

CHAPITRE III

LES OPERATEURS DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

Christian Ducauze et Hervé This

1 - PROPRIÉTÉS ESSENTIELLES DES OPERATEURS UTILISES

Les opérateurs fonctionnels représentent des applications d'un ensemble de fonctions sur lui-même : les fonctions considérées ici sont celles qui agissent sur les points de l'espace.

Les opérateurs fonctionnels peuvent être éventuellement explicités sous forme d'opérations : multiplication par une constante réelle ou imaginaire, fonction numérique des coordonnées $\partial_x, \partial_y, \partial_z$, inversion, etc.

Il existe entre ces opérateurs les mêmes relations algébriques qu'entre les grandeurs qu'ils représentent :

$$(\hat{G} + \hat{H})\psi = \hat{G}\psi + \hat{H}\psi$$

$$(\lambda\hat{G})\psi = \lambda.(\hat{G}\psi)$$

$$(\hat{G}\hat{H})\psi = \hat{G}(\hat{H}\psi)$$

En règle générale, les opérateurs ne commutent pas : $\hat{G}\hat{H} \neq \hat{H}\hat{G}$.

C'est le cas, par exemple, pour l'opérateur première coordonnée et l'opérateur dérivée partielle par rapport à la première coordonnée : $x\partial_x \neq \partial_x x$.

De ce fait, l'opérateur commutateur $\hat{G}\hat{H} - \hat{H}\hat{G}$ n'est pas nul dans le cas général.

Dans le cas où $\hat{G}\hat{H} - \hat{H}\hat{G} = \pm \hbar i$, on dit que les grandeurs physiques sont complémentaires, comme cela est exprimé dans le principe d'incertitude d'Heisenberg.

Les opérateurs utilisés en mécanique quantique sont linéaires, ce qui signifie que :

$$\forall (\lambda, \mu) \in \mathfrak{R}^2, \forall (\varphi, \psi) \forall Q^2, \quad \hat{G}(\lambda\varphi + \mu\psi) = \lambda\hat{G}\varphi + \mu\hat{G}\psi.$$

Remarque : Ce n'est pas le cas de tous les opérateurs fonctionnels, par exemple pour une fonction de fonction ou si on élève au carré.

2 – FONCTIONS PROPRES ET VALEURS PROPRES D'UN OPERATEUR

En général $g = \frac{\hat{G}\psi}{\psi}$ conduit à $g(x, y, z)$ et l'on ne peut définir alors qu'une valeur moyenne de cette grandeur physique qui, comme on l'a déjà vu, s'écrit $\bar{g} = \int \psi^* \hat{G}\psi$ dans le cas où ψ est normée. Cependant g est parfois une constante, comme par exemple l'énergie totale liée au mouvement ou le module de la quantité de mouvement, lorsque le mouvement a lieu dans un champ de forces centrales. Dans ce cas, g n'est pas alors quelconque, mais liée à l'expression \hat{G} .

Quand g est une constante, ψ est une fonction propre de \hat{G} associée à la valeur propre g .

Remarque : Les fonctions propres d'un opérateur linéaire ne sont définies qu'à une constante multiplicative près. En effet : $\hat{G}\psi = g.\psi \Rightarrow \lambda \hat{G}\psi = \lambda g\psi = g\lambda\psi = \hat{G}(\lambda\psi)$.

3 – NOTION D'OPERATEUR HERMITIQUE

Alors que les opérateurs utilisés en mécanique quantique sont très souvent complexes, les grandeurs physiques qu'ils permettent de calculer sont toujours réelles. De ce fait, les opérateurs de la mécanique quantique doivent satisfaire un certain nombre de conditions pour que leurs valeurs propres ou les valeurs moyennes qu'ils permettent de calculer soient réelles.

Pour remplir ces conditions, on démontre que : si \hat{G} est tel que $\forall (\varphi, \psi) \in Q^2$, $(\varphi, \hat{G}\psi) = (\psi, \hat{G}\varphi)^*$, \hat{G} est alors un hermitien. Les opérateurs de ce type sont dits « opérateurs hermitiques ».

On peut démontrer, comme indiqué dans le tableau IV, que les fonctions propres d'un opérateur hermitique associées à des valeurs propres différentes sont orthogonales.

[TABLEAU IV]

**ORTHOGONALITE DES FONCTIONS PROPRES D'UN OPERATEUR
HERMITIQUE APPARTENANT A DES VALEURS PROPRES
DIFFERENTES**

\hat{G} est un Hermitien $\Leftrightarrow \forall \varphi$ et $\psi \in \square$, $\hat{G} / (\varphi, \hat{G}\psi) = (\psi, \hat{G}\varphi)^*$

$$\left. \begin{array}{l} \hat{G}\psi_1 = g_1\psi_1 \\ \hat{G}\psi_2 = g_2\psi_2 \end{array} \right\} g_1 \neq g_2 \quad ; \quad g_1, g_2 \in \square$$

$$(\psi_1, \hat{G}\psi_2) = (\psi_1, g_2\psi_2) = g_2(\psi_1, \psi_2)$$

$$(\psi_2, \hat{G}\psi_1) = (\psi_2, g_1\psi_1) = g_1(\psi_2, \psi_1) = g_1^*(\psi_1, \psi_2)^* \text{ car } g_1 = g_1^* \in \square$$

$$(\psi_2, \hat{G}\psi_1)^* = g_1(\psi_1, \psi_2)$$

$$\begin{aligned} \hat{G} \text{ est un Hermitien} &\Leftrightarrow (\psi_1, \hat{G}\psi_2) = (\psi_2, \hat{G}\psi_1)^* \\ &\Leftrightarrow g_2(\psi_1, \psi_2) = g_1(\psi_1, \psi_2) \\ &\Leftrightarrow (g_1 - g_2)(\psi_1, \psi_2) = 0 \\ &\Leftrightarrow (\psi_1, \psi_2) = 0 \\ &\qquad\qquad\qquad \text{car } g_1 \neq g_2 \end{aligned}$$

Les fonctions propres d'un opérateur linéaire n'étant définies qu'à une constante près, il est toujours possible de les choisir normalisées. En conséquence, en ne prenant qu'une seule fonction propre pour chaque valeur propre de l'opérateur, on obtient un ensemble de fonctions orthonormées.

4 – NOTION D'OPÉRATEUR SINGULIER ET VALEURS PROPRES DÉGÉNÉRÉES

Dans le cas général, la fonction propre associée à une valeur propre donnée n'est définie qu'à une constante multiplicative près, réelle ou complexe, mais la normalisation réduit encore l'arbitraire de cette constante à un facteur de module 1 de la forme $e^{i\alpha}$, où $\alpha \in \mathfrak{R}$.

Par suite, pour un opérateur \hat{G} , à g ne correspond qu'une seule fonction ψ , à la constante multiplicative près. On dit alors que \hat{G} est un opérateur régulier.

Dans le cas contraire, lorsqu'à une même valeur propre g de \hat{G} correspondent plusieurs fonctions propres qui ne peuvent se déduire les unes des autres par multiplication par une constante, on dit que \hat{G} est un opérateur singulier (ou dégénéré) et que l'on a affaire à des valeurs propres dégénérées.

Remarque 1: On sait, par exemple, qu'il y a dégénérescence en ℓ des niveaux énergétiques de l'atome d'hydrogène, car plusieurs fonctions d'onde ψ_m linéairement indépendantes correspondent à une même valeur de ℓ .

Remarque 2: Si l'on connaît un certain nombre de fonctions propres $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4 \dots$ associées à une même valeur propre de l'opérateur \hat{G} , toute fonction de la forme : $\psi = \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 + \lambda_3 \psi_3 + \lambda_4 \psi_4 + \dots$ est également fonction propre de \hat{G} , en raison de la linéarité de l'opérateur \hat{G} .

L'ensemble des fonctions propres associées à la même valeur propre d'un opérateur constitue une variété linéaire de l'espace de Hilbert H construite sur le corps des complexes et la base des fonctions $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4 \dots$ que l'on peut choisir orthonormées.

5 – REPRÉSENTATION MATRICIELLE DES OPERATEURS

5-1- Utilisation de la notation de Dirac

Un opérateur hermitique \hat{G} transforme une fonction ψ de H en une fonction $\hat{G}\psi$ appartenant également à H . Si $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \dots)$ est une base orthonormée complète de H ,

l'hermitien est alors \hat{G} , avec \hat{G} tel que $\hat{G}\varphi_n = \sum_{i=1}^{\infty} g_{in} \varphi_i$.

Remarque : On se souvient que si φ_n est une fonction propre de \hat{G} , alors $\hat{G}\varphi_n = g_n \varphi_n$

Si le nombre des fonctions de base était fini, les g_{in} définiraient une matrice. Ici, toutefois, la matrice serait infinie. Sous certaines conditions de convergence qu'on admettra satisfaites, on raisonnera sur cette matrice infinie comme sur une matrice finie.

En pratique d'ailleurs, lorsqu'on fera des développements en série limités, la matrice des g_{in} sera finie.

Cette matrice sera représentée par $|G|$ et le ket de $\hat{G}\psi$ s'obtiendra en multipliant à gauche le ket de ψ par la matrice des g_{in} .

En notation de Dirac : à ψ correspond $|V\rangle$ et à $\hat{G}\psi$ correspond $|G|V\rangle$. On aura donc $g = \langle V|G|V\rangle$ et $\langle V'|G|V\rangle$ pour représenter l'intégrale de couplage $(\psi', \hat{G}\psi)$.

5-2- Notion de matrice hermitique

Si \hat{G} est un hermitien, on a : $(\psi', \hat{G}\psi) = (\psi, \hat{G}\psi')^*$ et cela $\forall (\varphi, \psi) \in Q^2$. En notation de Dirac, on écrira de façon équivalente : $\langle V'|G|V\rangle = \langle V|G|V'\rangle^*$.

Ce résultat s'interprète de la façon suivante : les deux membres de l'équation précédente sont des matrices carrées d'ordre 1, c'est-à-dire des scalaires, et, en conséquence, ils ne sont pas modifiés par une transposition.

Rappelons que la transposition d'un produit de matrices revient à inverser leur ordre et à remplacer les éléments de chaque matrice par leurs imaginaires conjugués. On va ainsi écrire que $\langle V'|$ est la transposée conjuguée de $|V'\rangle$ ou encore que $\overline{\langle V|V'\rangle}^* = \langle V'|V\rangle$. Il s'ensuit que :

$\langle V'|G|V\rangle = \overline{\langle V|G|V'\rangle}^* = \langle V'|\bar{G}^*|V\rangle$. Par conséquent, $\forall \vec{V} \in H$, on a : $|G| = |\bar{G}^*|$ et la matrice $|G|$ est donc identique à sa transposée conjuguée. C'est une matrice hermitique.

Si la matrice $|G|$ est finie :

- elle est carrée
- les éléments de sa diagonale principale sont des réels
- et les éléments symétriques par rapport à cette diagonale sont des imaginaires conjugués.

6 - COMMUTATIVITÉ DES OPERATEURS

\hat{A} et \hat{B} étant deux opérateurs hermitiques, ils sont commutables si $\hat{A}\hat{B}\psi \equiv \hat{B}\hat{A}\psi$. Le commutateur de \hat{A} et \hat{B} est alors nul, soit $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$.

Théorème : Si deux opérateurs ont en commun un ensemble de fonctions propres constituant une base complète de l'espace de Hilbert, ils sont commutables.

\hat{A} et \hat{B} étant ces opérateurs, si l'on prend comme base de H l'ensemble de leurs fonctions propres communes, alors les matrices $|A|$ et $|B|$ sont diagonales pour cette base.

Pour \hat{A} , on aura par exemple :

$$\begin{pmatrix} g_{a_1} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & g_{a_2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & g_{a_3} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & g_{a_4} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

car toute fonction propre φ_n de \hat{G} vérifie : $\hat{G}\varphi_n = g_n\varphi_n$

Comme la matrice $|B\rangle$ est également diagonale, on vérifie que les matrices diagonales $|A\rangle$ et $|B\rangle$ sont commutables. Il en est de même, des opérateurs correspondants puisque matrices et opérateurs transforment les fonctions de la même manière.

Théorème inverse (qu'on admet ici sans démonstration) : Si deux hermitiens sont commutables, on peut tirer de l'ensemble de leurs fonctions propres communes une base complète de H .

Ce théorème implique que, dans H , il n'existe pas de fonctions orthogonales communes à ces deux opérateurs.

7 - RAPPEL DE QUELQUES OPERATEURS IMPORTANTS

On a rappelé dans les tableaux V et VI les principaux opérateurs de la mécanique quantique.

[TABLEAU V]

PRINCIPAUX OPERATEURS DE LA MECANIQUE QUANTIQUE(1)

1°) Pour l'impulsion : $\vec{p} = m\vec{v}$, on a : $\hat{P} = -\hbar i \overline{\text{grad}}$

Soit :

$$\hat{P}_x = -\hbar i \partial_x, \quad \hat{P}_y = -\hbar i \partial_y, \quad \hat{P}_z = -\hbar i \partial_z$$

2°) Pour le moment d'impulsion : $\vec{M} = \overline{\text{OM}} \wedge \vec{p}$

$$m_x = yp_z - zp_y \quad \mapsto \quad \hat{M}_x = -\hbar i (y\partial_z - z\partial_y)$$

$$m_y = zp_x - xp_z \quad \mapsto \quad \hat{M}_y = -\hbar i (z\partial_x - x\partial_z)$$

$$m_z = xp_y - yp_x \quad \mapsto \quad \hat{M}_z = -\hbar i (x\partial_y - y\partial_x)$$

Pour calculer le carré du module du moment d'impulsion, on applique:

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2$$

$$\begin{aligned} \hat{M}_x^2 &= \hat{M}_x(\hat{M}_x) = [-\hbar i (y\partial_z - z\partial_y)][-\hbar i (y\partial_z - z\partial_y)] \\ &= -\hbar^2 (y\partial_z - z\partial_y)(y\partial_z - z\partial_y) \end{aligned}$$

Et il en va de même pour \hat{M}_y^2 et \hat{M}_z^2

En coordonnées polaires (sphériques) , on peut aisément calculer :

$$\hat{M}_x = \hbar i (\sin \varphi \partial_\theta + \cot g\theta \cos \varphi \partial_\varphi)$$

$$\hat{M}_y = \hbar i (-\cos \varphi \partial_\theta + \cot g\theta \sin \varphi \partial_\varphi)$$

$$\hat{M}_z = -\hbar i \partial_\varphi$$

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 (\partial_\theta^2 + \cot g\theta \partial_\theta + \frac{1}{\sin^2 \theta} \partial_\varphi^2)$$

[Cette dernière expression sera comparée au Laplacien du TableauII]

[TABLEAU VI]

PRINCIPAUX OPERATEURS DE LA MECANIQUE QUANTIQUE(2)

3°) Pour l'énergie : l'énergie totale s'écrit $E = W_T = W_c + W_p$

A l'énergie cinétique W_c correspond l'opérateur $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$

avec un Laplacien $\Delta = \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2 = \partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r + \frac{1}{r^2} \hat{M}^2$

A l'énergie potentielle W_p correspond $\hat{V} = V(x, y, z) = V(r)$ qui est une fonction numérique de point \Rightarrow appliquer l'opérateur \hat{V} revient à multiplier par cette fonction.

La somme des 2 opérateurs \hat{T} et \hat{V} est l'opérateur Hamiltonien \hat{H} qui permet de calculer l'énergie totale E , associée au mouvement que décrit la fonction d'onde ψ . Il faut, à cette fin, résoudre l'équation de Schrödinger du système :

$$\hat{H}\psi = E.\psi$$

4°) Les opérateurs d'inversion (= opérateurs de parité)

L'opération d'inversion consiste, géométriquement, en une symétrie par rapport à l'origine, soit : $x \mapsto -x$, $y \mapsto -y$, $z \mapsto -z$

\hat{P} étant l'opérateur correspondant, on aura, en coordonnées sphériques :

$$\begin{aligned} \hat{P}r &= r & \hat{P}\theta &= r - \theta & \hat{P}\varphi &= r + \varphi & \hat{P}\cos\theta &= -\cos\theta \\ \hat{P}\sin\theta &= \sin\theta & \hat{P}\sin\varphi &= -\sin\varphi & \hat{P}\cos\varphi &= -\cos\varphi & \hat{P}e^{i\alpha\varphi} &= (-1)^\alpha e^{i\alpha\varphi} \end{aligned}$$

7-1- Moment linéaire (quantité de mouvement) :

$$\vec{p} = m\vec{v} \quad ^1$$

7-2- Moment cinétique :

Le moment cinétique est le moment de \vec{p} par rapport au point O :

$$\vec{M} = \overline{OM} \wedge \vec{p}$$

En coordonnées polaires, les opérateurs utilisés pour calculer la projection du moment cinétique sur un axe Oz et le carré du module du moment cinétique s'écrivent respectivement :

$$\hat{M}_z = -\hbar i \partial_\varphi \quad \text{et} \quad \hat{M}^2 = -\hbar^2 (\partial_\theta^2 + \cot \theta \partial_\theta + \frac{1}{\sin^2 \theta} \partial_\varphi^2).$$

¹ Impulsion et quantité de mouvement :

Une variation de la quantité de mouvement d'un corps consécutive à l'action d'une force est calculée comme l'intégrale de la force pendant la durée d'action de la force.

Pour la calculer, considérons un objet de quantité de mouvement initiale $p_1(t_1)$, à un instant t_1 . Cet objet subit une force $F(t)$ pendant une durée $t_2 - t_1$. L'intégrale de cette force pendant cette durée est égale à :

$$I = \int_{t_1}^{t_2} F(t) dt.$$

En utilisant la définition de la force :

$$F(t) = \frac{dp(t)}{dt},$$

On obtient :

$$I = \int_{t_1}^{t_2} F(t) dt = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dp(t)}{dt} dt = \int_{t_1}^{t_2} dp(t) = p_2 - p_1$$

L'usage, dérivé de l'appellation anglaise *impulse* est de nommer « impulsion » cette grandeur. Néanmoins, en toute rigueur, l'impulsion, en français, désigne le moment linéaire, grandeur de la mécanique lagrangienne.

Lorsque la durée d'action de la force est très courte, la grandeur I précédente est nommée percussion mécanique.

On peut vérifier que \hat{M}_z et \hat{M}^2 commutent. Comme l'axe Oz a été choisi arbitrairement, et que rien ne le distingue donc des autres *a priori*, ce qui est vrai pour l'axe Oz l'est aussi pour des axes Ox ou Oy. Ainsi \hat{M}_z, \hat{M}_x et \hat{M}_y commutent avec \hat{M}^2 . On peut également remarquer que, dans \hat{M}_z et \hat{M}^2 , n'intervient pas une variable de position radiale r telle que $f(r)$ ou ∂_r et ce qui est démontré pour \hat{M}_z et \hat{M}^2 reste vrai pour \hat{M}_x et \hat{M}_y : il suffirait en effet de changer le système de référence des coordonnées pour que les expressions de \hat{M}_x et \hat{M}_y deviennent analogues à celles de \hat{M}_z .

. En conséquence, $\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z$ et \hat{M}^2 commutent avec $f(r)$ ou ∂_r .

. En revanche, \hat{M}_x, \hat{M}_y et \hat{M}_z ne sont pas commutables entre eux et l'on peut calculer :

$$\hat{M}_x \hat{M}_y - \hat{M}_y \hat{M}_x = \hbar i \hat{M}_z$$

$$\hat{M}_y \hat{M}_z - \hat{M}_z \hat{M}_y = \hbar i \hat{M}_x$$

$$\hat{M}_z \hat{M}_x - \hat{M}_x \hat{M}_z = \hbar i \hat{M}_y$$

7-3- Énergie

L'hamiltonien \hat{H} , appliqué à la fonction d'onde ψ qui décrit le mouvement, permet de calculer l'énergie totale E qui lui est associée, à travers l'équation de Schrödinger :

$$\frac{\hat{H}\psi}{\psi} = E$$

L'équation de Schrödinger est linéaire, c'est-à-dire que, $\forall \lambda \in C$, si ψ est une fonction propre de \hat{H} associée à la valeur propre E , $\lambda\psi$ est également fonction propre de \hat{H} et associée à la même valeur propre.

De surcroît, à partir d'une solution ψ non normée, on peut toujours tirer une solution normée

ψ' telle que : $\psi' = \frac{\psi}{\sqrt{(\psi, \psi)}}$, ψ' étant définie à un facteur arbitraire près de la forme $e^{i\alpha}$,

c'est-à-dire de module 1.

7-4- Opérateurs d'inversion (ou de parité)

L'opération d'inversion consiste en une symétrie par rapport à l'origine. Cet opérateur, aussi nommé opérateur de parité, est désigné par \hat{P} .

Si ψ est une fonction propre de \hat{P} associée à la valeur propre k ($k \in \mathfrak{R}$), $\hat{P}\psi = k\psi$ implique que $\hat{P}^2\psi = k^2\psi = \psi$ puisque \hat{P}^2 se confond avec l'identité. Donc $k^2 = 1$ et $k = \pm 1$.

Par conséquent, les deux seules valeurs propres de \hat{P} sont $+1$ et -1 . Les fonctions propres associées la valeur propre $+1$ ne changent pas si l'on applique \hat{P} , c'est-à-dire si l'on change le signe des coordonnées : ce sont des fonctions paires f_p , comme par exemple : $x^2, xy, r, \sin\theta, \exp(i\alpha)$ avec α pair. Les fonctions associées à la valeur propre -1 sont des fonctions impaires f_i : elles changent de signe lorsqu'on change le signe des coordonnées. Par exemple : $x, y, z, xyz, rx, \cos\theta, \sin\theta, \cos\varphi, \exp(i\alpha)$ avec α impair.

Il est dès lors facile de comprendre quelques règles :

- pour le produit de deux fonctions : $f_p \cdot f_p = f_p ; f_i \cdot f_i = f_p ; f_p \cdot f_i = f_i$.

- pour la dérivation, \hat{P} change le signe des accroissements de x , de y ou de z alors qu'il change ou ne change pas le signe de la fonction, selon qu'elle est impaire ou paire.

Ainsi : $\partial_x f_i, \partial_y f_i, \partial_z f_i = f_p$ et $\partial_x f_p, \partial_y f_p, \partial_z f_p = f_i$. On raisonnerait de la même façon si l'on dérivait par rapport à des variables paires : par exemple, $\partial_r f_p = f_p$ ou $\partial_r f_i = f_i$. Et l'on constate donc que la dérivation d'une fonction par rapport à une variable paire n'en modifie pas la parité, alors qu'on aboutit au résultat inverse si l'on dérive par rapport à une variable impaire.

- pour les fonctions de fonctions, toute fonction d'une variable paire est une fonction paire et, par exemple, toute fonction uniforme de $\sin\theta$ est paire.

- en revanche, toute fonction paire d'une variable impaire est impaire, alors qu'une fonction impaire d'une variable impaire est impaire et, par exemple : $F(\cos^2\theta) = F_p$, alors que $F(\cos^3\theta) = F_i$.

7-5- Opérateurs de glissement (ou opérateurs de recouvrement, *shift operators*)

On définit les opérateurs de glissement \hat{N}_z^+ et \hat{N}_z^- comme suit : si \hat{N}_z est un opérateur de moment cinétique – c'est par exemple le cas de \hat{M}_z – on a $\hat{N}_z = n\hbar\psi$ et l'on va écrire, d'une part : $\hat{N}_z\hat{N}_z^+\psi = (n+1)\hbar\hat{N}_z^+\psi$ et, d'autre part : $\hat{N}_z\hat{N}_z^-\psi = (n-1)\hbar\hat{N}_z^-\psi$.