

Chapitre 4

Espaces vectoriels et espaces de Hilbert

La notion d'espace vectoriel et d'espace de Hilbert permet de généraliser les propriétés des vecteurs ordinaires à des objets mathématiques plus compliqués comme les fonctions. Grâce à ce cadre mathématique, on peut par exemple parler d'une « base de fonctions » ou du concept d'orthogonalité entre fonctions. Ces notions sont en particulier essentielles en chimie quantique puisqu'elles s'appliquent aux orbitales atomiques ou moléculaires.

4.1 Introduction

Rappelons un concept qui devrait être familier : celui d'un vecteur réel à n composantes. Un tel vecteur \vec{u} est un élément de l'ensemble \mathbb{R}^n , c'est-à-dire une liste de n nombres réels :

$$\vec{u} = (u_1, u_2, \dots, u_n) \in \mathbb{R}^n.$$

Il y a deux opérations importantes que nous pouvons faire sur des vecteurs :

1. nous pouvons additionner deux vecteurs \vec{u} et \vec{v} et le résultat $\vec{u} + \vec{v}$ est un autre vecteur ;
2. nous pouvons multiplier un vecteur \vec{u} par un nombre réel c et le résultat $c \vec{u}$ est un autre vecteur.

On dit que l'ensemble \mathbb{R}^n muni de ces deux opérations est un « espace vectoriel ». Une conséquence essentielle est que l'on peut toujours trouver dans \mathbb{R}^n une base de n vecteurs $\{\vec{b}_1, \vec{b}_2, \dots, \vec{b}_n\}$ de sorte que n'importe quel vecteur $\vec{u} \in \mathbb{R}^n$ se décompose sur ces vecteurs de base

$$\vec{u} = \sum_{i=1}^n c_i \vec{b}_i,$$

où c_i sont des coefficients réels.

Il existe une troisième opération sur les vecteurs : le produit scalaire entre deux vecteurs \vec{u} et \vec{v} défini par

$$\vec{u} \cdot \vec{v} = \sum_{i=1}^n u_i v_i.$$

Lorsqu'on considère aussi cette troisième opération, en plus des deux précédentes, on dit que l'ensemble \mathbb{R}^n est un « espace de Hilbert ». Le produit scalaire permet en particulier de définir :

- la norme (ou longueur) d'un vecteur \vec{u} : $\|\vec{u}\| = \sqrt{\vec{u} \cdot \vec{u}}$;
- le concept d'orthogonalité entre vecteurs : \vec{u} et \vec{v} sont des vecteurs orthogonaux si $\vec{u} \cdot \vec{v} = 0$.

Le point crucial est maintenant de réaliser que le concept d'espace vectoriel peut s'appliquer à des objets mathématiques plus compliqués. Par exemple, il s'applique aux fonctions de \mathbb{R} vers \mathbb{R} . En effet, nous avons encore dans ce cas les deux opérations :

1. nous pouvons additionner deux fonctions f et g et le résultat $f + g$ est une autre fonction ;
2. nous pouvons multiplier une fonction f par un nombre réel c et le résultat cf est une autre fonction.

Nous verrons que cela permet d'introduire le concept d'une base de fonctions $\{b_1, b_2, \dots, b_n\}$ dans laquelle on peut développer une fonction f :

$$f = \sum_{i=1}^n c_i b_i,$$

où c_i sont des coefficients. Par exemple, en chimie quantique, on utilise ce concept pour écrire une orbitale moléculaire f comme une combinaison linéaire de plusieurs orbitales atomiques b_1, b_2, b_3 , etc... C'est l'approche dite CLOA pour « combinaison linéaire d'orbitales atomiques ».

Le concept d'espace de Hilbert s'applique également à des fonctions. Pour cela, il faut définir un produit scalaire sur ces fonctions. Par exemple, on peut définir le produit scalaire entre deux fonctions f et g par

$$\langle f|g \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) g(x) dx.$$

Cela permet en particulier de définir :

- la norme d'une fonction f : $\|f\| = \sqrt{\langle f|f \rangle}$;
- le concept d'orthogonalité entre fonctions : f et g sont des fonctions orthogonales si $\langle f|g \rangle = 0$.

Par exemple, en chimie quantique, on dit qu'une orbitale f est normée (ou normalisée) si $\|f\| = 1$, et on dit que deux orbitales f et g sont orthogonales (ou ne se recouvrent pas) si $\langle f|g \rangle = 0$.

Nous allons donc étudier les espaces vectoriels et les espaces de Hilbert en toute généralité. Les propriétés données seront alors valables dans de nombreux contextes différents.

4.2 Espaces vectoriels

On utilisera \mathbb{K} pour désigner soit l'ensemble des nombres réels \mathbb{R} soit l'ensemble des nombres complexes \mathbb{C} .

4.2.1 Définition d'un espace vectoriel

Définition 27. (*Espace vectoriel*). Un espace vectoriel \mathcal{E} sur \mathbb{K} est un ensemble muni des deux opérations « addition » et « multiplication par un scalaire » telles que :

1. pour tous $u, v \in \mathcal{E}$, on a $u + v \in \mathcal{E}$;
2. pour tout $u \in \mathcal{E}$ et tout $c \in \mathbb{K}$, on a $c u \in \mathcal{E}$.

De plus, ces deux opérations ont les propriétés habituelles de l'addition et de la multiplication.

Remarque : Les propriétés habituelles de l'addition sont (pour tous $u, v, w \in \mathcal{E}$) :

- commutativité : $u + v = v + u$;
- associativité : $(u + v) + w = u + (v + w)$;
- existence d'un élément neutre $0 \in \mathcal{E}$ tel que $u + 0 = u$;
- existence d'un opposé $-u$ à u tel que $u + (-u) = 0$.

Les propriétés habituelles de la multiplication sont (pour tous $u, v \in \mathcal{E}$ et tous $c, d \in \mathbb{K}$) :

- associativité : $c (d u) = (c d) u$;
- distributivité : $c (u + v) = c u + c v$ et $(c + d) u = c u + d u$;
- existence d'un élément neutre $1 \in \mathbb{K}$ tel que $1 u = u$.

On dit parfois qu'un élément u d'un espace vectoriel \mathcal{E} est un « vecteur » même s'il peut s'agir d'un objet plus compliqué qu'un vecteur ordinaire (comme une fonction). Notez que, dans la définition, c n'est pas un élément de l'espace vectoriel mais un élément de \mathbb{K} . On dit que c est un « scalaire », par opposition à vecteur. Il existe deux types d'espaces vectoriels suivant le type de scalaires que l'on considère :

- les espaces vectoriels sur \mathbb{R} ou « espaces vectoriels réels » lorsqu'on fait la multiplication par des scalaires réels $c \in \mathbb{R}$;
- les espaces vectoriels sur \mathbb{C} ou « espaces vectoriels complexes » lorsqu'on fait la multiplication par des scalaires complexes $c \in \mathbb{C}$.

Cette définition d'un espace vectoriel est très générale et s'applique à de nombreux exemples. En voici quelques uns.

Exemples :

- L'espace \mathbb{R}^n des vecteurs réels à n composantes est un espace vectoriel réel.
- L'espace \mathbb{C}^n des vecteurs complexes à n composantes est un espace vectoriel complexe.
- L'espace $M_{p,q}(\mathbb{R})$ des matrices réelles à p lignes et q colonnes est un espace vectoriel réel.
- L'espace $P_n(\mathbb{R}, \mathbb{R})$ des fonctions polynomiales de \mathbb{R} dans \mathbb{R} de degré inférieur ou égal à n est un espace vectoriel réel.
- L'espace $P(\mathbb{R}, \mathbb{R})$ des fonctions polynomiales de \mathbb{R} dans \mathbb{R} est un espace vectoriel réel.
- L'espace $F(\mathbb{R}, \mathbb{R})$ des fonctions de \mathbb{R} dans \mathbb{R} est un espace vectoriel réel.
- L'espace $F(\mathbb{R}, \mathbb{C})$ des fonctions de \mathbb{R} dans \mathbb{C} est un espace vectoriel complexe.
- L'espace $F(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$ des fonctions de \mathbb{R}^3 dans \mathbb{C} est un espace vectoriel complexe.

Définition 28. (*Base finie*). Soit \mathcal{E} un espace vectoriel sur \mathbb{K} . Une base finie est un

ensemble fini $B = \{b_1, b_2, \dots, b_n\}$ d'éléments de \mathcal{E} tel que, pour $u \in \mathcal{E}$, il existe des coefficients uniques c_1, c_2, \dots, c_n de \mathbb{K} permettant de décomposer u sous la forme :

$$u = \sum_{i=1}^n c_i b_i.$$

Les coefficients c_1, c_2, \dots, c_n sont appelés les composantes ou les coordonnées de u dans la base B .

Remarque : Ce concept peut se généraliser à une base infinie (contenant une infinité d'éléments), mais nous n'aborderons pas ce cas.

Définition 29. (*Dimension d'un espace vectoriel*). Soit \mathcal{E} un espace vectoriel sur \mathbb{K} . Si \mathcal{E} possède une base finie $\{b_1, b_2, \dots, b_n\}$ de n éléments alors on dit que \mathcal{E} est un espace vectoriel de dimension finie n . Si \mathcal{E} ne possède pas de bases finies alors on dit que \mathcal{E} est un espace vectoriel de dimension infinie.

Remarque : Un espace vectoriel \mathcal{E} de dimension finie n possède en fait une infinité de bases différentes mais on peut montrer que chaque base a forcément n éléments. La dimension n de l'espace vectoriel \mathcal{E} ne dépend donc pas de la base choisie.

Exemples :

- L'espace vectoriel \mathbb{R}^n des vecteurs n composantes possède la base finie de n vecteurs $\{\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3, \dots, \vec{b}_n\}$ où $\vec{b}_1 = (1, 0, \dots, 0)$, $\vec{b}_2 = (0, 1, \dots, 0)$, ..., $\vec{b}_n = (0, 0, \dots, 1)$. Il s'agit donc d'un espace vectoriel de dimension finie n .
- Dans le cas particulier de \mathbb{R}^3 , on note souvent ces vecteurs de base : $\vec{b}_1 = \vec{i}$, $\vec{b}_2 = \vec{j}$, $\vec{b}_3 = \vec{k}$. Il s'agit d'un espace vectoriel de dimension 3.
- On peut montrer que l'espace vectoriel $M_{p,q}(\mathbb{R})$ des matrices réelles est de dimension $p \times q$.
- L'espace vectoriel $P_n(\mathbb{R}, \mathbb{R})$ des fonctions polynomiales de \mathbb{R} dans \mathbb{R} de degré inférieur ou égal à n possède la base finie de fonctions polynomiales $\{b_0, b_1, b_2, \dots, b_n\}$ où $b_0 : x \mapsto 1$, $b_1 : x \mapsto x$, $b_2 : x \mapsto x^2$, ..., $b_n : x \mapsto x^n$. En effet, toute fonction polynomiale p de $P_n(\mathbb{R}, \mathbb{R})$ peut s'écrire :

$$p = \sum_{i=0}^n c_i b_i,$$

ou, plus explicitement,

$$p(x) = \sum_{i=0}^n c_i x^i,$$

avec des coefficients uniques c_0, c_1, \dots, c_n réels. Puisqu'il y a $n + 1$ fonctions dans la base (attention, on commence à b_0), il s'agit donc d'un espace vectoriel de dimension finie $n + 1$.

- L'espace $P(\mathbb{R}, \mathbb{R})$ des fonctions polynomiales de \mathbb{R} dans \mathbb{R} est un espace vectoriel de dimension infinie.
- De même, l'espace vectoriel $F(\mathbb{R}, \mathbb{R})$ des fonctions de \mathbb{R} dans \mathbb{R} , l'espace vectoriel $F(\mathbb{R}, \mathbb{C})$ des fonctions de \mathbb{R} dans \mathbb{C} , et l'espace vectoriel $F(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$ des fonctions de \mathbb{R}^3 dans \mathbb{C} sont tous de dimension infinie.

Remarque : Pour un espace vectoriel \mathcal{E} de dimension finie, quand on spécifie une base B , un élément $u \in \mathcal{E}$ est donc entièrement déterminé par la donnée de ses composantes dans cette base B . On écrit donc parfois u comme une matrice colonne (en indiquant « B » en bas à droite pour se rappeler que les composantes dépendent de la base choisie) :

$$u = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}_B .$$

Ceci est bien sûr banal pour des vecteurs de \mathbb{R}^n et \mathbb{C}^n , mais on peut aussi utiliser cette notation pour des fonctions dans un espace vectoriel de dimension finie.

4.2.2 Sous-espace vectoriel

Une fois que l'on a un espace vectoriel, on peut définir des espaces vectoriels « plus petits » que l'on nomme « sous-espaces vectoriels ».

Définition 30. (*Sous-espace vectoriel*). Soit \mathcal{E} un espace vectoriel sur \mathbb{K} . On dit que \mathcal{F} est un sous-espace vectoriel de \mathcal{E} si :

1. \mathcal{F} est un espace vectoriel sur \mathbb{K} ;
2. tous les éléments de \mathcal{F} sont inclus dans \mathcal{E} , c'est-à-dire $\mathcal{F} \subset \mathcal{E}$.

Définition 31. (*Sous-espace vectoriel engendré*). Soit \mathcal{E} un espace vectoriel sur \mathbb{K} . On considère un ensemble $\{b_1, b_2, \dots, b_k\}$ d'éléments de \mathcal{E} . L'ensemble des vecteurs u obtenus par des combinaisons linéaires de b_1, b_2, \dots, b_k ,

$$u = \sum_{i=1}^k c_i b_i,$$

avec n'importe quels coefficients c_1, c_2, \dots, c_k de \mathbb{K} , forme un sous-espace vectoriel \mathcal{F} de \mathcal{E} que l'on appelle « sous-espace vectoriel engendré » par $\{b_1, b_2, \dots, b_k\}$. On note :

$$\mathcal{F} = \text{Vect}(b_1, b_2, \dots, b_k) .$$

Remarque : Si les éléments b_1, b_2, \dots, b_k sont « linéairement indépendants » (c'est-à-dire si on ne peut pas exprimer un de ces éléments comme une combinaison linéaire des autres), alors l'ensemble $\{b_1, b_2, \dots, b_k\}$ constitue une base du sous-espace vectoriel engendré $\mathcal{F} = \text{Vect}(b_1, b_2, \dots, b_k)$. Dans ce cas, \mathcal{F} est un espace vectoriel de dimension k . Cette façon de définir un espace vectoriel à partir d'une base est très pratique.

Exemple 1 : Considérons l'espace vectoriel \mathbb{R}^3 et prenons les deux vecteurs $\vec{b}_1 = (1, 1, 1)$ et $\vec{b}_2 = (1, 0, -1)$. On peut définir le sous-espace vectoriel engendré par ces deux vecteurs : $\mathcal{F} = \text{Vect}(\vec{b}_1, \vec{b}_2)$. Tous les vecteurs \vec{u} de \mathcal{F} s'écrivent comme combinaison linéaire de \vec{b}_1 et de \vec{b}_2 :

$$\vec{u} = c_1 \vec{b}_1 + c_2 \vec{b}_2,$$

où c_1 et c_2 sont des coefficients réels. Les vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 sont linéairement indépendants (non colinéaires) et donc l'ensemble $\{\vec{b}_1, \vec{b}_2\}$ est une base de \mathcal{F} . L'espace vectoriel \mathcal{F} est donc de dimension 2.

Exemple 2 : Considérons l'espace vectoriel $F(\mathbb{R}, \mathbb{R})$ des fonctions de \mathbb{R} dans \mathbb{R} et prenons trois fonctions $f_1 : x \mapsto x$, $f_2 : x \mapsto \cos(x)$, $f_3 : x \mapsto \sin(x)$. On peut définir le sous-espace vectoriel engendré par ces trois fonctions : $\mathcal{F} = \text{Vect}(f_1, f_2, f_3)$. Toutes les fonctions g de \mathcal{F} s'écrivent comme combinaison linéaire de f_1 , f_2 et f_3 :

$$g = c_1 f_1 + c_2 f_2 + c_3 f_3,$$

où c_1 , c_2 et c_3 sont des coefficients réels. Les fonctions f_1 , f_2 et f_3 sont linéairement indépendantes et donc l'ensemble $\{f_1, f_2, f_3\}$ est une base de \mathcal{F} . L'espace vectoriel \mathcal{F} est donc de dimension 3.

Exemple 3 : En chimie quantique, une orbitale φ est une fonction de trois variables (x , y et z) à valeurs complexes

$$\begin{aligned} \varphi : \mathbb{R}^3 &\rightarrow \mathbb{C} \\ (x, y, z) &\mapsto \varphi(x, y, z), \end{aligned}$$

c'est-à-dire un élément de l'espace vectoriel $F(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$ des fonctions de \mathbb{R}^3 dans \mathbb{C} . On peut former une orbitale moléculaire ψ par combinaison linéaire de n orbitales atomiques $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$:

$$\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots + c_n \varphi_n,$$

où c_1, c_2, \dots, c_n sont des coefficients complexes. Dans le langage des espaces vectoriels, l'orbitale moléculaire ψ est donc un élément du sous-espace vectoriel engendré par les orbitales atomiques : $\mathcal{F} = \text{Vect}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)$. Les orbitales atomiques $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ sont généralement linéairement indépendantes, de sorte qu'elles forment une base de l'espace vectoriel \mathcal{F} .

4.3 Espaces de Hilbert

Nous allons à présent ajouter le concept de produit scalaire (et de norme associée) à un espace vectoriel. Ceci conduit au concept d'espace de Hilbert.

4.3.1 Produit scalaire, norme et espace de Hilbert

Commençons par la définition du produit scalaire dans un espace vectoriel quelconque.

Définition 32. (*Produit scalaire*). Soit \mathcal{E} un espace vectoriel sur \mathbb{K} . On appelle produit scalaire une fonction, notée $\langle | \rangle$, de \mathcal{E}^2 dans \mathbb{K}

$$\begin{aligned} \langle | \rangle : \mathcal{E}^2 &\rightarrow \mathbb{K} \\ (u, v) &\mapsto \langle u | v \rangle \end{aligned}$$

qui est :

1. symétrique hermitienne : pour tous $u, v \in \mathcal{E}$, $\langle u|v \rangle = \langle v|u \rangle^*$;
2. linéaire à droite : pour tous $u, v, w \in \mathcal{E}$ et pour tous $c, d \in \mathbb{K}$, $\langle u|cv + dw \rangle = c\langle u|v \rangle + d\langle u|w \rangle$;
3. positive : pour tout $u \in \mathcal{E}$, $\langle u|u \rangle \geq 0$;
4. définie : $\langle u|u \rangle = 0 \Leftrightarrow u = 0$.

Le produit scalaire prend donc deux éléments u et v de l'espace vectoriel \mathcal{E} et donne un nombre (réel ou complexe) $\langle u|v \rangle$. Ici, nous avons utilisé la notation très courante en science $z^* = a - ib$ pour désigner le complexe conjugué du nombre complexe $z = a + ib$. En mathématiques, on utilise plutôt la notation \bar{z} pour le complexe conjugué. Dans la définition, $\langle v|u \rangle^*$ désigne donc le complexe conjugué du nombre $\langle v|u \rangle$. Évidemment, pour un espace vectoriel réel ($\mathbb{K} = \mathbb{R}$), le complexe conjugué n'a aucun effet. Dans un espace vectoriel complexe ($\mathbb{K} = \mathbb{C}$), on parle souvent de « produit scalaire hermitien ».

Avec les propriétés 1 et 2, on peut facilement démontrer la propriété suivante dite de semilinéarité à gauche (pour tous $u, v, w \in \mathcal{E}$ et pour tous $c, d \in \mathbb{K}$) :

$$\langle cu + dv|w \rangle = c^* \langle u|v \rangle + d^* \langle v|w \rangle.$$

Remarque : Il existe d'autres notations courantes pour le produit scalaire dans un espace vectoriel général :

$$\langle u, v \rangle, \quad (u|v), \quad (u, v).$$

La notation $\langle u|v \rangle$ que nous avons choisie est la plus courante en chimie quantique.

Le produit scalaire permet d'introduire la notion d'orthogonalité entre deux éléments de l'espace vectoriel.

Définition 33. (*Orthogonalité*). Soit \mathcal{E} un espace vectoriel sur \mathbb{K} muni d'un produit scalaire $\langle | \rangle$. On dit que deux éléments u et v de \mathcal{E} sont orthogonaux si $\langle u|v \rangle = 0$.

Introduisons maintenant la norme associée à un produit scalaire.

Définition 34. (*Norme associée au produit scalaire*). Soit \mathcal{E} un espace vectoriel sur \mathbb{K} muni d'un produit scalaire $\langle | \rangle$. On appelle norme associée au produit scalaire la fonction, notée $\| \cdot \|$, de \mathcal{E} dans \mathbb{R}

$$\begin{aligned} \| \cdot \| : \mathcal{E} &\rightarrow \mathbb{R} \\ u &\mapsto \|u\| = \sqrt{\langle u|u \rangle}. \end{aligned}$$

On peut penser la norme $\|u\|$ comme représentant la « longueur » de u .

Théorème 13. (*Propriétés de la norme*). Soit \mathcal{E} un espace vectoriel sur \mathbb{K} muni de la norme $\| \cdot \|$ (associée à un produit scalaire). La norme a les propriétés suivantes :

1. positive : pour tout $u \in \mathcal{E}$, $\|u\| \geq 0$;
2. définie : $\|u\| = 0 \Leftrightarrow u = 0$;
3. homogène : pour tout $u \in \mathcal{E}$ et pour tout $c \in \mathbb{K}$, $\|c u\| = |c| \|u\|$;

4. inégalité triangulaire : pour tous $u, v \in \mathcal{E}$, $\|u + v\| \leq \|u\| + \|v\|$.

Dans ce théorème, si c est un nombre réel ($\mathbb{K} = \mathbb{R}$), alors $|c|$ désigne la valeur absolue de c . Si c est un nombre complexe ($\mathbb{K} = \mathbb{C}$), alors $|c|$ désigne le module de c .

Définition 35. (*Vecteur normé*). Soit \mathcal{E} un espace vectoriel sur \mathbb{K} muni d'un norme $\| \cdot \|$ (associée à un produit scalaire). On dit qu'un élément u de \mathcal{E} est normé (ou normalisé) si $\|u\| = 1$.

La célèbre inégalité de Cauchy-Schwarz fournit un lien très souvent utile entre le produit scalaire et sa norme associée.

Théorème 14. (*Inégalité de Cauchy-Schwarz*). Soit \mathcal{E} un espace vectoriel sur \mathbb{K} muni d'un produit scalaire $\langle \cdot | \cdot \rangle$ et de sa norme associée $\| \cdot \|$. Pour tous $u, v \in \mathcal{E}$, on a l'inégalité de Cauchy-Schwarz :

$$|\langle u|v \rangle| \leq \|u\| \|v\|.$$

Remarque : Dans le cas d'un espace vectoriel réel ($\mathbb{K} = \mathbb{R}$), l'inégalité de Cauchy-Schwarz signifie que

$$-1 \leq \frac{\langle u|v \rangle}{\|u\| \|v\|} \leq 1,$$

et on peut donc interpréter $\langle u|v \rangle / (\|u\| \|v\|)$ comme le cosinus d'un angle

$$\cos \theta = \frac{\langle u|v \rangle}{\|u\| \|v\|}.$$

On dit que θ est l'angle entre les éléments u et v . Il s'agit d'une généralisation de la notion habituelle d'angle entre deux vecteurs de \mathbb{R}^n à des éléments d'un espace vectoriel réel arbitraire.

Donnons maintenant plusieurs exemples de produits scalaires et de leurs normes associées.

Exemple 1 : Dans l'espace vectoriel \mathbb{R}^n des vecteurs n composantes réelles, on a le produit scalaire entre deux vecteurs $\vec{u} = (u_1, u_2, \dots, u_n)$ et $\vec{v} = (v_1, v_2, \dots, v_n)$ suivant :

$$\langle \vec{u} | \vec{v} \rangle = \vec{u} \cdot \vec{v} = \sum_{i=1}^n u_i v_i.$$

La norme associée est :

$$\|\vec{u}\| = \sqrt{\langle \vec{u} | \vec{u} \rangle} = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_i^2}.$$

Exemple 2 : Dans l'espace vectoriel \mathbb{C}^n des vecteurs n composantes complexes, on a le produit scalaire entre deux vecteurs $\vec{u} = (u_1, u_2, \dots, u_n)$ et $\vec{v} = (v_1, v_2, \dots, v_n)$ suivant :

$$\langle \vec{u} | \vec{v} \rangle = \vec{u}^* \cdot \vec{v} = \sum_{i=1}^n u_i^* v_i.$$

La norme associée est :

$$\|\vec{u}\| = \sqrt{\langle \vec{u} | \vec{u} \rangle} = \sqrt{\sum_{i=1}^n |u_i|^2}.$$

Exemple 3 : Dans l'espace vectoriel $F(\mathbb{R}, \mathbb{C})$ des fonctions de \mathbb{R} dans \mathbb{C} , on définit le produit scalaire suivant (dit « produit scalaire L^2 ») entre deux fonctions f et g (quand l'intégrale existe) :

$$\langle f | g \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)^* g(x) dx.$$

La norme associée est :

$$\|f\| = \sqrt{\langle f | f \rangle} = \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx}.$$

Exemple 4 : En chimie quantique, puisque les orbitales sont des fonctions de trois variables, on utilise la version suivante du produit scalaire L^2 entre deux orbitales φ_1 et φ_2 :

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_1(x, y, z)^* \varphi_2(x, y, z) dx dy dz.$$

Dans ce contexte, le produit scalaire $\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$ est souvent aussi appelé « intégrale de recouvrement » entre φ_1 et φ_2 . La norme associée pour une orbitale φ est :

$$\|\varphi\| = \sqrt{\langle \varphi | \varphi \rangle} = \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x, y, z)|^2 dx dy dz}.$$

Les orbitales sont habituellement choisies normées, c'est-à-dire $\|\varphi\| = 1$.

L'addition du produit scalaire (et de sa norme associée) à un espace vectoriel est résumé par le concept d'espace préhilbertien et d'espace de Hilbert.

Définition 36. (*Espace préhilbertien et espace de Hilbert*). Un espace vectoriel (réel ou complexe) muni d'un produit scalaire $\langle | \rangle$ (et de sa norme associée $\| \|$) s'appelle un « espace préhilbertien » (réel ou complexe). De plus, si l'espace préhilbertien est de dimension finie, on l'appelle aussi « espace de Hilbert » (réel ou complexe).

Remarque : Un espace préhilbertien de dimension infinie peut aussi être un espace de Hilbert mais il y a dans ce cas une condition subtile supplémentaire dite de « complétude ». Nous n'aborderons pas ce cas.

Exemples :

- L'espace vectoriel \mathbb{R}^n muni du produit scalaire précédemment défini est un espace de Hilbert réel de dimension finie n .
- L'espace vectoriel \mathbb{C}^n muni du produit scalaire précédemment défini est un espace de Hilbert complexe de dimension finie n .

- Le sous-espace vectoriel $\text{Vect}(f_1, f_2)$ engendré par les deux fonctions $f_1 : x \mapsto e^{-x^2}$ et $f_2 : x \mapsto x e^{-x^2}$, muni du produit scalaire L^2 précédemment défini, est un espace de Hilbert (réel ou complexe) de dimension finie 2.
- En mécanique quantique, on travaille systématiquement dans un espace de Hilbert. En particulier, en chimie quantique, le sous-espace vectoriel $\text{Vect}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)$ engendré par n orbitales atomiques, muni du produit scalaire L^2 précédemment défini, est un espace de Hilbert de dimension finie n . Ce dernier exemple est une des raisons principales pour laquelle il est important d'avoir un minimum de compréhension des espaces de Hilbert lorsque l'on étudie la chimie !

Exercice 7. (*Orbitales liantes et antiliantes dans la molécule H_2*). On considère la molécule H_2 . On appelle φ_1 et φ_2 les orbitales atomiques 1s des deux atomes d'hydrogène. Ce sont des fonctions réelles de trois variables. Les orbitales moléculaires sont recherchées comme combinaison linéaire des orbitales atomiques :

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2,$$

où les coefficients c_1 et c_2 peuvent être supposés réels. Les orbitales atomiques sont normées, c'est-à-dire $\|\varphi_1\| = \|\varphi_2\| = 1$, mais non-orthogonales, c'est-à-dire $S = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle \neq 0$. Par symétrie spatiale, on a $c_1 = c_2$ pour l'orbitale moléculaire ψ_σ liante, et $c_1 = -c_2$ pour l'orbitale moléculaire ψ_{σ^*} antiliante.

1. Déterminer les coefficients c_1 et c_2 pour les orbitales moléculaires ψ_σ et ψ_{σ^*} en fonction de l'intégrale de recouvrement S afin que ψ_σ et ψ_{σ^*} sont normées.
2. Montrer que ψ_σ et ψ_{σ^*} sont orthogonales.

4.3.2 Base orthonormale et orthonormalisation de Gram-Schmidt

Dans un espace de Hilbert, le produit scalaire permet d'introduire la notion de base orthonormale.

Définition 37. (*Base orthonormale*). Soit \mathcal{E} un espace de Hilbert (réel ou complexe) de dimension finie n . Une base (finie) $\{e_1, e_2, \dots, e_n\}$ de \mathcal{E} est orthonormale si, pour $1 \leq i \leq n$ et $1 \leq j \leq n$,

$$\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{i,j} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j, \end{cases}$$

où $\delta_{i,j}$ s'appelle le symbole delta de Kronecker.

Autrement dit, pour une base orthonormale, chaque élément est normé ($\|e_i\| = 1$) et les éléments sont orthogonaux deux à deux ($\langle e_i | e_j \rangle = 0$ pour $i \neq j$).

Les bases orthonormales sont très pratiques. Par exemple, supposons que nous voulions décomposer un élément u de \mathcal{E} dans une base orthonormale $\{e_1, e_2, \dots, e_n\}$. On veut donc trouver les coefficients (uniques) c_1, c_2, \dots, c_n de \mathbb{K} tel que

$$u = \sum_{j=1}^n c_j e_j.$$

Le coefficient c_i est simplement donné par le produit scalaire entre e_i et u , c'est-à-dire $c_i = \langle e_i | u \rangle$. On peut vérifier cela en insérant le développement de u dans $\langle e_i | u \rangle$ et en utilisant $\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{i,j}$:

$$\langle e_i | u \rangle = \sum_{j=1}^n c_j \langle e_i | e_j \rangle = \sum_{j=1}^n c_j \delta_{i,j} = c_i.$$

De plus, le produit scalaire et la norme s'expriment simplement dans une base orthonormale. Considérons deux éléments u et v de \mathcal{E} , décomposés dans une base orthonormale $\{e_1, e_2, \dots, e_n\}$:

$$u = \sum_{i=1}^n c_i e_i,$$

et

$$v = \sum_{j=1}^n d_j e_j,$$

où c_1, c_2, \dots, c_n et d_1, d_2, \dots, d_n sont les composantes de u et v dans la base. Le produit scalaire de u et v est

$$\langle u | v \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^n c_i e_i \middle| \sum_{j=1}^n d_j e_j \right\rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* d_j \langle e_i | e_j \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* d_j \delta_{i,j} = \sum_{i=1}^n c_i^* d_i.$$

La norme de u est

$$\|u\| = \sqrt{\langle u | u \rangle} = \sqrt{\sum_{i=1}^n |c_i|^2}.$$

Si nous avons une base $\{b_1, b_2, \dots, b_n\}$ non-orthonormale ($\langle b_i | b_j \rangle \neq \delta_{i,j}$), alors on peut former une base orthonormale par un procédé d'orthonormalisation. Le plus connu est le procédé d'orthonormalisation de Gram-Schmidt.

Théorème 15. (*Orthonormalisation de Gram-Schmidt*). Soit \mathcal{E} un espace de Hilbert (réel ou complexe) de dimension finie n . Si $\{b_1, b_2, \dots, b_n\}$ est une base non-orthonormale de \mathcal{E} , alors on peut former une base orthonormale $\{e_1, e_2, \dots, e_n\}$ de \mathcal{E} par le procédé d'orthonormalisation de Gram-Schmidt suivant :

— on forme le premier vecteur e_1 en normant b_1

$$e_1 = \frac{b_1}{\|b_1\|};$$

— on définit un vecteur intermédiaire e'_2 qui est orthogonal à e_1 ($\langle e_1 | e'_2 \rangle = 0$)

$$e'_2 = b_2 - \langle e_1 | b_2 \rangle e_1,$$

puis on forme le deuxième vecteur e_2 en normant e'_2

$$e_2 = \frac{e'_2}{\|e'_2\|};$$

- on définit un vecteur intermédiaire e'_3 qui est orthogonal à e_1 et à e_2 ($\langle e_1|e'_3 \rangle = 0$ et $\langle e_2|e'_3 \rangle = 0$)

$$e'_3 = b_3 - \langle e_1|b_3 \rangle e_1 - \langle e_2|b_3 \rangle e_2,$$

puis on forme le troisième vecteur e_3 en normant e'_3

$$e_3 = \frac{e'_3}{\|e'_3\|};$$

- on définit un vecteur intermédiaire e'_4 qui est orthogonal à e_1 , e_2 et e_3 ($\langle e_1|e'_4 \rangle = 0$, $\langle e_2|e'_4 \rangle = 0$ et $\langle e_3|e'_4 \rangle = 0$)

$$e'_4 = b_4 - \langle e_1|b_4 \rangle e_1 - \langle e_2|b_4 \rangle e_2 - \langle e_3|b_4 \rangle e_3,$$

puis on forme le quatrième vecteur e_4 en normant e'_4

$$e_4 = \frac{e'_4}{\|e'_4\|};$$

et ainsi de suite jusqu'au dernier vecteur e_n .

On peut vérifier que les vecteurs e_1, e_2, \dots, e_n sont bien orthonormés. Le vecteur e_1 est bien normé :

$$\|e_1\| = \left\| \frac{b_1}{\|b_1\|} \right\| = \frac{\|b_1\|}{\|b_1\|} = 1.$$

Le vecteur e'_2 est bien orthogonal à e_1 :

$$\langle e_1|e'_2 \rangle = \langle e_1|(b_2 - \langle e_1|b_2 \rangle e_1) \rangle = \langle e_1|b_2 \rangle - \langle e_1|b_2 \rangle \langle e_1|e_1 \rangle = \langle e_1|b_2 \rangle - \langle e_1|b_2 \rangle = 0,$$

et le vecteur e_2 est bien normé :

$$\|e_2\| = \left\| \frac{e'_2}{\|e'_2\|} \right\| = \frac{\|e'_2\|}{\|e'_2\|} = 1.$$

Le vecteur e'_3 est bien orthogonal à e_1 et à e_2 :

$$\begin{aligned} \langle e_1|e'_3 \rangle &= \langle e_1|(b_3 - \langle e_1|b_3 \rangle e_1 - \langle e_2|b_3 \rangle e_2) \rangle \\ &= \langle e_1|b_3 \rangle - \langle e_1|b_3 \rangle \langle e_1|e_1 \rangle - \langle e_2|b_3 \rangle \langle e_1|e_2 \rangle \\ &= \langle e_1|b_3 \rangle - \langle e_1|b_3 \rangle = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle e_2|e'_3 \rangle &= \langle e_2|(b_3 - \langle e_1|b_3 \rangle e_1 - \langle e_2|b_3 \rangle e_2) \rangle \\ &= \langle e_2|b_3 \rangle - \langle e_1|b_3 \rangle \langle e_2|e_1 \rangle - \langle e_2|b_3 \rangle \langle e_2|e_2 \rangle \\ &= \langle e_2|b_3 \rangle - \langle e_2|b_3 \rangle = 0, \end{aligned}$$

et le vecteur e_3 est bien normé :

$$\|e_3\| = \left\| \frac{e'_3}{\|e'_3\|} \right\| = \frac{\|e'_3\|}{\|e'_3\|} = 1.$$

Et ainsi de suite.

Illustrons maintenant le procédé d'orthonormalisation de Gram-Schmidt sur la construction des célèbres « polynômes de Legendre ». On considère l'espace vectoriel $P_n([-1, 1], \mathbb{R})$

des fonctions polynomiales de $[-1, 1]$ dans \mathbb{R} de degré inférieur ou égal à n . Cet espace vectoriel possède une base finie de fonctions polynomiales (de $[-1, 1]$ dans \mathbb{R}) $\{b_0, b_1, b_2, \dots, b_n\}$ où $b_0 : x \mapsto 1$, $b_1 : x \mapsto x$, $b_2 : x \mapsto x^2$, ..., $b_n : x \mapsto x^n$. Il s'agit donc d'un espace vectoriel réel de dimension finie $n + 1$. Pour deux fonctions polynomiales p et q de l'espace $P_n([-1, 1], \mathbb{R})$, on définit la version suivante du produit scalaire L^2 :

$$\langle p|q \rangle = \int_{-1}^1 p(x) q(x) dx.$$

Muni de ce produit scalaire, $P_n([-1, 1], \mathbb{R})$ est un espace de Hilbert réel. On peut vérifier que la base $\{b_0, b_1, b_2, \dots, b_n\}$ n'est pas orthonormale. En effet, les normes des différentes fonctions de cette base ne sont pas égales à 1 :

$$\|b_0\|^2 = \langle b_0|b_0 \rangle = \int_{-1}^1 b_0(x)^2 dx = \int_{-1}^1 1 dx = 2,$$

$$\|b_1\|^2 = \langle b_1|b_1 \rangle = \int_{-1}^1 b_1(x)^2 dx = \int_{-1}^1 x^2 dx = \frac{2}{3},$$

$$\|b_2\|^2 = \langle b_2|b_2 \rangle = \int_{-1}^1 b_2(x)^2 dx = \int_{-1}^1 x^4 dx = \frac{2}{5},$$

$$\|b_3\|^2 = \langle b_3|b_3 \rangle = \int_{-1}^1 b_3(x)^2 dx = \int_{-1}^1 x^6 dx = \frac{2}{7},$$

etc. De plus, les produits scalaires entre les différentes fonctions de cette base ne sont pas tous nuls :

$$\langle b_0|b_1 \rangle = \int_{-1}^1 b_0(x)b_1(x)dx = \int_{-1}^1 x dx = 0,$$

$$\langle b_0|b_2 \rangle = \int_{-1}^1 b_0(x)b_2(x)dx = \int_{-1}^1 x^2 dx = \frac{2}{3},$$

$$\langle b_0|b_3 \rangle = \int_{-1}^1 b_0(x)b_3(x)dx = \int_{-1}^1 x^3 dx = 0,$$

$$\langle b_1|b_2 \rangle = \int_{-1}^1 b_1(x)b_2(x)dx = \int_{-1}^1 x^3 dx = 0,$$

$$\langle b_1|b_3 \rangle = \int_{-1}^1 b_1(x)b_3(x)dx = \int_{-1}^1 x^4 dx = \frac{2}{5},$$

$$\langle b_2|b_3 \rangle = \int_{-1}^1 b_2(x)b_3(x)dx = \int_{-1}^1 x^5 dx = 0,$$

etc. Appliquons donc la procédure de Gram-Schmidt pour construire une base orthonormale $\{e_0, e_1, e_2, \dots, e_n\}$ de $P_n([-1, 1], \mathbb{R})$. La première fonction e_0 est obtenue en normant b_0 :

$$e_0 = \frac{b_0}{\|b_0\|} = \frac{1}{\sqrt{2}}b_0,$$

ou, plus explicitement, il s'agit de la fonction $e_0 : x \mapsto 1/\sqrt{2}$. On calcule ensuite une fonction intermédiaire e'_1 par :

$$e'_1 = b_1 - \langle e_0 | b_1 \rangle e_0 = b_1,$$

car $\langle e_0 | b_1 \rangle = (1/\sqrt{2})\langle b_0 | b_1 \rangle = 0$. La deuxième fonction e_1 est obtenue en normant e'_1 :

$$e_1 = \frac{e'_1}{\|e'_1\|} = \sqrt{\frac{3}{2}}b_1,$$

ou, plus explicitement, il s'agit de la fonction $e_1 : x \mapsto \sqrt{3/2} x$. On calcule ensuite une fonction intermédiaire e'_2 par :

$$e'_2 = b_2 - \langle e_0 | b_2 \rangle e_0 - \langle e_1 | b_2 \rangle e_1 = b_2 - \frac{2}{3\sqrt{2}}e_0 = b_2 - \frac{1}{3}b_0,$$

car $\langle e_0 | b_2 \rangle = (1/\sqrt{2})\langle b_0 | b_2 \rangle = 2/(3\sqrt{2})$ et $\langle e_1 | b_2 \rangle = \sqrt{3/2}\langle b_1 | b_2 \rangle = 0$. La troisième fonction e_2 est obtenue en normant e'_2 :

$$e_2 = \frac{e'_2}{\|e'_2\|},$$

avec

$$\begin{aligned} \|e'_2\|^2 &= \langle e'_2 | e'_2 \rangle = \langle b_2 - (1/3)b_0 | b_2 - (1/3)b_0 \rangle \\ &= \langle b_2 | b_2 \rangle + (1/9)\langle b_0 | b_0 \rangle - (1/3)\langle b_2 | b_0 \rangle - (1/3)\langle b_0 | b_2 \rangle \\ &= \frac{2}{5} + \frac{2}{9} - \frac{4}{9} = \frac{8}{45}, \end{aligned}$$

où l'on a utilisé $\langle b_2 | b_2 \rangle = 2/5$, $\langle b_0 | b_0 \rangle = 2$, $\langle b_2 | b_0 \rangle = \langle b_0 | b_2 \rangle = 2/3$. On arrive donc à l'expression de e_2 :

$$e_2 = \sqrt{\frac{45}{8}} \left(b_2 - \frac{1}{3}b_0 \right),$$

ou, plus explicitement, il s'agit de la fonction $e_2 : x \mapsto \sqrt{45/8}(x^2 - 1/3)$. On calcule ensuite une fonction intermédiaire e'_3 par :

$$e'_3 = b_3 - \langle e_0 | b_3 \rangle e_0 - \langle e_1 | b_3 \rangle e_1 - \langle e_2 | b_3 \rangle e_2 = b_3 - \frac{2}{5}\sqrt{\frac{3}{2}}e_1 = b_3 - \frac{3}{5}b_1,$$

car $\langle e_0 | b_3 \rangle = (1/\sqrt{2})\langle b_0 | b_3 \rangle = 0$, $\langle e_1 | b_3 \rangle = \sqrt{3/2}\langle b_1 | b_3 \rangle = (2/5)\sqrt{3/2}$ et $\langle e_2 | b_3 \rangle = \sqrt{45/8}(\langle b_2 | b_3 \rangle - (1/3)\langle b_0 | b_3 \rangle) = 0$. La quatrième fonction e_3 est obtenue en normant e'_3 :

$$e_3 = \frac{e'_3}{\|e'_3\|},$$

avec

$$\begin{aligned} \|e'_3\|^2 &= \langle e'_3 | e'_3 \rangle = \langle b_3 - (3/5)b_1 | b_3 - (3/5)b_1 \rangle \\ &= \langle b_3 | b_3 \rangle + (9/25)\langle b_1 | b_1 \rangle - (3/5)\langle b_3 | b_1 \rangle - (3/5)\langle b_1 | b_3 \rangle \\ &= \frac{2}{7} + \frac{6}{25} - \frac{12}{25} = \frac{8}{175}, \end{aligned}$$

où l'on a utilisé $\langle b_3 | b_3 \rangle = 2/7$, $\langle b_1 | b_1 \rangle = 2/3$, $\langle b_3 | b_1 \rangle = \langle b_1 | b_3 \rangle = 2/5$. On arrive donc à l'expression de e_3 :

$$e_3 = \sqrt{\frac{175}{8}} \left(b_3 - \frac{3}{5}b_1 \right),$$

ou, plus explicitement, il s'agit de la fonction $e_3 : x \mapsto \sqrt{175/8}(x^3 - (3/5)x)$. Et ainsi de suite. Les fonctions polynomiales e_0, e_1, e_2 , etc... sont les polynômes de Legendre normés. La base orthonormale des polynômes de Legendre $\{e_1, e_2, \dots, e_n\}$ peut être par exemple utilisée pour approcher une fonction continue f de $[-1, 1]$ dans \mathbb{R} sous la forme d'un développement $f \approx \sum_{i=0}^n c_i e_i$ où les coefficients sont donnés par $c_i = \langle e_i | f \rangle = \int_{-1}^1 e_i(x)f(x)dx$. L'idée est que, si la fonction f est compliquée, alors il est plus facile de travailler avec l'approximation polynomiale $\sum_{i=0}^n c_i e_i$ (par exemple, on peut l'intégrer facilement).

Les polynômes de Legendre sont un exemple de « polynômes orthogonaux ». Suivant le domaine en x et la définition du produit scalaire que l'on se donne, il existe différents polynômes orthogonaux : polynômes de Legendre, polynômes de Hermite, polynômes de Laguerre,... Ces polynômes orthogonaux interviennent dans une multitude d'applications en sciences. Par exemple, les polynômes de Laguerre interviennent dans la partie radiale des orbitales de l'atome d'hydrogène.

4.3.3 Notation « bra-ket »

En mécanique quantique, et en particulier en chimie quantique, les « états » (ou « fonctions d'onde ») d'un système sont des éléments d'un espace de Hilbert \mathcal{E} complexe (l'espace de tous les états possibles du système). Un état du système $\psi \in \mathcal{E}$ est donc un vecteur (au sens d'un élément d'un espace vectoriel). Pour bien s'en rappeler, on pourrait penser le noter avec une flèche « $\vec{\psi}$ » mais cette notation est habituellement réservée pour les vecteurs de \mathbb{R}^2 ou \mathbb{R}^3 . Le physicien Paul Dirac (un des fondateurs de la mécanique quantique) a proposé d'utiliser la notation « $|\psi\rangle$ » appelée « ket ». Les kets sont donc les éléments d'un espace de Hilbert \mathcal{E} . Cette notation a l'avantage de bien différencier les éléments de \mathcal{E} et les scalaires (c'est-à-dire ici les éléments de \mathbb{C}). Par exemple, la décomposition d'un élément $\psi \equiv |\psi\rangle \in \mathcal{E}$ dans une base $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots, |\varphi_n\rangle\}$ de \mathcal{E} (supposé ici de dimension finie) s'écrit avec cette notation :

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^n c_i |\varphi_i\rangle,$$

où c_1, c_2, \dots, c_n sont des coefficients complexes.

A chaque ket $\psi \equiv |\psi\rangle \in \mathcal{E}$, on peut alors associer un « bra », noté « $\langle\psi|$ », qui est défini comme la fonction de \mathcal{E} dans \mathbb{C} qui au ket $\phi \equiv |\phi\rangle \in \mathcal{E}$ associe le résultat du produit

scalaire entre ψ et ϕ :

$$\begin{aligned}\langle \psi | : \mathcal{E} &\rightarrow \mathbb{C} \\ |\phi\rangle &\mapsto \langle \psi | \phi \rangle.\end{aligned}$$

On peut alors voir le produit scalaire $\langle \psi | \phi \rangle$ comme l'action du bra $\langle \psi |$ sur le ket $|\phi\rangle$. En anglais le symbole « $\langle | \rangle$ » se dit « bracket ». C'est ce qui explique le choix des noms « bra » et « ket », comme si on avait décomposé le « bracket » en deux parties. Cette notation bra-ket est utilisée partout en mécanique quantique et est extrêmement pratique.

Corrigé des exercices

Exercice 7

1. Pour l'orbitale moléculaire ψ_σ liante, on a $c_1 = c_2$ et on peut donc écrire :

$$\psi_\sigma = c_1 (\varphi_1 + \varphi_2).$$

Calculons le carré de la norme de ψ_σ :

$$\begin{aligned} \|\psi_\sigma\|^2 &= \langle \psi_\sigma | \psi_\sigma \rangle = \langle c_1 (\varphi_1 + \varphi_2) | c_1 (\varphi_1 + \varphi_2) \rangle \\ &= c_1^2 (\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle). \end{aligned}$$

Puisque les orbitales atomiques φ_1 et φ_2 sont normées, on a :

$$\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = \|\varphi_1\|^2 = 1,$$

et

$$\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = \|\varphi_2\|^2 = 1.$$

De plus, l'intégrale de recouvrement est

$$S = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle.$$

On a donc

$$\|\psi_\sigma\|^2 = c_1^2 (2 + 2S).$$

Pour que ψ_σ soit normée, c'est-à-dire $\|\psi_\sigma\|^2 = 1$, on doit donc avoir

$$2c_1^2(1 + S) = 1,$$

ce qui conduit à

$$c_1 = \pm \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}}.$$

Le signe global de ψ_σ n'a pas signification physique, on choisira donc c_1 positif :

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}}.$$

Pour l'orbitale moléculaire ψ_{σ^*} antiliante, on a $c_1 = -c_2$ et on peut donc écrire :

$$\psi_{\sigma^*} = c_1 (\varphi_1 - \varphi_2).$$

Calculons le carré de la norme de ψ_{σ^*} :

$$\begin{aligned} \|\psi_{\sigma^*}\|^2 &= \langle \psi_{\sigma^*} | \psi_{\sigma^*} \rangle = \langle c_1 (\varphi_1 - \varphi_2) | c_1 (\varphi_1 - \varphi_2) \rangle \\ &= c_1^2 (\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle - \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle - \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle). \end{aligned}$$

On a donc

$$\|\psi_{\sigma^*}\|^2 = c_1^2 (2 - 2S).$$

Pour que ψ_{σ^*} soit normée, c'est-à-dire $\|\psi_{\sigma^*}\|^2 = 1$, on doit donc avoir

$$2c_1^2(1 - S) = 1,$$

ce qui conduit à

$$c_1 = \pm \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}}.$$

Le signe global de ψ_{σ^*} n'a pas signification physique, on choisira donc c_1 positif :

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}}.$$

En conclusion, les expressions des orbitales moléculaires ψ_{σ} et ψ_{σ^*} sont :

$$\psi_{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}} (\varphi_1 + \varphi_2),$$

et

$$\psi_{\sigma^*} = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}} (\varphi_1 - \varphi_2).$$

Notez que pour faire ces calculs nous n'avons pas eu besoin d'explicitier l'expression du produit scalaire $\langle | \rangle$. C'est uniquement lorsque nous avons besoin de calculer la valeur numérique de S que nous devons explicitier l'expression du produit scalaire :

$$S = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_1(x, y, z) \varphi_2(x, y, z) dx dy dz,$$

que l'on peut calculer si on connaît les expressions de $\varphi_1(x, y, z)$ et $\varphi_2(x, y, z)$.

2. Montrons que les orbitales moléculaires ψ_{σ} et ψ_{σ^*} sont orthogonales. Pour cela, on calcule leur produit scalaire :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\sigma} | \psi_{\sigma^*} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}} (\varphi_1 + \varphi_2) \middle| \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}} (\varphi_1 - \varphi_2) \right\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}} \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}} (\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle - \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle - \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}} \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}} (1 - 1 - S + S) = 0. \end{aligned}$$

Le produit scalaire entre ψ_{σ} et ψ_{σ^*} est nul. Les orbitales moléculaires ψ_{σ} et ψ_{σ^*} sont donc orthogonales.