des familles de vecteurs telle que tous les vecteurs de l'espace vectoriel peuvent se décomposer en combinaison linéaire de vecteurs de cette famille. En physique quantique, on cherchera des bases orthonormées pour un certain produit scalaire.

**Exemple :**

- Une base de  $\mathbb{R}^3$  est :  $(\mathbf{e}_x \ \mathbf{e}_y \ \mathbf{e}_z)$
- Attention il n'y a pas unicité de la base, on peut également prendre des coordonnées cylindriques ou sphériques

### 1.2 Applications linéaires ou opérateurs

Un opérateur est un objet mathématique qui agit sur les vecteurs d'un espace vectoriel.

Ces opérateurs sont linéaires donc si  $v_1$  et  $v_2$  sont des vecteurs,  $\hat{H}$  un opérateur et  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont des nombres on a :

$$\hat{H}(\lambda_1 v_1 + \lambda_2 v_2) = \lambda_1 \hat{H} v_1 + \lambda_2 \hat{H} v_2$$

Grâce à la linéarité de l'opérateur, le connaître sur une base de l'espace permet de le connaître sur tous les vecteurs. Les opérateurs que l'on utilise peuvent être de 2 types :

- Soit il transforme un vecteur de l'espace vectoriel en un autre vecteur du même espace vectoriel : on parle d'endomorphisme.

— Soit il transforme un vecteur de l'espace vectoriel en un nombre : on parle de forme linéaire. Un exemple est le produit scalaire.

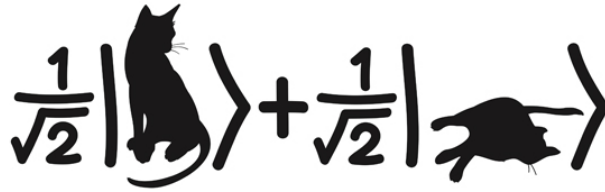
Un vecteur propre  $v$  d'un endomorphisme  $\hat{H}$  est un vecteur qui vérifie la relation :

$$\hat{H}v = \lambda v$$

$\lambda$  est appelée la valeur propre associé au vecteur propre  $v$ .

## 2 Braket

### 2.1 Ket



En physique quantique, on travaille avec une fonction d'onde qui permet de décrire l'état quantique d'une particule. On peut voir cette fonction de 2 façons différentes :

1. Une fonction "classique" complexe qui peut dépendre de la position de la particule et du temps. C'est typiquement l'approche la plus pratique pour étudier une unique particule dans un champs de potentiel connu.
2. Un vecteur d'un espace vectoriel de fonction. Celui qui nous intéresse sera  $\mathbf{L}^2[\mathbb{R}^3]$  soit l'ensemble des fonctions de carré intégrable sur  $\mathbb{R}^3$ . On notera cet ensemble  $\mathcal{H}$

Généralement, dès que le système devient un peu complexe, la notation vectorielle est bien plus pratique.

Ainsi, un état quantique décrit par une fonction d'onde  $\Psi$  sera noté par un vecteur. On note ce vecteur selon une notation introduite par Dirac :

$$|\Psi\rangle \in \mathcal{H}$$

On parle de **Ket** : c'est un **état quantique** du système.

#### Exemple :

- $|n, l, m_l, m_s\rangle$  pour un électron de nombre quantiques  $n, l, m_l$  et  $m_s$
- $|n\rangle$  pour le  $n^{\text{ème}}$  état excité d'une molécule
- $|\alpha\rangle$  et  $|\beta\rangle$  pour les états de spin

**Exemple :** Quand on cherche à décrire les orbitales moléculaires d'une molécule diatomique :



Dans l'approximation CLOA, les orbitales moléculaires peuvent se décomposer dans une base d'orbitale atomique :  $|\chi_a\rangle$  et  $|\chi_b\rangle$  :

$$|\Psi\rangle = c_a|\chi_a\rangle + c_b|\chi_b\rangle$$

## 2.2 Bra

### 2.2.1 Préambule

Imaginons que nous avons un vecteur de l'espace inconnu et que nous voudrions le connaître entièrement. Nous avons à notre disposition une base orthonormée de 3 vecteurs de l'espace disons  $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ . Notre vecteur peut se décomposer dans cette base et les coordonnées de cette décomposition permettent de le caractériser entièrement.

Les coordonnées du vecteur  $\mathbf{v}$  s'obtiennent grâce au projeté orthogonal du vecteur sur chacun des 3 axes. En pratique, on réalise ce projeté orthogonal en réalisant le produit scalaire de  $\mathbf{v}$  avec chacun des 3 vecteurs de la base.

**Exemple :** Prenons un champ de vitesse tel que nous le connaissons :

$$\vec{V} = \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix}$$

si on veut la composante selon  $\mathbf{e}_y$  de ce vecteur on fait :

$$\vec{V} \cdot \vec{e}_y = v_y$$

Maintenant, nous allons généraliser cette idée en introduisant les bra.

### 2.2.2 Les bra



**Définition :** l'espace dual  $\mathcal{H}'$  est l'ensemble des formes linéaires continue sur  $\mathcal{H}$  soit l'ensemble des applications continue de  $\mathcal{H}$  dans  $\mathbb{R}$ .

**Définition :** a chaque Ket  $|\Psi\rangle$  dans  $\mathcal{H}$  on peut associer la forme linéaire  $\langle\Psi| \in \mathcal{H}'$  :

$$\langle\Psi| : \begin{cases} \mathcal{H} & \rightarrow \mathbb{R} \\ |\Phi\rangle & \rightarrow \langle\Psi|\Phi\rangle \end{cases}$$

Où  $\langle\Psi|\Phi\rangle$  correspond au produit scalaire entre les Ket  $|\Psi\rangle$  et  $|\Phi\rangle$ . Le produit scalaire que l'on utilise généralement sur  $\mathcal{H}$  est :

$$\langle\Psi|\Phi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} dx \Psi^*(x) \Phi(x)$$

On parle de **Bra** : il permet de réaliser le **projeté** orthogonal d'un vecteur sur un autre vecteur. Dans la notation précédentes, on calcule la composante du vecteur  $|\Phi\rangle$  selon le vecteur  $|\Psi\rangle$

**Exemple** : Reprenons l'exemple précédant :

$$|\Psi\rangle = c_a|\chi_a\rangle + c_b|\chi_b\rangle$$

On peut projeter le système sur chacun des deux vecteurs de la base :

$$\langle\chi_a|\Psi\rangle = c_a$$

$$\langle\chi_b|\Psi\rangle = c_b$$

En supposant le recouvrement  $S (= \langle\chi_a|\chi_b\rangle)$  nul.

Si l'utilisation principale des bra est de projeter sur les vecteurs de la base considérée, on peut également définir des bra pour n'importe quel vecteur de notre espace.

**Propriétés :**

— Si :

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle$$

Alors :

$$\langle\Psi| = \sum_n c_n^* \langle\phi_n|$$

— Ainsi, on peut également montrer que :

$$\langle\Psi|\Phi\rangle = \langle\Phi|\Psi\rangle^* \quad (1)$$

— Bilinearité du produit scalaire :

$$\langle\Psi|\sum_n c_n \phi_n\rangle = \sum_n c_n \langle\Psi|\phi_n\rangle$$

$$\langle\sum_n c_n^* \phi_n|\Psi\rangle = \sum_n c_n^* \langle\phi_n|\Psi\rangle$$

— Généralement, les fonctions d'ondes que l'on utilise en physique et en chimie sont normalisée donc :

$$|\langle\Psi|\Psi\rangle|^2 = 1$$

## 2.3 Conclusion

Quand on a un problème de chimie théorique, il y a différents automatismes à développer :

- Les **Kets** correspondent aux états du système étudié : cela peut être des orbitales atomiques, des états électroniques... Il y a une certaine diversité sur la notation que l'on indique dans le Ket : il faut bien repérer quels sont les états que l'on manipule
- Les **opérateurs** permettent de transformer les états d'autres états. Il est ainsi pratique de décomposer un Ket dans une base d'état propre car on connaît l'action de ce dernier sur ces états
- Les **bras** permettent de projeter les états quantiques du système sur les états propres et donc d'isoler des relations entre l'énergie, les nombres quantiques du système ou les coefficients de la décomposition.

## 3 Application à la RMN

Voici un exemple d'utilisation des brackets en chimie théorique, tirée du sujet A de 2011.

En RMN, on s'intéresse à des niveaux électroniques de spin définis par l'opérateur moment de spin :  $\hat{S}$ . On travaille sur la base orthonormée des  $|s, m_s\rangle$  états propres des opérateurs  $\hat{S}^2$  et  $\hat{S}_z$  tels que :

$$\begin{aligned} S^2 |s, m_s\rangle &= \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle \\ S_z |s, m_s\rangle &= \hbar m_s |s, m_s\rangle \end{aligned}$$

Soumis à un champ magnétique  $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{e}_z$ , on lève la dégénérescence des états de spins avec l'hamiltonien de l'effet Zeeman :

$$\hat{H} = -\gamma \hbar B_0 \hat{S}_z$$

D'après l'équation de Schrödinger, les états que l'on peut mesurer sont les états qui vérifient :

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

On cherche donc des états propres de  $\hat{H}$ , l'énergie étant la valeur propre associée. Dans notre cas, les états propres de  $\hat{H}$  sont les mêmes que ceux de  $\hat{S}_z$ , donc les états  $|s, m_s\rangle$ . Afin de trouver cette énergie, on utilise le bra  $\langle s, m_s|$  :

$$\begin{aligned} \langle s, m_s|\hat{H}|s, m_s\rangle &= E\langle s, m_s|s, m_s\rangle \\ E &= \langle s, m_s|\hat{H}|s, m_s\rangle \end{aligned}$$

Car nos états sont orthonormés. Il ne nous reste plus qu'à calculer ce dernier produit scalaire :

$$\begin{aligned}
\langle s, m_s | \hat{H} | s, m_s \rangle &= \langle s, m_s | -\gamma \hbar B_0 \hat{S}_z | s, m_s \rangle \\
&= \gamma \hbar B_0 \langle s, m_s | \hat{S}_z | s, m_s \rangle \\
&= \gamma \hbar B_0 \times \hbar m_s \langle s, m_s | s, m_s \rangle
\end{aligned}$$

L'énergie de l'état  $|s, m_s\rangle$  en présence d'un effet Zeeman est donc :

$$E = -\gamma \hbar^2 B_0 m_s$$

## 4 Opérateur usuel

Voici une liste non exhaustive des opérateurs que l'on peut rencontrer en chimie théorique, ainsi que les équations aux valeurs propres vérifiées par les états propres de ces opérateurs.

### Exemple :

— Opérateur moment cinétique :

$$\begin{aligned}
L^2 |n, l, m_l\rangle \otimes |s, m_s\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |n, l, m_l\rangle \otimes |s, m_s\rangle \\
L_z |n, l, m_l\rangle \otimes |s, m_s\rangle &= \hbar m_l |n, l, m_l\rangle \otimes |s, m_s\rangle
\end{aligned}$$

— Opérateur moment magnétique de spin :

$$\begin{aligned}
S^2 |n, l, m_l\rangle \otimes |s, m_s\rangle &= \hbar^2 s(s+1) |n, l, m_l\rangle \otimes |s, m_s\rangle \\
S_z |n, l, m_l\rangle \otimes |s, m_s\rangle &= \hbar m_s |n, l, m_l\rangle \otimes |s, m_s\rangle
\end{aligned}$$

## 5 L'électron

Un électron peut être décrit par deux systèmes indépendants :

1. Sa position dans l'espace
2. Son spin

Ainsi, on peut décrire la fonction d'onde de l'électron  $|\Psi\rangle$  comme le produit d'une fonction d'onde de "l'espace" et d'une fonction d'onde du "spin". C'est ce que l'on appelle mathématiquement parlant un produit direct. On peut donc écrire :

$$|\Psi\rangle = |\phi\rangle \otimes |\sigma\rangle$$

en notant  $|\phi\rangle$  la fonction d'onde de l'espace ( $|\phi\rangle = |n, l, m_l\rangle$ ) et  $|\chi\rangle$  la fonction d'onde du spin ( $|\sigma\rangle = |s, m_s\rangle$ ). On a **décorrélé** la partie spatiale et magnétique de l'électron (ce qui équivaldrait à une séparation des variables en physique des ondes).

Ce produit direct a comme effet que si l'on applique un opérateur à notre électron alors on peut décomposer cet opérateur selon s'il agit sur le spin ou l'espace.

**Exemple :**

On se souvient de la règle d'or de Fermi, qui donne la probabilité de transition lors du passage de l'électron d'un état initial à un état final :

$$\Gamma(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_I | V | \Psi_F \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}})$$

En spectroscopie le potentiel correspond à l'interaction entre le moment dipolaire (magnétique ou électrique) de l'échantillon avec le champ (magnétique ou électrique) dans lequel il est plongé. On a donc les potentiels suivants pour les différentes spectroscopies :

$$\begin{aligned} V(t) &= -\vec{\mu}_E \cdot \vec{E}(t) && \text{Spectroscopie électronique, UV-visible} \\ V(t) &= -\vec{\mu}_{Me} \cdot \vec{B}(t) && \text{Spectroscopie RPE} \\ V(t) &= -\vec{\mu}_{Mn} \cdot \vec{B}(t) && \text{Spectroscopie RMN} \end{aligned}$$

avec  $\vec{\mu}_E$  (resp.  $\vec{\mu}_{Me}$ ,  $\vec{\mu}_{Mn}$ ) le moment dipolaire électrique (resp. magnétique électronique et magnétique nucléaire) de la molécule.

Ainsi si on regarde ce qu'il se passe pour une spectroscopie UV-visible on s'intéresse à la non nullité du terme suivant dans la règle d'or de Fermi :

$$\langle \Psi_I | -\vec{\mu}_E \cdot \vec{E}(t) | \Psi_F \rangle$$

Le champ  $\vec{E}$  étant indépendant de la molécule il peut sortir, il faut donc s'intéresser à l'interaction avec le moment dipolaire électrique. Dans une molécule, celui-ci est directement proportionnel à la position des électrons (en effet, pour un atome hydrogénoïde on a  $\vec{\mu}_E = -e\vec{r}$ ). Comme on a découpé la fonction d'onde de l'électron, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_I | -\vec{\mu}_E \cdot \vec{E}(t) | \Psi_F \rangle &\propto \langle \Psi_I | \vec{r} | \Psi_F \rangle = \langle \phi_I | \otimes \langle \sigma_I | \vec{r} | \phi_F \rangle \otimes \langle \sigma_F \rangle \\ &= \langle \phi_I | \vec{r} | \phi_F \rangle \otimes \langle \sigma_I | \sigma_F \rangle \end{aligned}$$

ainsi, on voit que pour que le terme soit non nul il faut impérativement que  $\langle \sigma_I | \sigma_F \rangle = 1$ , d'où : **l'électron doit garder son spin constant lors d'une transition en UV-visible**. La non nullité du premier terme :  $\langle \phi_I | \vec{r} | \phi_F \rangle$  est donnée par les autres règles de transition.

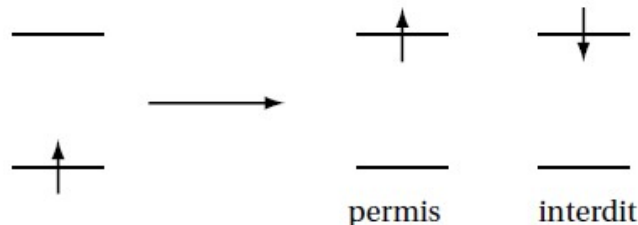


FIGURE 1 – Transition d'un électron entre une orbitale occupée de basse énergie vers une orbitale vide de plus haute énergie lors d'une transition en UV-visible.