Université Pierre et Marie Curie (Paris 6)

CHIM202 (Atomistique et Liaison Chimique)

TE 3 : Formalisme de la mécanique quantique

1 Définitions

1. Définir les notions de *vecteur*, *application linéaire*, *vecteur propre*, *valeur propre*, *produit scalaire*, *fonction* et *opérateur*.
2. Pourquoi les fonctions $f(x)$ sont-elles des vecteurs ? Dans quel espace ?

2 Fonctions et valeurs propres d'un opérateur

1. Les fonctions $\Psi_1(x) = \mathrm{e}^{\,\mathrm{a}x}$ et $\Psi_2(x) = \mathrm{e}^{\,\mathrm{a}x^2}$ sont-elles fonctions propres de l'opérateur $\frac{d}{dx}$?
2. La fonction $\Psi_3(x) = \cos(\mathrm{a}x)$ est-elle fonction propre des opérateurs $\frac{d}{dx}$ et $\frac{d^2}{dx^2}$?
3. Parmi les fonctions suivantes, quelles sont les fonctions propres de l'opérateur inversion I qui transforme x en $-\,x$: (a) $\Psi_4(x) = x^3 \;-\; kx$ (b) $\Psi_5(x) = \cos(kx)$ (c) $\Psi_6(x) = x^2 \;+\; 3x \;-\; 1$

3 Commutateurs

Soient trois opérateurs linéaires A, B et C. On rappelle que le commutateur de A et B est défini par l'opérateur [A,B] = AB - BA.

1. Calculer [B,A], [A,B+C], [AB,C], [A,BC] en fonction de [A,B], [A,C] et [B,C].
2. Montrer que [A,[B,C]] + [B,[C,A]] + [C,[A,B]] = 0.
3. Calculer [A,B] pour :

   (a)
   $$\mathrm{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \qquad \mathrm{B} = \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}$$

   (b)
   $$\mathrm{A} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 2 \\ 0 & 2 & -1 \end{pmatrix} \qquad \mathrm{B} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

4. Soit [A,B] = 0 et x vecteur propre non-dégénéré de A avec valeur propre λ (*i.e.* il n'existe pas d'espace multidimensionnel avec cette valeur propre). Montrer que x est également vecteur propre de B.
5. Montrer que les opérateurs x et $\mathrm{p}_x = -\, i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dx}}$ ne commutent pas.

4 Opérateur moment cinétique L

En mécanique classique, le moment cinétique $\overrightarrow{\mathbf{L}}$ permet de caractériser le mouvement de rotation d'un mobile par rapport à un point fixe. Si $\overrightarrow{\mathbf{r}}$ est le vecteur qui désigne la position du mobile par rapport au point fixe et $\overrightarrow{\mathbf{p}}$ celui correspondant à sa quantité de mouvement, le moment cinétique est défini comme :

$$\overrightarrow{\mathbf{L}} = \overrightarrow{\mathbf{r}} \wedge \overrightarrow{\mathbf{p}}$$

$$\overrightarrow{\mathbf{L}} = \begin{pmatrix} \mathrm{L}_x \\ \mathrm{L}_y \\ \mathrm{L}_z \end{pmatrix}$$

Les opérateurs associés aux trois composantes de $\vec{\mathbf{L}}$ sont obtenus en substituant è chaque grandeur apparaissant dans le produit vectoriel son opérateur associé :

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{x} & \rightarrow & \widehat{\mathrm{x}} = \mathrm{x} \\ \mathrm{p_x} & \rightarrow & \widehat{\mathrm{p}_x} = -\, \mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dx}} \end{array}$$

1. Etablir l'expression des opérateurs $\widehat{\mathrm{L}}_x$, $\widehat{\mathrm{L}}_y$ et $\widehat{\mathrm{L}}_z$.
2. (a) Calculer le commutateur $[\widehat{\mathrm{L}}_x, \widehat{\mathrm{L}}_y]$.
   (b) En déduire, par permutation circulaire, les deux commutateurs $[\widehat{\mathrm{L}}_y, \widehat{\mathrm{L}}_z]$ et $[\widehat{\mathrm{L}}_z, \widehat{\mathrm{L}}_x]$.
3. L'opérateur associé au carré du moment cinétique $\vec{\mathbf{L}}$ s'écrit sous la forme :

$$\widehat{\mathrm{L}^2} = \widehat{\mathrm{L}}_x^2 + \widehat{\mathrm{L}}_y^2 + \widehat{\mathrm{L}}_z^2$$

   (a) Etablir l'expression des quantités $\widehat{\mathrm{L}}_y^2\widehat{\mathrm{L}}_z - \widehat{\mathrm{L}}_z\widehat{\mathrm{L}}_y^2$ et $\widehat{\mathrm{L}}_x^2\widehat{\mathrm{L}}_z - \widehat{\mathrm{L}}_z\widehat{\mathrm{L}}_x^2$
   (b) Sachant qu'un opérateur commute systématiquement avec son carré, comme par exemple $\widehat{\mathrm{L}}_z$:

$$[\widehat{\mathrm{L}}_z^2,\widehat{\mathrm{L}}_z] = \widehat{\mathrm{L}}_z^2\widehat{\mathrm{L}}_z - \widehat{\mathrm{L}}_z\widehat{\mathrm{L}}_z^2 = 0$$

      i. Calculer le commutateur $[\widehat{\mathrm{L}}^2, \widehat{\mathrm{L}}_z]$.
      ii. Qu'en conclure quant aux fonctions propres de ces deux opérateurs ?

5 Opérateurs hermitiques

Soit un opérateur linéaire A agissant sur des fonctions à une variable du type $f(x)$ tel que $x \in]-\infty, +\infty[$ et $\lim_{\pm\infty} f = 0$. L'opérateur adjoint de A, noté A^+, est défini par son action :

$$\int \mathrm{g}^*(x)\mathrm{A}^+\mathrm{f}(x)\mathrm{d}x \ = \ (\int \mathrm{f}^*(x)\mathrm{A}\mathrm{g}(x)\mathrm{d}x)^*$$

On dit que A est hermitique si $\mathrm{A} = \mathrm{A}^+$.

1. Les opérateurs $\mathrm{A}_1 = x$ et $\mathrm{A}_2 = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dx}}$ sont-ils hermitiques ?
2. Démontrer que l'opérateur p_x est hermitique.
3. Soit l'opérateur hermitique A.
   (a) Montrer que ses valeurs propres sont réelles.
   (b) Montrer que deux vecteurs propres f et g associés à des valeurs propres distinctes sont orthogonaux, c'est-à-dire $\int g^*(x)f(x)dx \ = \ 0$.
   (c) Soient A, B et C = AB hermitiques. Montrer que [A,B] = 0.
4. Soit U opérateur unitaire, *i.e.* $\mathrm{UU}^+ = \mathrm{U}^+\mathrm{U} = 1$ et $\mathrm{B} = \mathrm{U}^+\mathrm{AU}$. Montrer que $\mathrm{A} = \mathrm{UBU}^+$.