

INTRODUCTION A LA MECANIQUE QUANTIQUE

HISTORIQUE :

Le XIX Siècle a connu deux grandes découvertes qui ont bouleversé le monde scientifique et qui ont conduit à la découverte de la théorie de la physique moderne :

Sur le plan théorique il s'agit de l'élaboration de la classification périodique des éléments (G3 en 1869).

- Sur le plan expérimental ¹c'est l'observation des spectres des atomes en particulier l'atome d'hydrogène pour lequel on peut citer la série de Balmer découverte en 1885. Cet aspect sera développé dans le cadre de l'introduction à la spectroscopie.

Historiquement la physique de la fin du XIX reposait sur deux branches fondamentales :

- La mécanique rationnelle ou "Mécanique Classique" régit par la relation de Newton :

$$F = m M$$

La mécanique classique prolongée par la mécanique statistique conduisait à la thermodynamique.

- La théorie électromagnétique de Maxwell (1855) :

$$\left(\frac{1}{C^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta \right) \begin{cases} \bar{E}(x) \\ \bar{B}(x) \end{cases} = 0$$

Cette théorie jointe à la mécanique classique commandait l'électricité et l'optique.

A la fin du XIX siècle, la physique classique constituait donc un édifice achevé et suffisait à elle-même pour interpréter tous les phénomènes.

Mais deux crises viennent alors ébranler la physique :

- incompatibilité entre la mécanique classique et l'électromagnétisme de Maxwell, ce qui a conduit à la découverte de la **Relativité Restreinte** .
- Une série d'échecs en particulier au niveau de la microphysique, ce qui allait donner lieu à la naissance de la physique moderne : **physique quantique**.

Pour ce qui est des phénomènes microscopiques, un des exemples typiques que la mécanique classique ne pouvait expliquer, est la stabilité de l'atome. En effet l'atome d'hydrogène, par exemple, est constitué d'un électron gravitant autour du noyau positif, la mécanique classique impose à l'électron de décrire une trajectoire elliptique. L'électromagnétisme nous apprend que l'atome se comporte comme une antenne émettrice c'est à dire que l'atome perd de l'énergie de façon continue. Le mouvement de l'électron s'accompagne d'un rayonnement d'énergie donc de la diminution continue de sa trajectoire. L'électron finira par tomber sur le noyau. Or on sait qu'il n'en est rien.

Bien avant 1900, les physiciens pensaient que la lumière pouvait être représentée par une association de champs électrique et magnétique oscillants qui se propagent dans l'espace avec un mouvement ondulatoire : c'est à dire des ondes électromagnétiques. C'était la définition du Corpuscule qui était donnée par **Newton**.

Par ailleurs l'étude des chaleurs spécifiques des gaz et des solides mène également à l'échec de la théorie classique.

En 1887 Hertz a découvert l'effet photoélectrique en constatant qu'une plaque de zinc isolée électriquement et chargée négativement se déchargeait lorsqu'on l'éclairait avec de la lumière UV.

Ce phénomène comme tous les précédents n'ait pas pu être expliqué par la physique classique.

La structure de la matière (atome) restait encore inexpliquée et par voie de conséquence tout ce qui concerne les échanges rayonnement - matière. Ainsi à la fin du XIX siècle les phénomènes telles que la réflexion, la réfraction et les franges

d'interférences n'avaient pas trouvé d'explication. On ne comprenait pas pourquoi par exemple :

lumière + lumière = Ombre ?

(deux ondes en opposition de phase)

Enfin le phénomène qui allait accélérer la découverte de la théorie moderne, capable d'expliquer les observations précédentes, est le problème du **corps noir** : En bref, c'est une cavité creusée dans la matière qui portée à une certaine température émet un rayonnement lumineux qui se propage dans le vide avec la vitesse C et peut-être décomposé en une infinité de radiations monochromatiques. La mécanique classique ne pouvait expliquer ce nouveau phénomène.

C'est donc le 12 décembre 1900 à 10h du matin que Max PLANCK (Allemand de l'Université de Berlin) donna une explication du rayonnement du corps noir en annonçant sa célèbre théorie. Dans cette théorie, PLANCK émet l'hypothèse que les échanges entre matière et rayonnement ne se font pas de façon continue, mais par quantités discrètes indivisibles qu'il appelle les quanta d'énergie.

Chaque quantum est un grain de lumière porteur d'une énergie proportionnelle à la fréquence du rayonnement et ayant pour valeur $E = h\nu$

h est appelée constante de Planck et vaut $6,62 \times 10^{-34}$ J.S.

Comme ce fût le cas des grandes découvertes scientifiques, au début les physiciens se refusaient à admettre cette théorie, mais sa confirmation par de nombreuses expériences a permis sa consolidation et son développement très rapide. Ainsi donc les bases de la **physique moderne sont jetées**.

Une des premières applications importantes est celle réalisée par Einstein en 1905 dans son interprétation de l'effet photoélectrique. Ce phénomène qui consiste en l'émission d'électrons par la surface de certains métaux quand cette dernière est soumise à l'action des radiations électromagnétiques. Einstein postule que le rayonnement lumineux qui frappe la plaque est constitué par des corpuscules appelés des photons et qui sont porteurs d'une quantité d'énergie $h\nu$.

En 1913 Bohr pour sa part, a mis en évidence la première structure lacunaire de l'atome : l'atome de Bohr.

Ce dernier émet l'hypothèse que l'électron décrit des orbites circulaires mais seules certaines trajectoires sont stables ce qui correspond à des états stationnaires, et quand l'électron passe d'un niveau à un autre il émet (ou absorbe) un quantum d'énergie $h\nu$. Avec cette nouvelle hypothèse on retrouve aisément la série de Balmer.

Bien que le modèle de Bohr permettait d'interpréter avec succès le spectre d'absorption, ou d'émission de systèmes simples (hydrogène ou hydrogénoïdes) son application restait encore limitée.

L'atome est constitué de niveaux d'énergie discrets et lorsqu'il absorbe un photon son énergie est modifiée $E_j - E_i = h\nu$.

E_j et E_i sont des niveaux d'énergie avant et après excitation.

Cependant la théorie reste incapable d'expliquer l'expérience de Franck et Hertz de 1914 (Collisions inélastiques entre atomes et électrons). L'effet Zeeman anormal n'a pas non plus trouvé d'explication par cette théorie appelée "**Ancienne Théorie des Quantas**".

Le modèle de Bohr a été ensuite développé petit à petit par Sommerfeld. On s'achemine vers une théorie élaborée complète capable d'expliquer tous les phénomènes en suspend.

C'est entre 1923 et 1927 que la mécanique quantique est fondée.

En effet en 1924 Louis De BROGLIE soutient sa thèse dans laquelle il jeta les bases d'une nouvelle théorie quantique. Il avait montré l'analogie existante entre une onde et un corpuscule.

Einstein à formuler son hypothèse qu'à une onde électromagnétique on devait associer une particule (photon) dont l'énergie est W .

$$\text{telle que : } W = h\nu \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{c}{\nu}$$

De Broglie a formulé l'hypothèse qu'une particule matérielle d'énergie W et de quantité de mouvement P on devait associer une onde telle que :

$$W = h\nu = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{P^2}{2m}$$

Il suggère que le mouvement d'un point matériel dissimule toujours la propagation d'une onde, autrement dit il y a dualité onde-corpuscule. **La mécanique quantique** est donc née. Selon De Broglie la lumière a un double aspect : **Ondulatoire et Corpusculaire** .

$$W = mc^2 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{p}$$

C'est la célèbre formule de De Broglie, qui exprime la relation entre la quantité de mouvement du corpuscule et la longueur d'onde de l'onde associée.

Cette proposition a été confirmée par les expériences de Davisson et Germer en 1927.

Enfin, en 1926 **Ervin SCHRODINGER** formula la fameuse équation portant son nom permettant de relier l'énergie d'un système a ses propriétés ondulatoires.

Cette mécanique reconnaît l'impossibilité de calculer la trajectoire individuelle de chaque électron et dès lors sa position instantanée. La mécanique quantique permet d'obtenir par contre des renseignements sur le mouvement d'ensemble des électrons évoluant dans le champ des noyaux et ainsi d'évaluer des grandeurs physiques caractérisant une molécule dans son ensemble.

Quelques ouvrages :

- MESSIAH** : Mécanique Quantique T. II
AYANT ET BELORIZKY : Cours de Mécanique Quantique.
DAUDEL : Théorie Quantique de la Liaison Chimique
BARRIOL : Eléments de Mécanique Quantique.
COHEN – TANNOUDJI : Mécanique Quantique
RIVAIL : Eléments de Chimie Quantique à l'Usage des Chimistes.

I - NOTION D'OPÉRATEURS :

Considérons une fonction $\phi(x)$ de la variable x :

- On peut lui faire subir des transformations pour aboutir à une autre fonction.
- On peut la multiplier par une autre fonction :

$$f(x) \phi(x)$$

- On peut calculer ses dérivées successives :

$$\frac{d}{dx} \phi(x), \frac{d^2}{dx^2} \phi(x), \dots, \left(\frac{d}{dx} \right)^n \phi(x)$$

- On peut prendre le sin , le cos , le log etc ...

En résumé on peut écrire :

$$\psi(x) = \hat{A} \phi(x)$$

\hat{A} symbolise les transformations effectuées, ce symbole que l'on place devant la fonction est appelé : Opérateur

❶ Définition :

Un opérateur est le symbole d'une opération mathématique qui transforme une fonction d'un certain espace fonctionnel en une autre fonction du même espace. En d'autres termes, c'est une fonctionnelle (fonction de fonction) et non une fonction.

Exemple :

$$\psi(x) = \hat{A} \phi(x)$$

$$\hat{A} = \hat{f}(x) \rightarrow \psi(x) = f(x) \phi(x)$$

$$\hat{A} = \frac{\hat{d}}{dx} \rightarrow \psi(x) = \frac{d}{dx} \phi(x) = \phi'(x)$$

$$\phi(x) = ax^2 + by^4 + xy$$

$$\hat{A} = \frac{\partial}{\partial x} \rightarrow \psi(x) = 2ax + y$$

② Propriétés des opérateurs

a) Opérateurs linéaires

La physique utilise des opérateurs linéaires. Un opérateur est dit linéaire si et seulement si les conditions suivantes sont satisfaites :

ψ et φ étant 2 fonctions, \hat{A} opérateur et λ une constante :

$$- \hat{A} (\psi + \varphi) = \hat{A}\psi + \hat{A}\varphi$$

$$- \hat{A} (\lambda\varphi) = \lambda (\hat{A}\varphi)$$

Ce qui peut s'écrire aussi :

$$\hat{A} (\lambda\psi + \mu\varphi) = \lambda \hat{A} \psi + \mu \hat{A}\varphi$$

Exemple : Les opérateurs de multiplication ou de dérivation sont des opérateurs linéaires. Par contre les opérateurs sinus et log ne sont pas linéaires.

b) Somme de deux opérateurs

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

c) Produit de deux opérateurs

$$\hat{D} = \hat{A}\hat{B}$$

$$\hat{A}(\hat{B}\varphi) = \hat{A}\hat{B}\varphi = \hat{D}\varphi$$

Notons que la multiplication se fait dans le même sens que la composition des applications.

$$(g \circ f)(x) = g[f(x)]$$

Il en découle que l'on peut faire agir deux ou plusieurs fois le même opérateur :

$$\hat{A}(\hat{A}\varphi) = \hat{A}\hat{A}\varphi = \hat{A}^2\varphi$$

Par convention \hat{A}^2 est l'itération de l'opérateur \hat{A} .

③ commutateur de deux opérateurs

Comme dans la composition de deux applications, deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} commutent si :

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} \Rightarrow \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$$

Exemple :

$$\hat{A} = x \quad \hat{B} = x^2$$

$$\hat{A}\hat{B}\psi \rightarrow \hat{B}\psi = x^2\psi \rightarrow \hat{A}\hat{B}\psi = x^3\psi$$

$$\hat{B}\hat{A}\psi \rightarrow \hat{A}\psi = x\psi \rightarrow \hat{B}\hat{A}\psi = x^3\psi$$

$$\Rightarrow \hat{A}\hat{B}\psi = \hat{B}\hat{A}\psi \Rightarrow (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi = 0 \quad \forall \psi$$

$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ est appelé le commutateur de \hat{A} et \hat{B} et il est noté :

$$[\hat{A}, \hat{B}]$$

Si $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ les deux opérateurs commutent

Autre exemple :

$$\hat{B} = x \quad \hat{A} = \frac{d}{dx}$$

$$\hat{A}\hat{B}\psi \rightarrow \hat{B}\psi = x\psi \rightarrow \hat{A}\hat{B}\psi = \frac{d}{dx}(x\psi) = x\frac{d\psi}{dx} + \psi$$

$$\hat{B}\hat{A}\psi \rightarrow \hat{A}\psi = \frac{d\psi}{dx} \rightarrow \hat{B}\hat{A}\psi = x\frac{d\psi}{dx}$$

$$\text{d'où : } \hat{A}\hat{B}\psi - \hat{B}\hat{A}\psi = \psi \Rightarrow \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = \hat{1}$$

$$\Rightarrow [\hat{A}, \hat{B}] = \hat{1} \quad \text{Les opérateurs } \hat{A} \text{ et } \hat{B} \text{ ne commutent pas.}$$

Par ailleurs la quantité $(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})$ est appelée anti-commutateur de \hat{A} et \hat{B} . Si elle est nulle on dit que les deux opérateurs anti-commutent.

Remarque :

Deux opérateurs qui commutent admettent le même système de fonctions propres.

II – VALEURS PROPRES-FONCTIONS PROPRES

Soit un opérateur \hat{A} qui agit sur une fonction φ . Si $\hat{A}\varphi = a\varphi$, où a est une constante alors on dira que :

a est la valeur propre de l'opérateur \hat{A} .

φ est la fonction propre associée à la valeur propre a de l'opérateur \hat{A} .

On peut dire que l'action de l'opérateur \hat{A} sur la fonction φ redonne la même fonction à une constante multiplicative près.

Exemple :

$$\text{Si } \hat{A} = \frac{d}{dx}$$

$$\frac{d\varphi}{dx} = a\varphi \Rightarrow \varphi = Ne^{ax}.$$

Ce nombre N reste indéterminé, mais c'est sans importance car toutes les fonctions propres des opérateurs en physique sont déterminées à une constante multiplicative près.

Dans certains cas on peut trouver plusieurs fonctions propres associées à une même valeur propre on dit alors que l'on a un "état dégénéré"

Exemple :

$$\hat{A} = \frac{d^2}{dx^2} \text{ et } \varphi = e^{ikx}, \quad \varphi' = e^{-ikx}$$

$$\frac{d\varphi}{dx} = ik e^{ikx} \rightarrow \frac{d^2\varphi}{dx^2} = -k^2 e^{ikx}$$

$$\frac{d\varphi'}{dx} = -ik e^{-ikx} \rightarrow \frac{d^2\varphi'}{dx^2} = -k^2 e^{-ikx}$$

φ et φ' sont associées à la même valeur propre $-k^2$, dans ce cas, on dit qu'il y a dégénérescence d'ordre 2.

Remarque :

Démontrons que si n fonctions propres ont la même valeur propre, toute combinaison linéaire de ces fonctions propres est une fonction propre associée à cette même valeur propre à la condition que l'opérateur soit linéaire.

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n \text{ (Combinaison linéaire des } \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)$$

$$\hat{A}\psi = \hat{A}(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n) = c_1\hat{A}\varphi_1 + c_2\hat{A}\varphi_2 + \dots + c_n\hat{A}\varphi_n$$

d'après la propriété de linéarité de \hat{A} .

$$\text{Or } \hat{A}\varphi_1 = a\varphi_1, \hat{A}\varphi_2 = a\varphi_2, \text{ etc...}$$

$$\begin{aligned} \text{donc : } \hat{A}\psi &= c_1 a\varphi_1 + c_2 a\varphi_2 + \dots + c_n a\varphi_n \\ &= a(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n) \\ &= a\psi \end{aligned}$$

On en déduit que la dégénérescence entraîne l'existence d'une infinité de fonctions propres associée à une même valeur propre.

III - FONCTION DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

La mécanique quantique utilise exclusivement des fonctions uniformes, continues ainsi que leurs dérivées premières, de carré sommable (ou intégrable) dans tout l'espace et bornées. Ces fonctions sont dites des "bonnes fonctions" ou des fonctions convenables. Elles appartiennent à un espace qu'on appelle l'espace de Hilbert, espace vectoriel sur le corps C qui a la propriété d'être complet.

Ce sont des fonctions des coordonnées des différentes particules étudiées.

$$\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \text{etc...})$$

❶ Notation de Dirac

Un élément quelconque ou vecteur de l'espace considéré est appelé vecteur ket ou tout simplement ket. Une notation très commode a été introduite par Dirac. Elle consiste à représenter une fonction ψ_j par le symbole $|\psi_j\rangle$ ou $|j\rangle$ tandis que la fonction complexe conjuguée par le symbole $\langle\psi_j|$: **bra**

$$\psi_j = |\psi_j\rangle \text{ et } \psi_j^* = \langle\psi_j|$$

$\langle \quad | \quad \rangle$ BRAKET ou CROCHET

❷- Fonction de carré sommable (Intégrable)

Soit $\psi(x)$ une fonction réelle ou complexe de variable x . $\psi(x)$ est interprétée comme l'amplitude de la probabilité de présence.

$$dP = |\psi(x)|^2 d\tau$$

$\psi(x)$ est supposée définie continue.

Si l'intégrale :

$$\int_D |\psi(x)|^2 d\tau = \langle \psi(x) | \psi(x) \rangle = \int_D \psi^*(x) \psi(x) d\tau$$

converge on dit que la fonction $\psi(x)$ est de carré sommable dans un intervalle D .

Remarque :

Si $\varphi(x)$ et $\psi(x)$ sont deux fonctions de carré sommable dans un intervalle D alors :

$$|\langle \varphi | \psi \rangle|^2 \leq \langle \varphi^2 \rangle \langle \psi^2 \rangle$$

Inégalité de **SCHWARTZ**

❸- Produit Scalaire :

Soient deux fonctions $\varphi(x)$ et $\psi(x)$ de carré sommable, on appelle produit scalaire le nombre :

$$\langle \varphi(x) | \psi(x) \rangle = \int_D \varphi^*(x) \psi(x) dx$$

Le produit scalaire est linéaire

a) Norme :

$$N = \langle \varphi(x) | \varphi(x) \rangle$$

On appelle norme de la fonction φ le produit scalaire de cette fonction par elle-même. Une fonction $\varphi(x)$ est dite normée si sa norme est égale à 1. On dit aussi fonction normée à l'unité. Certains auteurs appellent la norme la racine carré de ce produit scalaire.

Exemple

$$1/ \quad \varphi(x) = \pi^{-1/2} \sin x$$

$$\begin{aligned} \langle \varphi(x) | \varphi(x) \rangle &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2 x \, dx \\ &= \frac{1}{2\pi} \left[x + \frac{\sin 2x}{2} \right]_0^{2\pi} \\ &= 1 \end{aligned}$$

$$2/ \quad \varphi(x) = \sin x$$

$$\langle \varphi(x) | \varphi(x) \rangle = \int_0^{2\pi} \sin^2 x \, dx = \pi$$

b) Orthogonalité :

Un ensemble de fonctions f_0, f_1, \dots, f_n est dit orthogonal si :

$$\langle f_i | f_j \rangle = \int_a^b f_i^*(x) f_j(x) \, dx = 0 \quad i \neq j$$

Deux fonctions sont orthogonales si leur produit scalaire est nul.

c) Système complet orthonormé :

Un ensemble de fonctions est dit orthonormé si :

$$\langle f_i | f_j \rangle = \delta_{ij}$$

δ_{ij} est le symbole de Kronicker :
$$\begin{cases} = 1 & \text{si } i = j \\ = 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

Exemple :

$$f_0 = (2\pi)^{-1/2}, f_1 = (\pi)^{-1/2} \cos x; \quad f_n = \pi^{-1/2} \cos nx$$

n entier positif.

$$\langle f_n | f_p \rangle = \int_0^{2\pi} \frac{\cos nx \cos px}{\pi} \, dx = 0 \quad \text{si } n \neq p$$

L'ensemble f_i constitue une base si toute fonction $\psi(x)$ peut-être développée de façon unique sur cette base.

$$\psi(x) = \sum_i C_i f_i(x)$$

$$\begin{aligned} \langle f_j | \psi \rangle &= \left\langle f_j, \sum_i C_i f_i \right\rangle = \sum_i C_i \langle f_j, f_i \rangle \\ &= \sum_i C_i \delta_{ij} = C_j \end{aligned}$$

$$C_j = \langle f_j | \psi \rangle$$

Remarques :

Une base complète : c'est toutes les fonctions propres d'un Opérateur hermétique.

Les bases dans lesquelles on travaille ne sont jamais complètes, on les tronque.

IV- REPRÉSENTATION D'UN OPÉRATEUR PAR UNE MATRICE

❶- Représentation d'un vecteur :

Soit un vecteur \vec{V} développé sur la base d'un espace à 3 dimensions on écrit :

$$\vec{V} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$$

$$\vec{V} = (\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \text{ ce qui s'écrit : } V = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Pour un vecteur au sens large, d'un espace à n dimensions

$$|V\rangle = \sum_n C_n |n\rangle$$

Les quantités C_n sont appelés les composantes du vecteur $|V\rangle$ dans la base $\{|n\rangle\}$.

$$(V) = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{pmatrix}$$

On dit que la matrice (V) est la représentation du ket dans la base $\{|n\rangle\}$.

②- Représentation d'un opérateur

Soit \hat{A} un opérateur et $\{\varphi_n\}$ un ensemble de fonctions formant une base dans l'espace de Hilbert, les intégrales (ou produits scalaires) :

$$\langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle = A_{ij}$$

sont appelés éléments de matrice.

L'ensemble des éléments A_{ij} forme une matrice carrée qui est la représentation de l'opérateur \hat{A} dans la base $\{\varphi_n\}$. Cette matrice a les mêmes valeurs propre que l'opérateur \hat{A} .

Propriétés :

$$\begin{aligned} - \langle \varphi_i | \hat{A} + \hat{B} | \varphi_j \rangle &= \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle + \langle \varphi_i | \hat{B} | \varphi_j \rangle \\ &= A_{ij} + B_{ij} \end{aligned}$$

$$- \langle \varphi_i | \hat{A}\hat{B} | \varphi_j \rangle = \langle \varphi_i | \hat{A} | \hat{B}\varphi_j \rangle$$

$\hat{B}\varphi_j$ est une fonction de l'espace sous-tendu par la base $\{\varphi_n\}$

donc :

$$\hat{B}\varphi_j = \sum_k C_{kj} \varphi_k$$

$\{\varphi_n\}$ étant supposée orthonormée.

$$\begin{aligned} \hat{B}\varphi_j = \sum_k C_{kj} \varphi_k &\Rightarrow C_{kj} = \langle \varphi_k | \hat{B}\varphi_j \rangle \\ &= B_{kj} \end{aligned}$$

donc :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i | \hat{A} | \hat{B}\varphi_j \rangle &= \langle \varphi_i | \hat{A} | \sum_k B_{kj} \varphi_k \rangle \\ &= \sum_k B_{kj} \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_k \rangle \\ &= \sum_k A_{ik} B_{kj} \end{aligned}$$

$$(AB)_{ij} = \sum_k A_{ik} B_{kj}$$

Les opérateurs et leurs représentations matricielles obéissent aux mêmes règles de calcul : Addition et multiplication.

Considérons une fonction ψ telle que :

$$\psi = \sum_i C_i \varphi_i \Rightarrow C_i = \langle \varphi_i | \psi \rangle$$

On représentera un vecteur par une matrice colonne dont les éléments sont les coefficients de développement de ψ dans la base $\{\varphi_n\}$

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{pmatrix} \quad \text{ket ou chet}$$

et $\langle\psi| = (C_1^*, C_2^*, \dots, C_n^*)$: bra ou Cro matrice conjuguée transposée.

Le produit d'un vecteur ligne par un vecteur colonne donne un nombre unique qui n'est autre que le produit scalaire de ces deux vecteurs.

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_n C_n^* C_n = \sum_n C_n^2 \quad \text{un réel.}$$

On peut de la même façon représenter un opérateur

$$P_n = |n\rangle\langle n| = |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$$

C'est la représentation du projecteur.

③-Recherche des valeurs propres et fonctions propres d'un opérateur

La recherche des valeurs propres a_i et des fonctions propres f_i d'un opérateur \hat{A} consiste à rechercher les solutions de l'équation : $\hat{A}f_i = a_i f_i$

On peut développer f_i sur une base $\{\varphi_n\}$ et écrire :

$$f_i = \sum_k C_{ik} \varphi_k = \sum_k \varphi_k C_{ik}$$

φ_k vecteur ligne $(\varphi) = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)$, donc une matrice ligne.

La matrice (C) des coefficients de développement est une matrice colonne :

$$(C) = \begin{pmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ \vdots \\ C_{in} \end{pmatrix}$$

L'équation aux valeurs propres peut s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$\hat{A}(\varphi)(C) = a_i(\varphi)(C)$$

Si on multiplie par la matrice $(\varphi^*)^t$, matrice conjuguée transposée de la matrice (φ) , on a :

$$(\varphi^*)^t(\varphi) = I$$

ce qui conduit à : $(\varphi^*)^t \hat{A}(\varphi)(C) = a_i(\varphi^*)^t(\varphi)(C)$

Si on note : $(\varphi^*)^t \hat{A}(\varphi) = (A)$ matrice dont les éléments sont $A_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle$

et compte tenu de la propriété :

$$(\varphi^*)^t(\varphi) = I \text{ puisque } \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

l'équation aux valeurs propres devient :

$$(A)(C) = a_i(C)$$

ou :

$$\boxed{(A)(C) = (C)(a)}$$

(a) : matrice des valeurs propres de \hat{A} : matrice diagonale

(C) : matrice des vecteurs propres.

Si $(C) \neq 0$, on obtient : $(C)^{-1}(A)(C) = (a)$

- On dit que la matrice (A) est diagonalisée par la matrice (C) de ses vecteurs propres.
- La recherche des valeurs propres d'un opérateur peut être ramenée à la recherche des vecteurs propres qui diagonalisent la matrice des représentants de l'opérateur dans une base connue. C'est le problème fréquemment rencontré en mécanique quantique.

V - OPÉRATEURS HERMÉTIQUES

❶ Opérateurs adjoints :

La matrice adjointe d'une matrice $(A)^+$ est la matrice transposée conjuguée .

$$A_{ij}^+ = A_{ji}^*$$

Nous pouvons traduire cette définition en langage d'opérateurs compte tenu des correspondances existantes entre matrices et opérateurs.

Soit \hat{A}^+ opérateur adjoint de \hat{A}

$$\langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle = \langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle^* \quad (1)$$

Comme :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle^* &= \langle \varphi_j | (\hat{A} \varphi_i) \rangle^* \\ &= \langle \hat{A} \varphi_i | \varphi_j \rangle \end{aligned} \quad (2)$$

En notation intégrale on écrit :

$$(1) \rightarrow \int \varphi_i^* \hat{A}^+ \varphi_j d\tau = \int [\varphi_j^* \hat{A} \varphi_i]^* d\tau$$

$$(2) \rightarrow \int [\varphi_j^* \hat{A} \varphi_i]^* d\tau = \int (\hat{A} \varphi_i)^* \varphi_j d\tau$$

donc :

$$\boxed{\langle \varphi_i | \hat{A}^+ | \varphi_j \rangle = \langle \hat{A} \varphi_i | \varphi_j \rangle}$$

Exemple :

L'opérateur adjoint de : $\hat{A} = \left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^{1/2} \left(x - \frac{d}{dx}\right)$ est

$$\hat{A}^+ = \left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^{1/2} \left(x + \frac{d}{dx}\right)$$

Remarque :

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

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

② Opérateur hermétique :

C'est un opérateur important en mécanique quantique. Pour le définir on passe par l'expression matricielle de façon analogue que précédemment.

On dira qu'une matrice (A) est hermétique si elle est égale à sa propre adjointe :

$$(A) = (A)^+$$

Ce qui se traduit pour l'opérateur \hat{A} par :

$$\hat{A} = \hat{A}^+ \Rightarrow [\hat{A}, \hat{A}^+] = 0$$

et conduit à : $\langle \varphi_i | \hat{A}^+ | \varphi_j \rangle = \langle \hat{A} \varphi_i | \varphi_j \rangle$

donc : $\langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle = \langle \hat{A} \varphi_i | \varphi_j \rangle$

Si \hat{A} est réel.
$$\begin{cases} \int \varphi_i^* \hat{A} \varphi_j d\tau = \int \left[(\hat{A} \varphi_j)^* \varphi_i \right]^* d\tau = \int \left[\varphi_j^* (\hat{A} \varphi_i) \right]^* d\tau \\ = \int (\hat{A} \varphi_i)^* \varphi_j d\tau \end{cases}$$

$$\int \varphi_i^* \hat{A} \varphi_j d\tau = \int (\hat{A} \varphi_i)^* \varphi_j d\tau$$

$$= \int \hat{A} \varphi_i^* \varphi_j d\tau = \int \varphi_j \hat{A} \varphi_i^* d\tau$$

Exemples 1/ $\hat{A} = \frac{d}{dx}$

Il faut vérifier que $\int \varphi_i^* \hat{A} \varphi_j d\tau = \int \varphi_j \hat{A}^* \varphi_i^* d\tau$

Remarquons que :

$$\begin{aligned} \int_a^b \frac{d}{dx} (\varphi_i^* \varphi_j) d\tau &= \left[\varphi_i^* \varphi_j \right]_a^b \\ &= \int_a^b \left(\varphi_i^* \frac{d}{dx} \varphi_j \right) d\tau + \int_a^b \left(\varphi_j \frac{d}{dx} \varphi_i^* \right) d\tau \end{aligned}$$

Les fonctions φ_i^* et φ_j s'annulent aux bornes du domaine donc :

$$\int_a^b \varphi_i^* \frac{d\varphi_j}{dx} d\tau = - \int_a^b \varphi_j \frac{d\varphi_i^*}{dx} d\tau$$

A cause du signe (-) l'opérateur $\frac{d}{dx}$ n'est pas hermétique.

$$2/ \hat{A} = \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\text{montrons que : } \int_a^b \left[\varphi_i^* \frac{d^2 \varphi_j}{dx^2} \right] d\tau = \int_a^b \left[\varphi_j \frac{d^2 \varphi_i^*}{dx^2} \right] d\tau$$

$$\int \left[\varphi_i^* \frac{d^2 \varphi_j}{dx^2} - \varphi_j \frac{d^2 \varphi_i^*}{dx^2} \right] d\tau = \left[\varphi_i^* \frac{d\varphi_j}{dx} - \varphi_j \frac{d\varphi_i^*}{dx} \right] d\tau$$

On peut montrer aisément que cette égalité est vérifiée et pour raison des conditions limites elle est nulle, ce qui donne :

$$\int_a^b \varphi_i^* \frac{d^2 \varphi_j}{dx^2} d\tau = \int_a^b \varphi_j \frac{d^2 \varphi_i^*}{dx^2} d\tau$$

Par conséquent \hat{A} est hermétique.

③- Propriétés :

⇒ Les valeurs propres d'un opérateur hermétique sont réelles, en effet:

$$\hat{A}\varphi_n = a_n \varphi_n \rightarrow \hat{A}^* \varphi_n^* = a_n^* \varphi_n^*$$

multiplions la première expression par φ_n^* et la seconde par φ_n et intégrons

$$\langle \varphi_n | \hat{A} | \varphi_n \rangle = a_n \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle$$

de même : $\int \varphi_n^* \hat{A}^* \varphi_n^* d\tau = a_n^* \int \varphi_n^* \varphi_n^* d\tau$

Si l'opérateur est hermétique :

$$\int \varphi_n^* \hat{A}^* \varphi_n^* d\tau = \int \varphi_n^* \hat{A} \varphi_n^* d\tau$$

ainsi : $a_n \int \varphi_n^* \varphi_n^* d\tau = a_n^* \int \varphi_n^* \varphi_n^* d\tau$

$$\Rightarrow a_n = a_n^*$$

Ce qui implique que a_n est réel.

⇒ Les fonctions propres correspondant à des valeurs propres différentes sont orthogonales.

$$\hat{A}\varphi_i = a_i \varphi_i$$

$$\hat{A}\varphi_j = a_j \varphi_j \quad a_i \neq a_j$$

$$\langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle = a_i \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle$$

$$\langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle = a_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

Or $\langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle$ en raison de herméticité de \hat{A}

$$\Rightarrow (a_i - a_j) \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = 0$$

$$a_i \neq a_j \Rightarrow \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = 0$$

Ceci n'est valable que si φ_n n'est pas dégénérée, si oui il faut considérer une combinaison linéaire des fonctions dégénérées.

Beaucoup d'opérateurs en physique sont hermétiques et leurs valeurs propres sont réelles, en particulier l'opérateur Hamiltonien dont il sera question dans l'équation de Schrödinger et qui aura pour valeur propre l'énergie totale du système étudié.

Dans le cas de dégénérescence, les fonctions propres pour lesquelles les valeurs propres sont égales, peuvent ne pas être orthogonales.

POSTULATS DE LA MECANIQUE QUANTIQUE

I - NOTION DE FONCTION D'ETAT (POSTULAT I)

L'état dynamique d'un système en mécanique classique est déterminé par la connaissance de la position $\vec{r}(x, y, z)$ et de la quantité de mouvement $\vec{P}(p_x, p_y, p_z)$. En mécanique quantique toutes les informations concernant le mouvement d'une particule (ou d'un système) sont fournies par une fonction, dépendant des coordonnées du système et du temps, notée en général

$\psi(x, y, z, t)$, appelée Fonction d'Etat. Elle appartient à l'espace de Hilbert et ne permet pas d'attribuer à chaque particule une position bien définie, mais peut donner seulement un aspect probabilistique de la présence de la particule décrite dans un domaine déterminé. La probabilité de la présence P est donnée par la relation :

$$dP = \psi^2(r, t) d\mathcal{G}$$

La fonction ψ possède les propriétés de : continue, uniforme, de carré sommable,

donc :
$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\mathcal{G} = 1$$

Il en résulte alors que la probabilité de rencontrer la particule dans un élément de volume $d\mathcal{G}$ ne dépend pas du temps car la certitude de trouver la particule demeure et à force a priori lorsqu'on intègre sur tout l'espace. Cette fonction obéit à toutes les conditions qui ont été citées et en plus elle doit s'annuler en dehors du domaine de définition.

Aucun autre renseignement que ceux contenus implicitement dans cette fonction, ne peut être obtenu. Pour un système de particules, dépendant chacune des coordonnées x_i, y_i, z_i

on écrit :
$$\psi(q, t) = \psi(x_1, y_1, z_1; \dots; x_i, y_i, z_i; \dots; t)$$

Comme tout vecteur de l'espace de Hilbert, de telles fonctions peuvent être développées sur une base.

II- PRINCIPE DE CORRESPONDANCE (POSTULAT II)

A chaque grandeur physique observable (que l'on peut mesurer) on associe un opérateur hermétique linéaire. Cette correspondance peut se faire de la manière suivante :

On exprime la variable dynamique en mécanique classique sous forme des coordonnées x_j, y_j, z_j des particules, de leur impulsion P_{xj}, P_{yj}, P_{zj} et du temps et à tout moment conjugué \vec{p} on associe l'opérateur :

$$-\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial y} \text{ou} \frac{\partial}{\partial z} \right).$$

Exemples

1/ On cherche l'opérateur qui correspond à $\hat{T} = \frac{1}{2} m v^2$, énergie cinétique :

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \frac{m v^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 \right) \\ &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\ P_x^2 &= P_x P_x \end{aligned}$$

2/ On cherche l'expression de l'opérateur moment cinétique orbital et de ses composantes :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} \quad \vec{r} \begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases} \quad \vec{p} \begin{cases} p_x \\ p_y \\ p_z \end{cases}$$

$$\hat{L}_z = \frac{h}{2\pi i} \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right]$$

$$\hat{L}_y = \frac{h}{2\pi i} \left[z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right]$$

$$\hat{L}_x = \frac{h}{2\pi i} \left[y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right]$$

3/ Carré de \vec{L} :

$$|\vec{L}|^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

Nous calculons \hat{L}_x^2 à titre d'exemple, ce qui revient à faire agir deux fois l'opérateur \hat{L}_x .

$$\hat{L}_x = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(y^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} - 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - y \frac{\partial}{\partial y} - z \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

III - VALEUR MOYENNE (POSTULAT III)

A toute grandeur dynamique classique est associée un opérateur hermétique \hat{A} agissant sur la fonction d'état $\psi(q,t)$. La mesure de la grandeur dynamique, faite sur un système dans l'état ψ , est donnée par la valeur moyenne de l'opérateur écrite sous forme $\langle \hat{A} \rangle$ ou \bar{A} est donnée par la relation :

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \frac{\langle \psi(q,t) | \hat{A} | \psi(q,t) \rangle}{\langle \psi(q,t) | \psi(q,t) \rangle} \\ &= \langle \psi(q,t) | \hat{A} | \psi(q,t) \rangle \text{ si } \psi \text{ est normée, c'est à dire que :} \\ &\langle \psi(q,t) | \psi(q,t) \rangle = 1 \end{aligned}$$

Si l'opérateur \hat{A} possède un système complet de fonctions propres (ce qui est le cas des opérateurs représentant des grandeurs physiques) on lui donnera le nom de Observable.

Si on développe ψ sur une base $\{\varphi_n\}$ de fonctions orthonormées, fonctions propres de \hat{A} que l'on suppose non dégénérées.

$$\psi = \sum_i C_i \varphi_i = \sum_j C_j \varphi_j \quad \text{et} \quad \hat{A} \varphi_i = a_i \varphi_i$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\left\langle \sum_i C_i \varphi_i \left| \hat{A} \right| \sum_j C_j \varphi_j \right\rangle}{\left\langle \sum_i C_i \varphi_i \left| \sum_j C_j \varphi_j \right\rangle} \\ &= \frac{\sum_i \sum_j C_i^* C_j \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle}{\sum_i \sum_j C_i^* C_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle} \end{aligned}$$

Or $\hat{A} \varphi_j = a_j \varphi_j$ donc

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\sum_i \sum_j C_i^* C_j a_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle}{\sum_i \sum_j C_i^* C_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle}$$

Le système de base est orthonormé, ce qui signifie que :

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Il en résulte que :

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\sum_i C_i^* C_i a_i}{\sum_i C_i^* C_i} = \frac{\sum_i |C_i|^2 a_i}{\sum_i |C_i|^2}$$

Si ψ est normalisée : $\sum_i C_i^2 = 1$

Ce qui conduit à l'expression final de la valeur moyenne de \hat{A} :

$$\boxed{\langle \hat{A} \rangle = \sum_i |C_i|^2 a_i}$$

IV- EQUATION DE SCHRODINGER (POSTULAT IV)

①- Forme générale :

Nous avons vu que l'état dynamique d'un système est complètement déterminé par la connaissance de la fonction d'état décrivant ce système. Toutes les informations le concernant sont contenues dans cette fonction. Pour la déterminer

en tout instant, il faut connaître l'équation de propagation de l'onde. Aucun raisonnement objectif ne permet de parvenir par démonstration à cette équation, qui possède les propriétés suivantes :

⇒ Equation linéaire et homogène

⇒ Equation différentielle du 1^{er} ordre par rapport au temps.

Mais on vérifie aisément que l'évolution d'un système est régit par cette équation dont la forme générale est :

$$\hat{H}\psi(q,t) = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi(q,t)}{\partial t}$$

C'est l'équation de SCHRODINGER (fonction potentielle ne contenant pas de terme de couplage spin-orbite). C'est le cas des systèmes conservatifs qui correspondent aux systèmes classiques dont l'énergie est une constante du mouvement.

\hat{H} est défini comme opérateur hermétique correspond à l'énergie totale du système :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

\hat{T} : énergie cinétique

\hat{V} : énergie potentielle constante du mouvement

$$\hat{T} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{P^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

$$\hat{T} = \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

$$= -\frac{h^2}{8m\pi^2} \Delta \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{est le laplacien.}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$-\frac{h^2}{8m\pi^2} \Delta + \hat{V}\psi = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi(q,t)}{\partial t}$$

Dans cette équation le premier membre contient les termes \hat{T} et \hat{V} qui ne dépendent que des coordonnées spatiales de la particule ou du système, alors que le second membre ne dépend que du temps.

On peut alors procéder à une séparation de variables, en écrivant :

$$\psi(q,t) = \phi(q)\varphi(t)$$

En remplaçant $\psi(q,t)$ par cette expression, on obtient :

$$-\left(\frac{h^2}{8m\pi^2}\Delta + \hat{V}\right)\phi(q)\varphi(t) = -\frac{h}{2\pi i}\phi(q)\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t}$$

si on divise les deux membres par le produit $\phi \varphi$, on a :

$$-\frac{1}{\phi(q)}\frac{h^2}{8m\pi^2}\Delta\phi(q) + \frac{1}{\phi(q)} = -\frac{h}{2\pi i}\frac{1}{\varphi(t)}\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t}$$

Le premier membre de cette équation ne dépend effectivement que des coordonnées (x, y, z) de la particule alors que le second n'est fonction que du temps. Ceci signifie que les 2 membres sont égaux à une constante en vertu d'un théorème mathématique, dont l'essentiel est résumé comme suit :

$$\text{Si } g(x) = f(y) \quad \forall x, y \Rightarrow g(x) = f(x) = C^{\text{st}}$$

Donc :

$$\frac{1}{\phi}\left(-\frac{h^2}{8m\pi^2}\Delta + \hat{V}\right)\phi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{1}{\varphi(t)}\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = E = \text{constante}$$

En séparant l'expression en deux équations, on a :

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = E\varphi(t) \Rightarrow \varphi(t) = e^{-\frac{2\pi i}{h}Et}$$

$$-\left(\frac{h^2}{8m\pi^2}\Delta + V\right)\phi = E\phi$$

Cette dernière équation qui ne dépend pas du temps est l'équation de Shrödinger indépendante du temps ou équation aux états stationnaires.

$$\hat{H}\phi = E\phi$$

\hat{H} : Opérateur Hamiltonien

ϕ : Fonction propre de \hat{H}

E : Valeur propre associé à \hat{H}

L'opérateur Hamiltonien \hat{H} est un opérateur hermétique, ses valeurs propres sont réelles. Elles représentent les valeurs possibles de l'énergie totale du système considéré. Toutefois pour déterminer entièrement les énergies E et les fonctions ϕ , il faut préciser les conditions imposées à la fonction et qui sont liées à la nature de l'énergie.

- Si **$E < 0$** : L'équation $\hat{H}\psi = E\psi$ n'a de solutions que pour certaines valeurs particulières de E formant ce qu'on appelle un spectre discret, (non continu). Les fonctions propres correspondant à chaque valeur de E satisfont aux conditions limites :

$$\psi(q) \rightarrow 0 \quad \text{quand} \quad q \rightarrow \infty$$

- Elle est de carré sommable : c'est à dire que $\int \psi^* \psi d\tau$ est convergente et la probabilité de trouver l'électron, décrit par ψ à l'infini, est nulle.
- L'électron reste dans un domaine fini : il est dans **un état lié**.

- Si **$E > 0$** : L'équation peut être résolue pour n'importe quelle valeur positive de E. On dit que les valeurs propres forment un spectre continu. Les fonctions propres correspondantes ne sont plus de carré sommable et la particule ne reste pas dans un domaine fini. On dit qu'on est dans un **état non lié**.

V) PRINCIPE D'INCERTITUDE DE HEISENBERG.

L'une des conséquences de la dualité onde-corpuscule est le principe d'incertitude formulé par Heisenberg en 1926.

Il stipule qu'il est impossible de déterminer simultanément et avec suffisamment de précision la position et la quantité de mouvement d'une particule. Ainsi, la détermination simultanée, suivant l'axe des x , de la position x de la particule se fait avec une incertitude Δx et de sa quantité de mouvement P_x avec une incertitude ΔP_x . Ces deux incertitudes Δx et ΔP_x étant liées par la relation :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x > \frac{h}{2\pi} \quad (h \text{ constante de Planck})$$

On rencontre aussi $\Delta x \cdot \Delta p_x \sim \frac{h}{2\pi}$

La conclusion tirée de cette formulation est très importante : En effet on n'a pas le droit d'appliquer la mécanique classique à l'infiniment petit. Le principe de Heisenberg indique que l'on ne peut pas connaître simultanément et avec une précision aussi grande la position et la vitesse d'une particule

MOMENT CINÉTIQUE

C'est une grandeur de grande importance en mécanique quantique, car c'est à travers elle que les liens sont établis entre la mécanique classique et la physique moderne.

En mécanique quantique les deux grandeurs qui sont couramment utilisées sont le moment cinétique orbital dont l'équivalent en mécanique classique est $\hat{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$, et le moment cinétique de spin qui n'a pas d'équivalent en mécanique classique.

Nous allons dans ce chapitre développer les aspects analytiques, les applications et les propriétés de ces opérateurs.

I- MOMENT CINÉTIQUE ORBITAL

① -Coordonnées cartésiennes

En mécanique classique le moment cinétique d'une particule est défini par le vecteur \vec{L} dont l'expression est : $\vec{L} = \frac{h}{2\pi i} (\vec{r} \wedge \vec{\nabla})$ auquel correspond l'opérateur vectoriel \hat{L} .

Ceci est obtenu en appliquant le principe de correspondance qui consiste à remplacer \vec{p} par son correspondant en mécanique quantique : \hat{L} , dont Les composantes en coordonnées cartésiennes sont :

$$\hat{L}_x = yp_z - zp_y = \frac{h}{2\pi i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = zp_x - xp_z = \frac{h}{2\pi i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{L}_z = xp_y - yp_x = \frac{h}{2\pi i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

② **Coordonnées sphériques** :

Les expressions des composantes de \hat{L} en coordonnées sphériques sont obtenues à partir de celles de x, y et z.

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

Partant de la relation :

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

On peut montrer que : $\hat{L}_x = \frac{-ih}{2\pi} \left[-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \varphi \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]$

$$\hat{L}_y = \frac{-ih}{2\pi} \left[+\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \varphi \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]$$

$$\hat{L}_z = \frac{-ih}{2\pi} \frac{\partial}{\partial \theta}$$

Sachant que : $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$

L'expression de L^2 en fonction de r, θ et φ est la suivante :

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 &= \frac{-h^2}{4\pi^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\ &= \frac{-h^2}{4\pi^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \end{aligned}$$

③ **Relations de commutations** :

Les relations de commutations sont :

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \frac{ih}{2\pi} \hat{L}_z$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = \frac{ih}{2\pi} \hat{L}_x$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = \frac{ih}{2\pi} \hat{L}_y$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

Ces relations peuvent se vérifier aisément, On peut donc constater que :

⇒ Les composantes du moment cinétique ne commutent pas entre elles.

⇒ Chacune d'entre elles commute avec l'opérateur \hat{L}^2 associé au carré du module du vecteur \vec{L} .

On en déduit donc que l'opérateur \hat{L}^2 et l'opérateur associé à l'une des composantes de \hat{L} admettront le même système de fonctions propres et pourront donc être des observables simultanées à l'exclusion des deux autres.

Pour un système à N particules sans spins, le moment cinétique total est :

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \text{avec} \quad \vec{l}_i = \vec{r}_i \wedge \vec{p}_i$$

Chacun des moments cinétiques individuels \vec{l}_i vérifie les relations de commutation ci-dessus.

II- GÉNÉRALISATION

Nous admettrons, d'une façon générale, que toute observable $\hat{J}(\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$ qui vérifie les relations de commutations est appelé moment cinétique. Ainsi :

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i \frac{h}{2\pi} \hat{J}_z$$

$$[\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i \frac{h}{2\pi} \hat{J}_x$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_x] = \frac{h}{2\pi} \hat{J}_y$$

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

\hat{J}^2 : Commute avec toutes les composantes de \hat{J} .

III- ETUDE DES FONCTIONS ET DES VALEURS PROPRES

DE \hat{L}^2 et \hat{L}_z .

Nous avons vu que \hat{L}^2 et \hat{L}_z commutent, ils admettent donc le même système de fonctions propres, soit ψ_j ces fonctions, le système d'équations à résoudre est :

$$\begin{cases} \hat{L}^2 \psi_j = \beta^2 \psi_j \\ \hat{L}_z \psi_j = m \psi_j \end{cases}$$

❶ - Valeurs propres

Il est utile de définir au préalable les opérateurs suivants :

$$\hat{L}^+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y$$

$$\hat{L}^- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$$

Ces deux opérateurs sont adjoints l'un de l'autre mais non hermétiques.

$$(\hat{L}^+)^+ = \hat{L}^- \quad \text{et} \quad (\hat{L}^-)^+ = \hat{L}^+$$

Démonstration

$$\langle \varphi_1 | \hat{L}^+ | \varphi_2 \rangle = \int \psi_1^* \hat{L}^+ \psi_2 d\tau$$

D'après la définition de l'opérateur adjoint :

$$\begin{aligned} \int \psi_1^* (\hat{L}^+)^+ \psi_2 d\tau &= \int \psi_2 (\hat{L}^+)^* \psi_1^* d\tau \\ &= \int \psi_2 \hat{L}^- \psi_1^* d\tau \quad \text{car} \quad (\hat{L}^+)^* = \hat{L}^- \\ &= \int \psi_2 (\hat{L}_x - i\hat{L}_y) \psi_1^* d\tau \\ &= \int \psi_2 \hat{L}_x \psi_1^* d\tau - i \int \psi_2 \hat{L}_y \psi_1^* d\tau \end{aligned}$$

\hat{L}_x et \hat{L}_y sont des opérateurs hermétiques donc :

$$\int \psi_2 \hat{L}_x \psi_1^* d\tau = \int \psi_1^* \hat{L}_x \psi_2 d\tau$$

$$\int \psi \hat{L}_y \psi_1^* d\tau = \int \psi_1^* \hat{L}_y \psi_2 d\tau$$

$$\Rightarrow (\hat{L}^+)^i = \hat{L}_x - i\hat{L}_y = \hat{L}^-$$

On peut montrer aussi que :

$$\hat{L}^+ \cdot \hat{L}^- = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \frac{h}{2\pi} \hat{L}_z = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \frac{h}{2\pi} \hat{L}_z$$

$$\hat{L}^- \cdot \hat{L}^+ = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - \frac{h}{2\pi} \hat{L}_z = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \frac{h}{2\pi} \hat{L}_z$$

d'où la relation de commutation :

$$[\hat{L}^+, \hat{L}^-] = 2 \frac{h}{2\pi} \hat{L}_z, \quad [\hat{L}^-, \hat{L}^+] = -\frac{h}{2\pi} 2\hat{L}_z$$

D'autre part, on peut montrer que :

$$\hat{L}_z \hat{L}^+ = \hat{L}^+ \left(\hat{L}_z + \frac{h}{2\pi} \right) \quad [\hat{L}_z, \hat{L}^+] = \frac{h}{2\pi} \hat{L}^+$$

$$\hat{L}_z \hat{L}^- = \hat{L}^- \left(\hat{L}_z - \frac{h}{2\pi} \right) \quad [\hat{L}_z, \hat{L}^-] = -\frac{h}{2\pi} \hat{L}^-$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}^+] = [\hat{L}^2, \hat{L}^-] = 0$$

Si on pose $\frac{h}{2\pi} = 1$ on peut écrire

$$\begin{aligned} \hat{L}^- \hat{L}^+ \psi_j &= [\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hat{L}_z] \psi_j \\ &= [\hat{L}^2 - \hat{L}_z(\hat{L}_z + 1)] \psi_j \\ &= \beta^2 \psi_j - m^2 \psi_j - m \psi_j \\ &= [\beta^2 - m(m+1)] \psi_j \end{aligned} \quad (1)$$

de la même façon on peut montrer que :

$$\hat{L}^+ \hat{L}^- \psi_j = [\beta^2 - m(m-1)] \psi_j \quad (2)$$

Calculons les valeurs moyennes des opérateurs $\hat{L}^+ \hat{L}^-$ et $\hat{L}^- \hat{L}^+$, pour cela évaluons les expressions : $\langle \psi_j | \hat{L}^+ \hat{L}^- | \psi_j \rangle$ et $\langle \psi_j | \hat{L}^- \hat{L}^+ | \psi_j \rangle$

La propriété de \hat{L}^+ et \hat{L}^- d'être adjoints l'un de l'autre entraîne :

$$\begin{aligned} \langle \psi_j | \hat{L}^- \hat{L}^+ \psi_j \rangle &= \langle \psi_j | \hat{L}^- | \hat{L}^+ \psi_j \rangle \\ &= \langle \hat{L}^+ \psi_j | \hat{L}^+ \psi_j \rangle \\ &= \langle \hat{L}^+ \psi_j \rangle^2 \geq 0 \end{aligned}$$

expression toujours > 0 car c'est un carré.

Compte tenu des relations (1) et (2), on obtient les inégalités suivantes :

$$\beta^2 - m(m+1) \geq 0 \quad (3)$$

$$\beta^2 - m(m-1) \geq 0 \quad (4)$$

Si on additionne membre à membre ces deux inégalités on obtient $\beta^2 \geq m^2$.

Signalons que les relations (3) et (4) découlent de (1) et (2), en effet :

$$\begin{aligned} (1) \quad \rightarrow \quad \hat{L}^- \hat{L}^+ \psi_j &= [\beta^2 - m(m+1)] \psi_j \\ \langle \psi_j | \hat{L}^- \hat{L}^+ | \psi_j \rangle &= [\beta^2 - m(m+1)] \langle \psi_j | \psi_j \rangle \geq 0 \\ \Rightarrow \quad \beta^2 - m(m+1) &\geq 0 \end{aligned}$$

Etudions maintenant les solutions de ces deux inéquations, la variable étant m , pour cela recherchons les solutions des équations correspondantes :

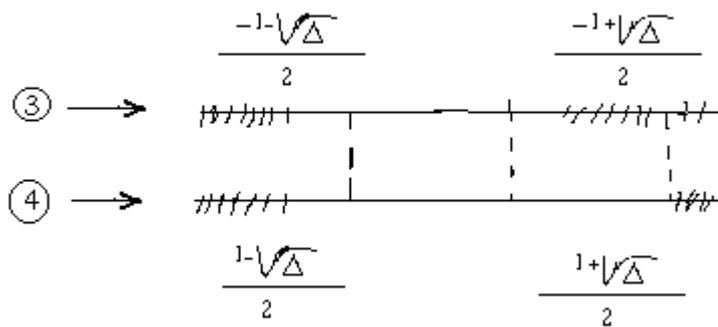
$$(3) \quad \rightarrow -m^2 - m + \beta^2 = 0 \quad \Delta = 1 + 4\beta^2$$

$$m = \frac{1 \pm \sqrt{\Delta}}{-2}$$

$$(4) \quad \rightarrow -m^2 + m + \beta^2 = 0 \quad \Delta = 1 + 4\beta^2$$

$$m = \frac{-1 \pm \sqrt{\Delta}}{2}$$

m étant une valeur propre, associée à la même fonction, elle doit vérifier les deux relations (3) et (4). Les solutions sont représentées sur un axe comme suit :



La solution qui satisfait les deux inéquations de façon simultanée est

donc : $\frac{1-\sqrt{\Delta}}{2} \leq m \leq \frac{-1+\sqrt{\Delta}}{2}$

En posant $L = \frac{-1+\sqrt{\Delta}}{2}$ ce qui donne : $-L \leq m \leq L$

$\Rightarrow 2L = -1 + \sqrt{\Delta} = -1 + \sqrt{1+4\beta^2} \Rightarrow 2L+1 = \sqrt{1+4\beta^2}$

$(2L+L)^2 = 1+4\beta^2$

$4L^2 + 4L + 1 = 1 + 4\beta^2$

$4(L^2 + L) = 4\beta^2 \Rightarrow \beta^2 = L(L+1)$

On obtient donc un résultat très important en mécanique quantique :

$$\boxed{\hat{L}^2 \psi = L(L+1)\psi}$$

Ou d'une façon plus générale :

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 \psi &= J(J+1) & -J \leq m \leq J \\ \hat{J}_z \psi &= m\psi \end{aligned}$$

On peut ainsi à toute valeur propre de \hat{L}^2 , caractérisée par le nombre quantique L, associer un certain nombre de fonctions propres communes à \hat{L}^2 et \hat{L}_z . Le spectre de ces valeurs propres est donné comme suit :

$m \pm 1, m \pm 2, \text{ etc.....}$

On notera $|L, m\rangle$ les fonctions propres ainsi obtenues et en utilisant la notation de Dirac on peut écrire :

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 |L, m\rangle &= L(L+1) |L, m\rangle \\ \hat{L}_z |L, m\rangle &= m |L, m\rangle \quad \dots \quad -L \leq m \leq L\end{aligned}$$

Ces fonctions qui sont à la fois fonctions propres de \hat{L}^2 et de \hat{L}_z sont également notées ψ_m^L ou $\psi_{L,m}$.

a) Recherche des valeurs associées à \hat{L}^+ et \hat{L}^-

Montrons que $[\hat{L}_z, \hat{L}^+] = \hat{L}^+$ et $[\hat{L}_z, \hat{L}^-] = \hat{L}^-$

on suppose toujours que : $\frac{h}{2\pi} = 1$

Nous avons vu ci-dessus que :

$$[\hat{L}_z, \hat{L}^+] = \hat{L}^+ \quad \text{ou} \quad \hat{L}_z \hat{L}^+ = \hat{L}^+ (\hat{L}_z + 1)$$

en effet :

$$\begin{aligned}[\hat{L}_z, \hat{L}^+] &= \hat{L}_z \hat{L}^+ - \hat{L}^+ \hat{L}_z = \hat{L}_z (\hat{L}_x + i\hat{L}_y) - (\hat{L}_x + i\hat{L}_y) \hat{L}_z \\ &= \hat{L}_z \hat{L}_x + i\hat{L}_z \hat{L}_y - \hat{L}_x \hat{L}_z - i\hat{L}_y \hat{L}_z \\ &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x] - i[\hat{L}_y, \hat{L}_z] \\ &= i\hat{L}_y - i^2 \hat{L}_x = (\hat{L}_x + i\hat{L}_y) \\ \hat{L}_z \hat{L}^+ - \hat{L}^+ \hat{L}_z &= \hat{L}^+ \quad \Rightarrow \quad \hat{L}_z \hat{L}^+ = \hat{L}^+ (\hat{L}_z + 1)\end{aligned}$$

De même

$$\hat{L}_z \hat{L}^- - \hat{L}^- \hat{L}_z = -\hat{L}^- \quad \Rightarrow \quad \hat{L}_z \hat{L}^- = \hat{L}^- (\hat{L}_z - 1)$$

Appliquons ces opérateurs au système des fonctions propres $\psi_{L,m} = |L, m\rangle$

$$\begin{aligned}\hat{L}_z \hat{L}^+ |L, m\rangle &= \hat{L}^+ (\hat{L}_z + 1) |L, m\rangle \\ &= \hat{L}^+ (m+1) |L, m\rangle\end{aligned}$$

$$\hat{L}_z \hat{L}^+ |L, m\rangle = (m+1) \hat{L}^+ |L, m\rangle$$

de même

$$\hat{L}_z \hat{L}^- |L, m\rangle = (m-1) \hat{L}^- |L, m\rangle$$

On constate alors que $(\hat{L}^+ \psi_{L,m})$ est fonction propre de l'opérateur \hat{L}_z pour la valeur propre $(m+1)$ et $(\hat{L}^- \psi_{L,m})$ est fonction propre de \hat{L}_z pour la valeur propre $(m-1)$.

Ainsi l'application de \hat{L}^+ à $|L, m\rangle$ fait monter l'indice m d'une unité et \hat{L}^- fait baisser m d'une unité.

Voyons maintenant comment on applique \hat{L}^- et \hat{L}^+ avec \hat{L}^2 ?

On sait que \hat{L}^2 commute avec \hat{L}^+ et \hat{L}^- , c'est à dire $[\hat{L}^2, \hat{L}^+] = [\hat{L}^2, \hat{L}^-] = 0$, on s'attend alors qu'ils aient le même système de fonctions propres.

$$\hat{L}^+ \cdot \hat{L}^2 |L, m\rangle = \hat{L}^2 \hat{L}^+ |L, m\rangle = L(L+1) \hat{L}^+ |L, m\rangle$$

$$\hat{L}^- \cdot \hat{L}^2 |L, m\rangle = \hat{L}^2 \hat{L}^- |L, m\rangle = L(L+1) \hat{L}^- |L, m\rangle$$

$\hat{L}^+ |L, m\rangle$ et $\hat{L}^- |L, m\rangle$ sont aussi fonctions propres de \hat{L}^2 pour les mêmes valeurs propres $L(L+1)$ que les fonctions $|L, m\rangle$.

Cherchons maintenant les valeurs λ et μ correspondant à \hat{L}^+ et \hat{L}^- telles que

:

$$\hat{L}^+ |L, m\rangle = \lambda |L, m+1\rangle \quad (1)$$

$$\hat{L}^- |L, m\rangle = \mu |L, m-1\rangle \quad (2)$$

Prenons la première équation et la multiplier par $(\hat{L}^- |L, m\rangle)^*$ et puis intégrons :

$$\begin{aligned} \langle \hat{L}^- \psi_{L,m} | \hat{L}^+ \psi_{L,m} \rangle &= \lambda^2 \langle L, m+1 | L, m+1 \rangle \\ &= \lambda^2 \quad (\text{car les fonctions sont orthonormées}) \end{aligned}$$

donc :

$$\lambda^2 \langle \hat{L}^- \psi_{L,m} | \hat{L}^+ \psi_{L,m} \rangle = \langle \psi_{L,m} | \hat{L}^- \hat{L}^+ \psi_{L,m} \rangle, (\hat{L}^+ \text{ et } \hat{L}^- \text{ sont adjoints l'un de l'autre}).$$

$$\begin{aligned}
&= \langle \psi_{L,m} | L(L+1) - m(m+1) | \psi_{L,m} \rangle \text{ (d'après ce qui précède)} \\
&= [L(L+1) - m(m+1)] \langle \psi_{L,m} | \psi_{L,m} \rangle \\
&\Rightarrow \boxed{\lambda = \sqrt{L(L+1) - m(m+1)}}
\end{aligned}$$

De même :

$$\boxed{\mu = \sqrt{L(L+1) - m(m-1)}}$$

ce qui donne alors :

$$\begin{aligned}
\hat{L}^+ |L, m\rangle &= \sqrt{L(L+1) - m(m+1)} |L, m+1\rangle \\
\hat{L}^- |L, m\rangle &= \sqrt{L(L+1) - m(m-1)} |L, m-1\rangle \\
&-L \leq m \leq L
\end{aligned}$$

On peut aisément vérifier que pour $m = L$ ou $m = -L$

$$\hat{L}^+ |L, L\rangle = 0 \quad \hat{L}^- |L, -L\rangle = 0$$

En effet :

$$\hat{L}^+ |L, L\rangle = \sqrt{L(L+1) - L(L+1)} |L, L+1\rangle = 0$$

Ces deux valeurs sont les limites extrêmes de la suite. Nous montrons ci-dessous que cette suite peut être construite en appliquant successivement l'un des opérateurs \hat{L}^+ ou \hat{L}^- .

Prenons par exemple \hat{L}^- , on sait que :

$$\hat{L}_z (\hat{L}^- \psi_{L,m}) = (m-1) (\hat{L}^- \psi_{L,m})$$

Appliquons une 2^{ème} fois \hat{L}^- :

$$\hat{L}^- \hat{L}_z (\hat{L}^- \psi_{L,m}) = (m-1) \hat{L}^- (\hat{L}^- \psi_{L,m})$$

on a montré précédemment que :

$$\hat{L}^- \hat{L}_z = \hat{L}_z \hat{L}^- + \hat{L}^-$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned}(\hat{L}_z \hat{L}^- + \hat{L}^-)(\hat{L}^- \psi_{L,m}) &= (m-1) \hat{L}^2 \psi_{L,m} \\ \hat{L}_z \hat{L}^- \psi_{L,m} + \hat{L}^- \psi_{L,m} &= (m-1) \hat{L}^2 \psi_{L,m} \\ \hat{L}_z (\hat{L}^- \psi_{L,m}) &= (m-2) \hat{L}^2 \psi_{L,m}\end{aligned}$$

De façon générale on peut montrer que :

$$\underline{\hat{L}_z (\hat{L}^- p \psi_{L,m}) = (m-p) \hat{L}^- p \psi_{L,m}}$$

La suite des valeurs propres de \hat{L}_z peut donc s'écrire :

$$\dots\dots\dots, (m-2), (m-1), m, (m+1), (m+2), \dots\dots\dots$$

b) Relation de récurrence entre les fonctions propres de \hat{L}^2 et \hat{L}_z .

On sait que : $\hat{L}^+ |L, L\rangle = 0$ $\hat{L}^- |L, -L\rangle = 0$

Appliquons p fois \hat{L}^- au ket $|L, L\rangle$

Par la relation :

$$\begin{aligned}\hat{L}^- |L, m\rangle &= \sqrt{L(L+1) - m(m-1)} |L, m-1\rangle \\ L(L+1) - m(m-1) &= L^2 - m^2 + L + m \\ &= (L-m)(L+m) + (L+m) \\ &= (L+m)(L-m+1) \\ \hat{L}^- |L, m\rangle &= \sqrt{(L+m)(L-m+1)} |L, m-1\rangle\end{aligned}$$

Pour m = L

$$\hat{L}^- |L, L\rangle = \sqrt{1 \cdot 2L} |L, L-1\rangle$$

On applique une 2^{ème} fois \hat{L}^- .

$$\begin{aligned}\hat{L}^-^2 |L, L\rangle &= \sqrt{1 \cdot 2L} \hat{L}^- |L, L-1\rangle \\ &= \sqrt{1 \cdot 2L} \sqrt{[L+L-1][L-L+1+1]} |L, L-2\rangle\end{aligned}$$

$$\hat{L}^{-2}|L, L \rangle = \sqrt{1 \cdot 2 \cdot 2L(2L-1)}|L, L-2 \rangle$$

Pour p on a :

$$\hat{L}^{-P}|L, L \rangle = \sqrt{1 \cdot 2 \cdot p \cdot 2L(2L-1)(2L-p+1)}|L, L-p \rangle$$

donc :

$$\boxed{\hat{L}^{-P}|L, L \rangle = \sqrt{\frac{P!(2L)!}{(2L-P)!}}|L, L-p \rangle}$$

En posant $p = L - m$ on obtient l'expression d'une fonction $|L, m \rangle$ quelconque en fonction de $|L, L \rangle$:

$$\boxed{\hat{L}^{-(L-m)}|L, L \rangle = \sqrt{\frac{(L-m)!(2L)!}{(L+m)!}}|L, m \rangle}$$

d'où :

$$|L, m \rangle = \sqrt{\frac{(L+m)!}{(2L)!(L-m)!}}\hat{L}^{-(L-m)}|L, L \rangle$$

Connaissant l'expression de \hat{L}^- dans un système de coordonnées adéquates et l'expression de la fonction, on peut arriver à construire le système des fonctions propres de \hat{L}^2 et \hat{L}_z .

Si on applique \hat{L}^+ au Ket $|L, -L \rangle$ on obtient :

$$\boxed{|L, m \rangle = \sqrt{\frac{(L-m)!}{(2L)!(L+m)!}}\hat{L}^{+(L+m)}|L, -L \rangle}$$

Nous savons que d'une façon générale

$$\langle \hat{L}^2 \rangle = \langle L, m | \hat{L}^2 | L, m \rangle = L(L+1)$$

$$\langle \hat{L}_z \rangle = \langle L, m | \hat{L}_z | L, m \rangle = m$$

$$\langle \hat{L}_x \rangle = \langle L, m | \hat{L}_x | L, m \rangle = 0$$

$$\langle \hat{L}_y \rangle = \langle L, m | \hat{L}_y | L, m \rangle = 0$$

En effet $\hat{L}_x = \frac{\hat{L}^+ + \hat{L}^-}{2}$ $\hat{L}_y = \frac{\hat{L}^+ - \hat{L}^-}{2i}$

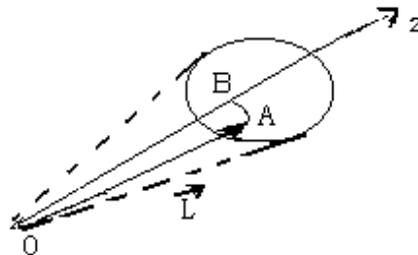
$$\begin{aligned} \langle L, m | \hat{L}_x | L, m \rangle &= \frac{1}{2} \langle L, m | \hat{L}^+ + \hat{L}^- | L, m \rangle \\ &= \frac{1}{2} [\langle L, m | \hat{L}^+ | L, m \rangle + \langle L, m | \hat{L}^- | L, m \rangle] \\ \langle L, m | \hat{L}_x | L, m \rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{L(L+1) - m(m+1)} \langle L, m | L, m+1 \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sqrt{L(L+1) - m(m-1)} \langle L, m | L, m-1 \rangle \end{aligned}$$

La base des fonctions $|L, m\rangle$ est orthonormée.

$$\langle L, m | L, m+1 \rangle = \langle L, m | L, m-1 \rangle = 0$$

donc : $\langle L, m | \hat{L}_x | L, m \rangle = 0$

On constate alors que l'on a une représentation du moment cinétique, de façon générale, et le moment cinétique orbital en particulier, sous forme d'un vecteur tournant autour de l'axe oz.



$$\overline{OB} = m \quad \text{projecteur sur la direction } z$$

$$\overline{OA} = \sqrt{L(L+1)} \quad \text{module du vecteur } \vec{L}$$

L'angle \overline{AOB} est constant.

② Etude des fonctions propres

La recherche des fonctions $\psi_{L,m}$ qui doivent satisfaire les deux conditions :

$$\begin{cases} \hat{L}^2 |L, m\rangle = \hat{L}^2 \psi_{L,m} = L(L+1) \psi_{L,m} \\ \hat{L}_z \psi_{L,m} = m \psi_{L,m} \end{cases}$$

n'est possible que si la fonction $\psi_{L,m}$ est fonction des variables θ et φ selon l'expression :

$$\psi_{L,m}(\theta, \varphi) = \theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi).$$

a) Fonctions propres de \hat{L}_z

Nous connaissons l'expression analytique de l'opérateur \hat{L}_z en fonction de φ :

$$\hat{L}_z = -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Si on l'applique à $\psi_{L,m}$, on a :

$$\hat{L}_z \psi_{L,m} = -i\hbar \frac{\partial \psi_{L,m}}{\partial \varphi} = m \psi_{L,m}$$

En posant $\frac{\hbar}{2\pi} = 1$, on obtient :

$$\psi_{L,m} = N e^{im\varphi} \Rightarrow \frac{\partial \psi_{L,m}}{\partial \varphi} = N i m e^{im\varphi}$$

N est la constante de normation $N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$.

La fonction $\psi_{L,m}$ est de révolution autour de l'axe z. Le changement de φ en $\varphi + 2\pi$ laisse invariant $\hat{L}_z \psi_{L,m}$ est identique à $\Phi(\varphi)$.

$$m(\varphi + 2\pi) = m\varphi + 2k\pi$$

$$m\varphi + 2m\pi = 2k\pi + m\varphi$$

$\Rightarrow m = k$, Φ est uniforme c'est à dire qu'à chaque valeur de φ correspond une fonction Φ .

Donc : m est entier $\Rightarrow L$ est aussi entier

Nous voyons apparaître la quantisation :

$$\langle \hat{L}_z \rangle = \frac{mh}{2\pi} \quad m = 0, \pm 1, 2, \text{ etc...}$$

La fonction Φ , fonction propre de \hat{L}_z , a donc pour expression :

$$\Phi_{L,m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

b) Fonctions propres de \hat{L}^2

$$\psi_{L,m} = \theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) = \theta(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

$$\hat{L}^2 \psi_{L,m} = L(L+1) \psi_{L,m}$$

$$\hat{L}^2 = - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

Nous avons vu que $\psi_{L,m}$ s'exprime sous forme d'un produit de deux fonctions ne dépendant pas des mêmes variables.

Nous pouvons procéder à une séparation des variables, θ et φ :

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \psi_{L,m} &= - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \theta \Phi = L(L+1) \theta \Phi \\ &= - \left[\frac{\Phi}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + \frac{\theta}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \right] = L(L+1) \theta \Phi \end{aligned}$$

Multiplions par $-\frac{\sin^2 \theta}{\theta \Phi}$

$$\Rightarrow \frac{\sin \theta}{\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = L(L+1) \sin^2 \theta$$

$$\frac{\sin \theta}{\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + L(L+1) \sin^2 \theta = - \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = cte$$

Les deux membres de cette équation sont fonctions de variables différentes, ils sont donc égaux à une même constante. (voir atome d'hydrogène).

$$\begin{cases} \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = +A \\ \frac{\sin \theta}{\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + \sin^2 \theta \cdot L(L+1) = A \end{cases}$$

Supposons que A est positive $A = m^2$

$$\Rightarrow \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = +m^2 \Phi \Rightarrow \Phi = Ne^{m\varphi} + Ne^{-m\varphi}$$

Or Φ doit être définie en tout point de l'espace, c'est à dire que :

$$M(r, \theta, \varphi) = M(r, \theta, \varphi + 2k\pi)$$

$$\Phi(\varphi) \neq \Phi(\varphi + 2k\pi) \Rightarrow \text{Fonction pas convenable.}$$

Supposons que $A = -m^2$

$$\Rightarrow \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \Phi = Ae^{im\varphi} + Be^{-im\varphi}$$

On peut montrer que m ne peut être qu'entier. C'est donc la forme qui convient.

Calcul de $\theta(\theta)$.

$$\theta(\theta) = \sqrt{\frac{(2L+1)[(L-|m|)!]}{2[(L+|m|)!]}} P_L^{|m|}(\cos \theta)$$

$$\text{avec : } P_L^{|m|}(\cos \theta) = \frac{(-L)^L}{2L^L L!} \sin^{|m|} \theta \frac{d^{L+|m|}(\sin^{2L} \theta)}{d(\cos \theta)^{L+|m|}}$$

C'est l'expression du Polynôme associé de légende.

$$\psi_{L,m}(\theta, \varphi) = \theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

Ces fonctions sont appelées : harmoniques sphériques, on les note aussi :

$$Y_m^L(\theta, \varphi)$$

Remarque :

Les fonctions $\psi_{L,m}$ sont à la fois fonctions propres des opérateurs \hat{L}^2 et \hat{L}_z .
Mais les fonctions propres $\Phi(\varphi)$ de \hat{L}_z ne sont pas identiques à toutes les fonctions propres de \hat{L}^2 .

Calcul des fonctions $\theta(\theta)$

D'après la définition de \hat{L}^+ et \hat{L}^- et compte tenu des expressions de \hat{L}_x et \hat{L}_y en fonction de θ et φ , on obtient :

$$\hat{L}^+ = e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{i} \cotg \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}^- = e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{i} \cotg \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

L'expression générale de $\psi_{L,m}$ est exprimée sous la forme :

$$\psi_{L,m} = \sin^m \theta P_{L,m}(\theta) e^{im\varphi}$$

Si on applique \hat{L}^+ à $\psi_{L,m}$ on a :

$$\begin{aligned} \hat{L}^+ \psi_{L,m} &= e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{i} \cotg \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \sin^m \theta P_{L,m}(\theta) e^{im\varphi} \\ &= e^{i(m+1)\varphi} \left[m \sin^{m-1} \theta \cos \theta P_{L,m}(\theta) + \sin^m \theta \frac{\partial P_{L,m}(\theta)}{\partial \theta} - m \cotg \theta \sin^m \theta P_{L,m}(\theta) \right] \\ &= e^{i(m+1)\varphi} \left[\sin^m \theta \frac{\partial P_{L,m}(\theta)}{\partial \theta} \right] \\ &= \sqrt{L(L+1) - m(m+1)} \psi_{L,m+1} \\ &= \sqrt{L(L+1) - m(m+1)} \sin^{m+1} \theta P_{L,m+1}(\theta) e^{i(m+1)\varphi} \end{aligned}$$

Par identification on obtient :

$$\begin{aligned} P_{L,m+1}(\theta) &= \frac{1}{\sin \theta} \frac{1}{\sqrt{L(L+1) - m(m+1)}} \frac{d}{d\theta} P_{L,m}(\theta) \\ &= \frac{-1}{\sqrt{L(L+1) - m(m+1)}} \frac{dP_{L,m}(\theta)}{d(\cos \theta)} \end{aligned}$$

Nous avons donc obtenu une expression entre $P_{L,m+1}$ et $P_{L,m}$, c'est une formule de récurrence.

$$P_{L,m}(\theta) = \frac{-1}{\sqrt{(L-m+1)(L+m)}} \frac{d}{d \cos \theta} P_{L,m-1}(\theta)$$

En remplaçant $P_{L,m}$ par son expression ci-dessus et petit à petit on obtient l'expression en fonction $P_{L,-L}$

$$\begin{aligned} P_{L,m} &= (-1)^{L+m} [(2L)(2L-1)(L-m+1) \dots (L+m)]^{-\frac{1}{2}} \\ &= (-1)^{L+m} \sqrt{\frac{(L-m)!}{(2L)!(L+m)!}} \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^{L+m} P_{L,-L}(\theta) \end{aligned}$$

Il reste à déterminer le polynôme $P_{L,-L}$. Pour cela on sait que :

$$\begin{aligned} \hat{L}^- \psi_{L,-L} &= 0 \\ \hat{L}^- &= e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}^- \psi_{L,-L} &= e^{-i\varphi} \left[\left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \sin^{-L} \theta P_{L,-L}(\theta) e^{-iL\varphi} \right] = 0 \\ \hat{L}^- \psi_{L,-L} &= e^{i(L+1)\varphi} \left[-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot g \theta \right] \sin^{-L} \theta P_{L,-L}(\theta) \\ \Rightarrow e^{i(L+1)\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot g \theta \right) \sin^{-L} \theta P_{L,-L}(\theta) &= 0 \end{aligned}$$

équation dont la solution est de type :

$$\begin{aligned} P_{L,-L} &= N (\sin \theta)^{2L} \\ \psi_{L,-L} &= N \sin^L \theta e^{-iL\varphi} \end{aligned}$$

N facteur de normalisation.

En normalisant on obtient :

$$\begin{aligned} N &= \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{(2L+1)!}{(L!)^2 2^{2L+1}}} \\ \psi_{L,-L} &= \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{(2L+1)!}{(L!)^2 2^{2L+1}}} \sin^L \theta e^{-iL\varphi} \end{aligned}$$

On sait que :

$$\begin{aligned}\psi_{L,m} &= \sin^m \theta P_{L,m}(\theta) e^{im\varphi} \\ P_{L,m}(\theta) &= (-1)^{L+m} \sqrt{\frac{(L-m)!}{(2L)!(L+m)!}} \left(\frac{d}{d \cos \theta}\right)^{L+m} P_{L,-L}(\theta) \\ P_{L,-L}(\theta) &= \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{(2L+1)!}{(L!)^2 2^{2L+1}}} (\sin \theta)^{2L} \\ \psi_{L,m}(\theta, \varphi) &= (-1)^{L+m} \sin^m \theta \sqrt{\frac{(L-m)!}{(2L)!(L+m)!}} \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{(2L+1)!}{(L!)^2}} \\ & \times \frac{1}{\sqrt{2^{2L+1}}} \left(\frac{d}{d \cos \theta}\right)^{L+m} \sin^{2L} \theta e^{im\varphi} \\ &= (-1)^{L+m} \sqrt{\frac{(L-m)!(2L+1)!}{2\pi(2L)!(L!)^2 2^{2L+1} (L+m)!}} \sin^m \theta \\ & \times \left(\frac{d}{d \cos \theta}\right)^{L+m} \sin^{2L} \theta e^{im\varphi}\end{aligned}$$

$$\psi_{L,m}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{L+m}}{2^L L!} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi} \frac{(L-m)!}{(L+m)!}} \sin^m \theta \left(\frac{d}{d \cos \theta}\right)^{L+m} \sin^{2L} \theta e^{im\varphi}$$

On aurait pu partir de $\psi_{L,-L}$ pour obtenir une expression $\psi_{L,m}$ analogue à celle-ci qui s'écrit :

$$\psi_{L,m}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^L}{2^L L!} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi} \frac{(L+m)!}{(L-m)!}} \frac{1}{\sin^m \theta} \left(\frac{d}{d \cos \theta}\right)^{L+m} \sin^{2L} \theta e^{im\varphi}$$

Le polynôme $P_{L,m}(\theta)$ est appelé polynôme de légende ou **polynôme associé de légende**. Les fonctions $\psi_{L,m}(\theta, \varphi)$ sont appelées des **harmoniques sphériques**.

On peut montrer aussi que :

$$\psi_{L,m}(\theta, \varphi) = (-1)^m \psi_{L,m}^*(\theta, \varphi)$$

Application :

En appliquant la formule ci-dessus, on peut retrouver les expressions analytiques des premières harmoniques sphériques.

ainsi pour $L = 0, m = 0$, on a :

$$\begin{aligned}\psi_{0,0} &= 1x\sqrt{\frac{1}{4\pi}}(\sin\theta)^0 x1 \\ &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}}\end{aligned}$$

Pour $L=1, m = 0$, on obtient :

$$\begin{aligned}\psi_{1,0} &= -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{d}{d(\cos\theta)}\sin\theta \\ &= -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{-1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta \\ &= \frac{1}{2\sin\theta}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}2x\sin\theta\cos\theta \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta\end{aligned}$$

Le reste des premières valeurs de L et m avec les expressions correspondantes de $\psi_{L,m}$ sont reportés sur le tableau ci-après.

$$\psi_{2,0} : L = 2, m = 0$$

$$\begin{aligned}\psi_{2,0} &= \frac{(-1)^2}{2^2 \cdot 2!} \sqrt{\frac{2 \cdot 2 + 1}{4\pi}} x \frac{2}{2} \sin^0 \theta \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^2 \sin^4 \theta e^0 \\ &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^2 \sin^4 \theta\end{aligned}$$

On pose : $\mu = \cos \theta \Rightarrow d\mu = -\sin \theta d\theta$

$$\sin^4 \theta = (1 - \cos^2 \theta)^2 = (1 - \mu^2)^2$$

$$\frac{d^2}{d\mu^2} (1 - \mu^2)^2$$

$$\frac{d}{d\mu}(1-\mu^2)^2 = -2(1-\mu^2)2\mu$$

$$\frac{d}{d\mu}4\mu(1-\mu^2) = -4(1-\mu^2) + 8\mu^2$$

$$= 12\mu^2 - 4$$

$$\psi_{2,0} : \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right)$$

On donne dans le tableau ci-après les expressions analytiques de $\psi_{L,m}$ pour quelques valeurs de L et de m.

L	m	$\psi_{L,m}$
0	0	$\psi_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
1	0	$\psi_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
1	± 1	$\psi_{1,\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
2	0	$\psi_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$\psi_{2,\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
	± 2	$\psi_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm i\varphi}$

Remarque :

D'après ce tableau on constate que pour chaque valeur de L il y a $(2L+1)$ fonctions propres.

IV ADDITION DES MOMENTS CINÉTIQUES

Le problème de l'addition des moments cinétiques est posé même lorsqu'il ne s'agit que d'une seule particule. En effet, chaque particule possède un moment cinétique orbital \vec{L} et un moment cinétique de spin \vec{S} (voir plus loin). Le moment cinétique, somme de \vec{L} et de \vec{S} , appelé moment cinétique interne noté \vec{J} , est (voir termes spectraux) défini comme suit : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

Dans le cas de deux systèmes ayant pour moments cinétiques internes \hat{J}_1 et \hat{J}_2 leur somme s'exprime ainsi : $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$

Par ailleurs, on sait que \hat{J}_1^2 et \hat{J}_{1z} ont pour système de fonctions propres $|j_1, m_1\rangle$ et \hat{J}_2^2 et \hat{J}_{2z} ont pour systèmes de fonctions propres $|j_2, m_2\rangle$ avec :

$$2j_1 + 1 \text{ Valeurs de } m_1$$

$$2j_2 + 1 \text{ Valeurs de } m_2$$

donc :

$$2j_1 + 1 \text{ fonctions } |j_1, m_1\rangle$$

$$2j_2 + j \text{ fonctions } |j_2, m_2\rangle$$

la fonction produit :

$$\psi_{j_1, j_2, m_1, m_2} = |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = \psi_{j_1, m_1} \psi_{j_2, m_2}$$

est simultanément fonction propre de \hat{J}_1^2 et \hat{J}_2^2 , \hat{J}_{1z} et \hat{J}_{2z} , avec les valeurs propres respectivement :

$$J_1(J_1+1), J_2(J_2+1), m_1 \text{ et } m_2.$$

Elles sont au nombre de $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ fonctions notées : $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$.

$$\hat{J}^2 = (\hat{J}_1 + \hat{J}_2)^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2$$

$$\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2 = \hat{J}_{1x} \cdot \hat{J}_{2x} + \hat{J}_{1y} \cdot \hat{J}_{2y} + \hat{J}_{1z} \cdot \hat{J}_{2z}$$

$$\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}.$$

\hat{J}_1^2 et \hat{J}_2 commutent car ils n'agissent pas sur les mêmes fonctions d'onde et également \hat{J}_{1z} et \hat{J}_{2z} , mais le produit $\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2$ ne commute ni avec \hat{J}_{1z} ni avec \hat{J}_{2z} du fait de la présence des composantes en x et y.

Les Opérateurs $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_{2z}$ constituent un ensemble d'opérateurs qui commutent et qui admettent le système $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$ comme fonctions propres.

Recherche des valeurs propres de \hat{J}^2 et \hat{J}_z .

On écrit :

$$\hat{J}^2 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = J(J+1) |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$$

$$\hat{J}_z |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = M |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$$

On note $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = |J, m\rangle$

On sait que : $m - J < M < J$

J : nombre quantique associé à \hat{J} .

M = $m_1 + m_2$: valeur propre associée à \hat{J}_z .

La valeur maximum de M sera la somme des valeurs maximales de m_1 et m_2 soient respectivement j_1 et j_2 .

donc : $M_{\max} = j_1 + j_2$ d'où $J_{\max} = j_1 + j_2$

puisque : $M_{\max} = m_{1\max} + m_{2\max}$

Or : $m_{1\max} = j_1$ et $m_{2\max} = j_2$ $M_{\max} = j_1 + j_2$

Cela correspond aussi à $J_{\max} = J_1 + J_2$,

Quel est donc la valeur minimale de J_1 ? Nous savons qu'il y a $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ fonctions et $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ valeurs de M.

Pour chaque valeur de J, il y a 2J+1 valeurs de M, soit 2J+1 fonctions. Le nombre total des valeurs de J tel que $J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - k$, est égal à $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ qui est la somme des valeurs de J.

$$\sum_{J=j_1+j_2-k}^{j_1+j_2} (2J+1) = (2j_1+1)(2j_2+1)$$

$$\begin{aligned} \sum_{j_1+j_2-k}^{j_1+j_2} (2J+1) &= 2(j_1+j_2-k)+1 + 2[(j_1+j_2-k-1)]+1 + \dots \\ &+ 2[(j_1+j_2-(k-n))] + 1 \dots + \dots + 2(j_1+j_2)+1 \end{aligned}$$

Il y a $(k+1)$ valeurs de $2(j_1+j_2)$ puisqu'on part de $k, k-1, \dots, 0$, c'est à dire de 0 à k soit $k+1$,

de même il y a $(k+1)(+1)$ ce qui donne : $(k+1)(2j_1+2j_2+1)$.

Il reste :

$$\begin{aligned} &-2k - 2(k-1) - 2(k-2) \dots - 2(k-n) \dots - 0 \\ &= -2 \sum_{n=0}^k n = -2 \frac{k(k+1)}{2} \end{aligned}$$

Somme des k premiers nombres entiers.

Ce qui donne enfin :

$$\begin{aligned} \sum_{J=j_1+j_2-k}^{j_1+j_2} (2J+1) &= (k+1)(2j_1+2j_2+1) - 2 \sum_{n=0}^k n \\ &= (k+1)(2j_1+2j_2+1) - k(k+1) \\ &= (k+1)(2j_1+2j_2+1-k) = (2j_1+1)(2j_2+1) \\ 2j_1k + 2j_2k - k^2 - 4j_1j_2 &= 0 \\ (k-2j_1)(k-2j_2) &= 0 \Leftrightarrow \begin{cases} k=2j_1 \\ k=2j_2 \end{cases} \end{aligned}$$

Pour avoir $J_m > 0$, il faut choisir la plus petite des valeurs.

Si $j_1 > j_2$ on a $j_1+j_2-k = j_1+j_2-2j_2 = j_1-j_2$

$$j_1-j_2 \leq J \leq j_1+j_2.$$

ou d'une façon générale

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$$

Pour la valeur M on aura dégénérescence autant de fois qu'on pourra trouver des couples m_1 et m_2 tels que $m_1 + m_2 = M$ et par conséquent toute combinaison de fonctions propres sera également fonction propre des mêmes opérateurs.

$$|J, M\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} C_{m_1 m_2} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \quad M = m_1 + m_2$$

on aura $2J + 1$ valeurs de M, soit $2J + 1$ fonctions propres.

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$$

Un moyen simple d'établir le nombre de fonctions propres $|J, M\rangle$, correspondant à une valeur propre M telle que $M = m_1 + m_2 \leq j_1 + j_2$, est de construire un diagramme de type ci-dessous.

On prend pour exemple : $j_1 = 3, j_2 = 2$.

Pour une valeur donnée de M, le nombre de fonctions dégénérées est donné par le nombre de manière d'obtenir cette valeur de M en additionnant les valeurs de m_1 et m_2 .

On peut voir sur cet exemple que :

$$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = 35$$

Ainsi à partir des deux fonctions propres dégénérées associées à $M = 4$ on pourra construire deux combinaisons linéaires, l'une fonction propre de \hat{J}^2 pour la valeur propre $J = 5$, l'autre pour $J = 4$.

J		fonctions
$j_1 + j_2 = 5$	$-5 < M < 5$	11
$j_1 + j_2 - 1 = 4$	$-4 < M < 4$	9
$j_1 + j_2 - 2 = 3$	$-3 < M < 3$	7

$$j_1 + j_2 - 3 = 2 \quad -2 < M < 1 \quad 5$$

$$j_1 + j_2 - 4 = 1 \quad -1 < M < 1 \quad 3$$

35

J prend toutes les valeurs :

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$$

Autres exemples :

$$j_1 = 3, j_2 = 1$$

$$j_1 + j_2 = 4$$

$$j_1 - j_2 = 2$$

Dans ce diagramme les couples donnant la même valeur de M sont les points situés sur la même parallèle à la seconde diagonale.

sur cet exemple on a : $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = 35$

$M = m_1 + m_2$	Nombre de Couples	fonctions dégénérées	
5	1	1	
4	2	2	“ “
3	3	3	“ “
2	4	4	“ “
1	5	5	“ “
0	5	5	“ “
-1	5	5	“ “
-2	4	4	“ “
-3	3	3	“ “
-4	2	2	“ “
-5	1	1	“ “

V- MOMENT CINÉTIQUE DE SPIN

Pour interpréter certains résultats expérimentaux, plus particulièrement la célèbre Expérience de Stern et Gerlach, on a été amené à associer à chaque électron un moment cinétique intrinsèque, appelé spin, à valeur propre demi entière.

Ce moment cinétique n'a pas d'équivalent en mécanique classique, il est interprété comme un moment de rotation de l'électron sur lui-même. On explique aussi le dédoublement des raies par interaction entre le moment cinétique **de spin et le moment cinétique orbital.**

L'équation de Dirac, analogue à celle de Schrödinger, introduit la notion de spin (équation relativiste).

Dans la mécanique de Schrödinger, il sera nécessaire d'introduire dans son formalisme, les termes traduisant l'existence du spin.

Ainsi donc l'électron tourne sur son orbite, ce qui se traduit par \vec{L} , moment cinétique orbital de l'électron ; en même temps l'électron tourne sur lui-même, ce qui se traduit par \vec{S} , moment cinétique de spin. \hat{S}_z (similaire \hat{L}_z) est la projection du moment cinétique de spin sur l'axe Oz.

S : nombre quantique associé à \hat{S} , qui ne peut prendre que la valeur $\frac{1}{2}$ lorsqu'il s'agit d'un seul électron.

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \text{ (correspond à } m_l \text{)}.$$

⇒ **Formalisme de Pauli :**

L'opérateur \hat{S} possède toutes les propriétés d'un moment cinétique avec la seule limitation que sa projection sur l'axe z soit $\pm \frac{1}{4\pi}$ pour un seul électron.

$$\hat{S}_z \varphi = m_s \varphi \quad m_s = \pm \frac{h}{4\pi}.$$

$$\hat{S}^2 \varphi = S(S+1)\varphi \quad \text{avec} \quad S = \frac{1}{2}, \frac{h}{2\pi} = 1$$

Aux deux valeurs propres de \hat{S}_z , il correspond deux fonctions propres notées

$$\alpha \text{ et } \beta \text{ telles que : } \hat{S}_z \alpha = \frac{1}{2} \alpha \text{ et } \hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \beta$$

$$\text{ou : } \hat{S}_z \alpha(1) = \frac{1}{2} \alpha(1)$$

Ces fonctions sont normées et orthogonales :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \alpha(1) | \alpha(1) \rangle = \langle \alpha(2) | \alpha(2) \rangle = 1$$

$$\langle \beta | \beta \rangle = \langle \beta(1) | \beta(1) \rangle = \langle \beta(2) | \beta(2) \rangle = 1$$

$$\langle \alpha(1) | \beta(2) \rangle \text{ n'a aucun sens.}$$

L'application des résultats déjà connus pour le moment cinétique entraîne :

$$\hat{S}^2 \alpha = S(S+1)\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4} \alpha \text{ pour un électron}$$

$$\hat{S}^2 \beta = \frac{3}{4} \beta$$

$$\hat{S}^+ \alpha = 0 \text{ on rappelle que : } \hat{S}^+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y \text{ et } \hat{S}^- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y$$

$$\hat{S}^+ \beta = \alpha$$

$$\hat{S}^- \alpha = \beta$$

$$\hat{S}^- \beta = 0$$

$$\text{sous forme matricielle on peut écrire : } S^+ \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, S^- \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

⇒ **Matrices de Pauli :**

$$\hat{S}_z \alpha = \frac{1}{2} \alpha$$

$$\hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \beta \quad \hat{S}_z \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} (S^+ + S^-)$$

$$\hat{S}_x \alpha = \frac{1}{2} \beta \quad \hat{S}_x \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_x \beta = \frac{1}{2} \alpha$$

$$\hat{S}_y = \frac{1}{2i} (\hat{S}^+ - \hat{S}^-)$$

$$\hat{S}_y \alpha = \frac{i}{2} \beta \qquad \hat{S}_y \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{i}{2} \\ -\frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_y \beta = -\frac{i}{2} \alpha$$

On peut donc représenter chaque opérateur dans la base (α, β) par les matrices suivantes :

$$S_x = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \sigma_x$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

En opérant de la même façon, on peut obtenir les composantes de l'opérateur du moment cinétique de spin par les matrices de spin :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & +i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

On vérifie que :

$$\langle \alpha | \hat{S}_x | \alpha \rangle = 0 \qquad \langle \beta | \hat{S}_x | \beta \rangle = 0$$

$$\langle \alpha | \hat{S}_x | \beta \rangle = \frac{1}{2} \qquad \langle \beta | \hat{S}_x | \alpha \rangle = \frac{1}{2}$$

En notation de Dirac :

$$S_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \langle \alpha | \hat{S}_x | \alpha \rangle & \langle \alpha | \hat{S}_x | \beta \rangle \\ \langle \beta | \hat{S}_x | \alpha \rangle & \langle \beta | \hat{S}_x | \beta \rangle \end{pmatrix}$$

On peut aussi montrer que :

$$(\sigma_X)^2 + (\sigma_Y)^2 + (\sigma_Z)^2 = 3 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

de telle sorte que :

$$S^2 = \frac{1}{4}(\sigma_X^2 + \sigma_Y^2 + \sigma_Z^2) = 3 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

de même que :

$$\sigma_X \cdot \sigma_Y + \sigma_Y \cdot \sigma_Z + \sigma_Z \cdot \sigma_X = 0$$

Ces matrices sont donc normées et orthogonales.

ATOME HYDROGENOÏDE

Nous avons traité dans le chapitre précédent la construction des harmoniques sphériques qui peuvent être utilisées dans la détermination des fonctions d'onde des systèmes atomiques.

Nous allons, dans le présent chapitre, aborder la description des systèmes atomiques en commençant par le cas le plus simple des atomes hydrogénéoïdes et comme exemple l'atome d'hydrogène.

L'atome d'hydrogène est le plus simple des atomes puisqu'il est constitué d'un proton et d'un électron. L'équation de Schrödinger relative à ce système peut s'avérer être facilement intégrable. Nous envisagerons ici le cas général d'un électron gravitant autour d'un noyau de charge $+Ze$ c'est le cas de H , He^+ , Li^{2+} .

I - RESOLUTION DE L'EQUATION DE SCHRODINGER.

① Expression de l'hamiltonien

L'étude des systèmes atomiques ou moléculaires, de façon générale, consiste à considérer les interactions des électrons entre eux, des noyaux entre eux et celles entre noyaux électrons. L'hamiltonien d'un système s'écrit : $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

Avec \hat{T} opérateur énergie cinétique et \hat{V} opérateur énergie potentielle.

Pour un atome :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \Delta_N - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_i + \hat{V}$$

Δ est le laplacien.

Le terme relatif à l'interaction entre les noyaux est absent du fait qu'il s'agit d'un seul atome.

M : masse du noyau et m celle de l'électron.

On sait que :

$$M \gg m \Rightarrow \frac{1}{M} \ll \frac{1}{m}$$

Négliger le terme en $\frac{1}{M}$ devant celui en $\frac{1}{m}$, cela revient à négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, c'est à dire, considérer la vitesse des noyaux comme très faible devant celle des électrons, autrement dit considérer les noyaux comme étant fixes. C'est l'approximation de **Born-Oppenheimer**.

L'hamiltonien électronique s'écrit alors : $\hat{H} = -\frac{h^2}{8m\pi^2} \Delta + \hat{V}$ pour un seul électron.

L'opérateur \hat{V} , qui représente l'énergie potentielle, peut être obtenu à partir de la relation : $dV = Fdr$, F est la force d'attraction.

$$\hat{V} = \int_{\infty}^r F dr = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

Cela suppose qu'il s'agit de l'atome d'hydrogène avec $Z=1$, e est la charge de l'électron. En remplaçant dans l'expression de \hat{H} on obtient :

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

L'équation à résoudre est : $\hat{H}\psi = E\psi$

En remplaçant Δ et \hat{V} par leurs expressions on a :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \psi = E\psi$$

L'utilisation des coordonnées sphériques constitue un moyen bien pratique qui permet de séparer facilement les variables, puisque \hat{V} ne dépend que de r , et par conséquent l'intégration de l'équation de Schrödinger devient plus accessible. Pour cela on rappelle que :

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

Le laplacien en coordonnées sphériques s'écrit :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Compte tenu de l'expression analytique du carré du moment cinétique, l'hamiltonien peut inclure \hat{L}^2 dans sa formulation, ce qui permet d'écrire :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2mr^2} (\hat{D} - \hat{L}^2) - \frac{e^2}{r}$$

avec :
$$\hat{D} = \frac{\partial}{\partial r^2} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) h^2$$

$$\hat{L}^2 = \frac{-h^2}{4\pi^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

On peut montrer aisément que : \hat{H} et \hat{L}^2 commutent.

en effet :
$$\hat{H}\hat{L}^2 = -\frac{1}{2mr^2} (\hat{D} - \hat{L}^2)\hat{L}^2 - \frac{e^2}{r} \hat{L}^2$$

$$\hat{L}^2 \hat{H} = -\frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 (\hat{D} - \hat{L}^2) - \hat{L}^2 \frac{e^2}{r}$$

Ceci est vrai si $\hat{D}\hat{L}^2 - \hat{L}^2\hat{D} = 0$

Or $\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \hat{L}^2 = \hat{L}^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$ puisque \hat{L}^2 est indépendant de r.

donc :

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0 \quad \Rightarrow \quad [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 ; \text{ par conséquent } \hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z \text{ admettent le même}$$

système de fonctions propres.

② Séparation des variables

La résolution de l'équation de Schrödinger va permettre d'accéder à la détermination des valeurs propres, qui sont les différents niveaux d'énergie de l'atome et les fonctions propres qui sont les orbitales atomiques. Cette résolution est donc possible grâce à une séparation des variables. Nous pouvons, comme auparavant, écrire $\psi(r, \theta, \varphi)$ sous la forme :

$$\begin{aligned}\psi(r, \theta, \varphi) &= R(r) Y(\theta, \varphi) \\ &= R(r) \Theta(\theta)\Phi(\varphi)\end{aligned}$$

$R(r)$ est appelé fonction radiale. $Y(\theta, \varphi)$ sont les fonctions angulaires ou les harmoniques sphériques dont la détermination a été obtenue dans le chapitre précédent.

Nous avons à résoudre : $\hat{H}\psi = E\psi$

d'après ce qui précède \hat{L}^2 , nous savons que :

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L(L+1)Y(\theta, \varphi)$$

cette équation s'écrit alors, en remplaçant \hat{L}^2 par son expression analytique :

$$\frac{-h^2}{8\pi m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \right] - \frac{e^2}{r} \psi = E\psi$$

Si on divise cette équation par $R\Theta\Phi$ on obtient :

$$\begin{aligned}\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi m r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \\ = -\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = \lambda\end{aligned}$$

C'est donc une séparation de variables entre r d'un côté et (θ, φ) de l'autre. le même raisonnement nous conduit, comme précédemment, à séparer aussi les variables θ et φ .

on obtient alors :

$$\frac{\sin\theta}{\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = m^2$$

L'équation en θ et φ donne comme valeur propre $L(L+1)$ à $\frac{h^2}{4\pi^2}$ près, selon la formulation déjà connue :

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L(L+1) Y(\theta, \varphi)$$

$$-\frac{1}{\theta \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) - \frac{1}{\Phi \sin^2\theta} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = L(L+1) Y(\theta, \varphi) \frac{h^2}{4\pi^2}$$

Ce qui impose : $\lambda = L(L+1)$ (L entier ≥ 0)

Nous avons déjà établi que $\theta(\theta)$ dépend des nombres quantiques L et m et $\Phi(\varphi)$ dépend uniquement de m .

Nous rappelons ci-dessus les expressions analytiques des fonctions $\theta(\theta)$ et $\Phi(\varphi)$ déjà obtenues dans le chapitre précédent.

⇒ **Solutions de l'équation en ϕ**

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2\Phi \Rightarrow \Phi = Ae^{im\varphi}$$

avec $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$, $\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$

La fonction doit être uniforme, c'est à dire qu'elle ne doit qu'une seule valeur pour chaque valeur de $\varphi \Rightarrow$ m entier.

⇒ **Solution de l'équation en θ**

$$\theta(\theta) = N(\sin\theta)^{|m|} P_2^m(\cos\theta)$$

$$P_L^m(\cos\theta) = \sum_p a^p (\cos\theta)^p$$

⇒ Solution de l'équation radiale

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = L(L+1)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) R = L(L+1)R$$

On montre que les solutions de cette équation sont de type :

$$R(r) = N e^{-\frac{r}{na_0}} L_n^L(r)$$

$L_n^L(r)$ est appelé, polynôme de **laguerre associé**.

La fonction radiale $R(r)$ dépend des nombres quantiques n et L .

Les valeurs propres associées aux fonctions radiales sont les niveaux d'énergie de l'atome, leur expression générale est :

$$E_n = -\frac{Z}{n^2} \cdot \frac{4\pi m e^2}{2h^2} \quad e = \text{Charge de l'électron}$$

$$m = \text{masse de l'électron}$$

ou encore :

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} \quad \text{avec} \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m}$$

Pour l'atome d'hydrogène on retrouve la formulation connue :

$$\boxed{E_n = -\frac{1}{2n^2}} \quad \text{avec} \quad a_0 = 1 \quad \text{en unités atomiques.}$$

La fonction d'onde totale dépend donc des nombres quantique n , l , m et à chaque système de valeurs (n, l, m) correspond une fonction $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$. Ces nombres quantiques résultent de la forme mathématique de l'équation de Schrödinger, donc des expressions analytiques des fonctions R , θ et Φ des conditions physiques imposées à la fonction $\psi(r, \theta, \varphi)$.

③ Conditions aux limites

Lorsque $r \rightarrow \infty$ si le potentiel $\rightarrow 0$ (ce qui est le cas pour le potentiel coulombien) les solutions doivent tendre asymptotiquement vers les solutions de l'équation radiale et la fonction s'annule aux limites du domaine.

- Rappelons que :
- n est toujours > 0
 - $l < n$
 - $-l \leq m \leq l$

④ Expressions des fonctions propres

Nous donnons ci-dessous un tableau récapitulatif des fonctions d'onde $\psi_{n,l,m}$ pour quelques valeurs de ces paramètres.

n	l	m	$R_l^n(r)$	$Y_m^l(\theta, \varphi)$	$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \mu)$	E_n
1	0	0	$R_0^1 = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$	13,6
2	0	0	$2 \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$3,4 Z^2$
	1	0	$\frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{2a_2} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	“ Y_0^1	$-3,4 Z^2$
		+1	idem	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi$	“ Y_1^1	$-3,4 Z^2$
		-1	idem	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi$	“ Y_{-1}^1	$-3,4 Z^2$

On rappelle que : $\psi_{n,l,m} = R(r)\gamma(\theta, \phi)$

II- ANALYSE DES RESULTATS

Dans ce qui suit nous allons analyser les résultats obtenus dans le cas de l'atome d'hydrogène pour lequel $Z = 1$.

① Etat fondamental :

L'état fondamental de l'atome d'hydrogène a la valeur minimum du spectre énergétique.

$$\text{soit : } E_n = -\frac{e^2}{2n^2} \cdot \frac{1}{a_0} \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

$$\text{en u . a : } \quad \frac{h}{2\pi} = 1 \quad a_0 = 1 \quad (a_0 = 0.529167 \text{ \AA}) \quad \text{et } e = 1$$

$$\text{pour } \underline{n = 1} \quad E_1 = -\frac{1}{2} u.a \quad \text{soit : } \boxed{E_1 = -13,6 \text{ eV}}$$

a) Potentiel d'ionisation :

C'est l'énergie nécessaire à l'arrachement de l'électron pour l'envoyer à l'infini.

$$PI = -E_1 = 13,6 \text{ eV}$$

b) Etude de la fonction d'onde :

$$\psi_{n,l,m} = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

pour $Z = 1$

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad \underline{\text{c'est l'orbitale 1s pour l'atome d'hydrogène}}$$

$\psi_{100} = \psi_{1s}$ ne dépend ni de θ ni de φ , elle est donc de symétrie sphérique ; on dit qu'elle présente une isotropie dans l'espace.

$$\psi_{1s} = N e^{-\frac{r}{a_0}} \Rightarrow N^2 = \langle \psi_{1s} | \psi_{1s} \rangle$$

$$\boxed{\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}}$$

La densité de présence (ou probabilité de présence) est donnée par la relation :

$$P_{1s} = \psi_{1s}^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

On définit aussi la densité radiale : ou probabilité de présence de l'électron entre deux sphères de rayons r et $r + dr$ comme suit :

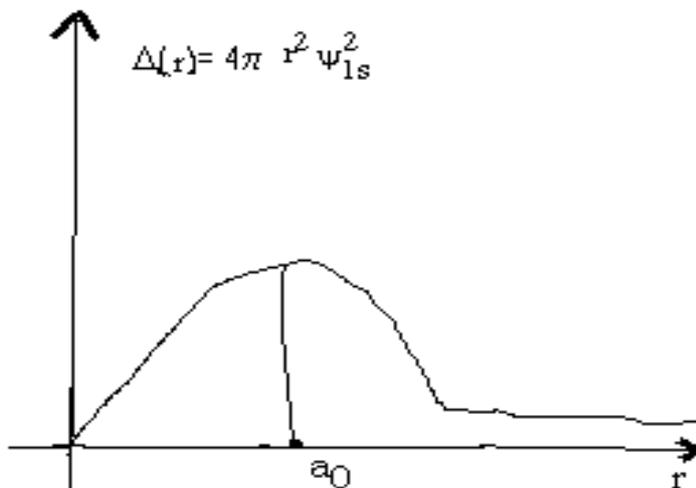
$$dP = \psi^2 d\tau \quad d\tau = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$

$$= 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 \, dr \quad = 4\pi r^2 \, dr$$

$$\frac{dP}{dr} = D(r) = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2$$

$$= \frac{4r^2}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

Le maximum est obtenu pour $r = a_0$, c'est ce qui est illustré sur la représentation graphique ci-dessous.



La question qu'on peut se poser est quel est le rayon moyen de cette première orbitale de l'atome d'hydrogène dite orbite de Bohr ? Le rayon moyen de l'orbitale 1s est donnée par la relation ; qui est la valeur moyen de l'opérateur \hat{r} .

$$\langle r_{1s} \rangle = \langle \psi_{1s} | \hat{r} | \psi_{1s} \rangle$$

$$= \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = \frac{4}{a_0^3} \cdot \frac{3a_0^4}{8}$$

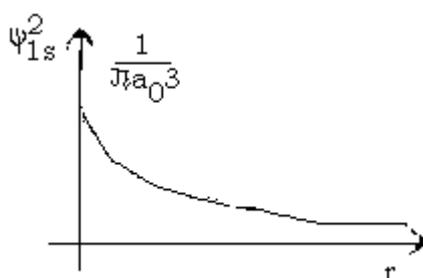
$$= \frac{3}{2} a_0$$

Comme le montre la figure précédente, la sphère de plus forte densité électronique est celle qui correspond à la première orbite de Bohr de rayon a_0 . Or le rayon moyen de l'orbite 1s calculé est supérieur à celui de cette orbite de Bohr.

$r_{moyen} = \frac{3}{2}a_0$: c'est la grandeur observable éventuellement accessible à l'expérience.

Examinons maintenant la densité de présence donnée par le carré de la fonction d'onde : ψ_{1s}^2

Sa représentation graphique nous donne :



Nous constatons sur cette figure que la densité de présence est maximale sur le noyau. Ce qui ne signifie pas que l'électron doit se positionner sur le noyau, mais tout simplement que celui-ci doit être constamment présent dans le voisinage immédiat du noyau. Rappelons que nous avons à faire à un système lié et donc que l'électron a le plus de chance de se trouver en moyenne dans une orbite légèrement plus grande que celle de Bohr.

Pour l'orbitale 2s, elle a l'expression suivante :

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

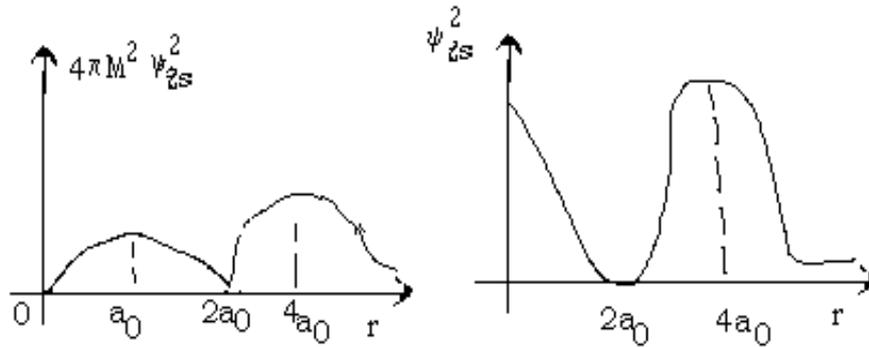
P_{2s} est la densité de présence de l'électron décrit par l'orbitale ψ_{2s} :

de façon similaire à P_{1s} :

$$P_{2s} = \psi_{2s}^2 = \frac{1}{2\pi a_0^3} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Les extremums de cette fonction sont donnés par : $\frac{dP_{2s}}{dr} = 0$; les valeurs correspondantes sont $r = 0$, $r = 2a_0$ et $r = 4 a_0$ qui correspondent aux maximum et minimum de la fonction P_{2s} .

Les représentations graphiques de $D(r)$, densité radiale, et P_{2s} , densité de présence, sont données ci-dessous.



En ce qui concerne le rayon moyen de l'orbitale 2s on obtient :

$$\begin{aligned} \langle r_{2s} \rangle &= \langle \psi_{2s} | r | \psi_{2s} \rangle \\ &= 6 a_0 \end{aligned}$$

Cette valeur indique aussi que le rapport entre les sphères 1s et 2s est de 4.

D'une façon générale et pour un n donné et un l donné, le rayon moyen d'une orbitale est donné par la relation :

$$\langle r \rangle_{nl} = \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - 1(1 + 1)] \neq r_{Bohr}$$

Connaissant l'expression des orbitales et leurs caractéristiques, leur énergie est donné par :

$$\iiint \psi \hat{H} \psi r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$

$\psi^2 d\tau$: est la probabilité de présence de l'électron dans un élément de volume $d\tau$.

$4\pi r \psi^2 dr$: est la probabilité de trouver l'électron à une distance r du noyau.

$-e|\psi|^2$: est la probabilité de densité de charge.

La probabilité de présence est maximale pour $r = 0$. Par exemple : ψ_{100}^2 est maximale sur le noyau, et montre que la position probable de l'électron est située dans un voisinage immédiat du noyau ce qui signifie que la chance de trouver l'électron au voisinage du noyau est grande.

Par ailleurs :

$$\langle r \rangle_{1s} = \frac{3}{2} a_0 > a_0 \qquad a_0 = 0,529367 \text{ \AA}$$

Cette valeur indique clairement que la probabilité moyenne de présence de l'électron est plus grande à l'extérieur de l'orbite de Bohr de sorte qu'on ne retrouve pas la prévision du modèle de Bohr.

**** Signification des nombres quantiques.***

Nous avons vu que les fonctions d'onde de l'atome hydrogénoïde dépendent de 3 nombres quantiques n, l, m .

n : nombre quantique principal, positif, et détermine l'énergie de l'électron.

l : nombre quantique secondaire et lié au module du moment cinétique orbital \vec{l} de l'électron.

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

m : nombre quantique magnétique, lié à la projection de \vec{l} sur l'axe oz .

Pour chaque valeur de n il y a $(n-1)$ valeurs possibles de l et pour une valeur de l il y a $(2l + 1)$ valeurs possibles de m .

A chaque valeur de n se trouvent associés N états propres tel que $N = n^2$.

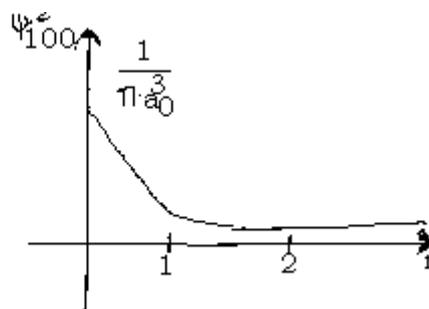
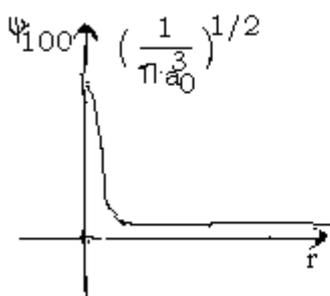
Si on tient compte du spin en plus, ce nombre devient $2 n^2$.

Pour $n = 1$ il n'y a qu'un état propre (non dégénéré).

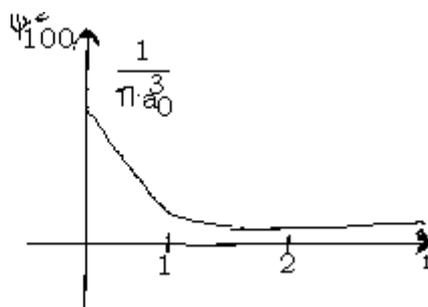
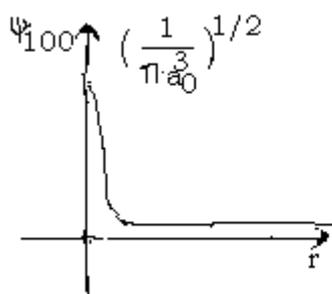
c) Représentation graphique des fonctions d'onde.

$$\psi_{100} = \psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Comme on le constate cette expression ne dépend ni de θ ni de φ et représente par conséquent une fonction d'onde isotrope. Elle possède une symétrie sphérique. Pour illustrations nous reportons ci-dessous les fonctions ψ_{1s} et ψ_{2s} .



$$\psi_{200} = \psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \quad Z=1 \text{ pour l'atome d'hydrogène}$$



On retrouve ainsi un résultat voisin de la théorie de Bohr à savoir que dans l'état fondamental la première pellicule a plus de chance de renfermer l'électron. En effet, elle possède un rayon moyen relativement proche de celui de la première orbite de Bohr.

Ces fonctions hydrogéoïdes forment un système orthogonal :

$$\langle \psi_{nlm} | \psi_{n'l'm'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

Pour $l=1, \forall n$ on a trois fonctions dont la forme :

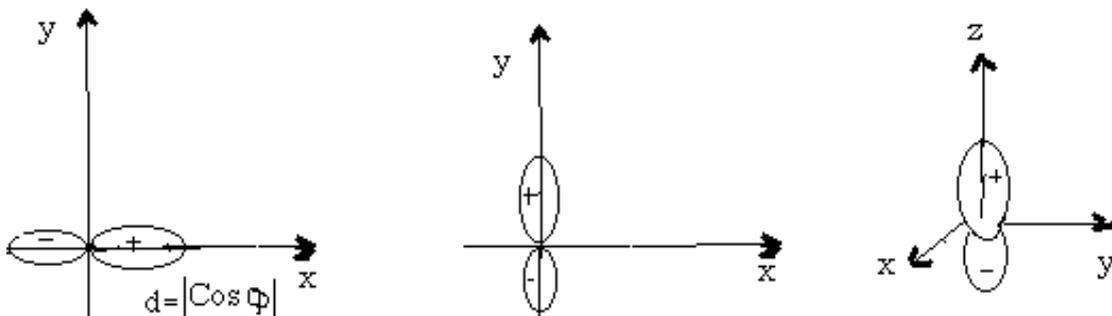
$$R(r) \cos \theta = R(r) \frac{z}{r}$$

$$R(r) \sin \theta \cos \varphi = R(r) \frac{x}{r}$$

$$R(r) \sin \theta \sin \varphi = R(r) \frac{y}{r}$$

Nous représentons les projections sur les axes ox , oy et oz des expressions des fonctions :

$$\psi_{n10}, \psi_{n11} \text{ et } \psi_{n1-1}$$



L'orientation axiale de ces fonctions découle des expressions ci-dessus.

Les signes représentent conventionnellement ceux de la fonction selon les régions de l'espace. Ils n'ont pas de signification physique comme la fonction d'onde elle-même.

Ces courbes s'appellent **les orbitales atomiques hydrogéoïdes**.

Pour $n = 2, l = 1, m = 1, 0, -1$, on a trois OA équivalentes qui pointent chacune dans une direction déterminée (x, y ou z) compte tenu de son expression analytique

Ⓢ Etat excité

La résolution de l'équation de Schrödinger donne une succession d'états possibles, E_1, E_2, E_3, \dots et une transition électronique (absorption ou émission) correspond au passage d'un électron d'un niveau E_i à un nouveau E_j tel que :

$$\Delta E = E_j - E_i = h\nu$$

$$\nu = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

On retrouve ainsi la série de Balmer.

$$h\nu = E_j - E_i = -\frac{Z^2}{2n_j^2} + \frac{Z^2}{2n_i^2} + \frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n_i^2} + \frac{1}{n_j^2} \right)$$

$$\nu = \frac{Z^2}{2h} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

Cette formule, dont l'interprétation avait fait le succès du modèle de Bohr, permet de rendre compte du spectre d'absorption des atomes hydrogéoïdes.

<u>LES</u> <u>METHODES</u> <u>D'APPROXIMATIONS</u>
--

Nous avons vu que dans le cas de l'atome hydrogénoïde , il est possible de résoudre rigoureusement l'équation de Schrödinger. Mais, comme nous allons le voir, c'est le seul cas où la solution exacte peut-être atteinte.

Pour aborder la résolution de l'équation de Schrödinger pour des systèmes plus compliqués (plusieurs noyaux et plusieurs électrons), il faut faire appel à des méthodes, moins rigoureuses, dites méthodes d'approches ou méthodes d'approximations. Les deux principales méthodes connues et couramment utilisées sont : la méthode des perturbations et la méthode des variations. En préparation de l'étude des systèmes à plus d'un électron, nous allons dans ce qui suit développer ces deux méthodes.

A - METHODE DES PERTURBATIONS.

I - CAS DE NON DÉGÉNÉRESCENCE.

① Exposé de la méthode.

Nous traiterons tout d'abord le cas de non dégénérescence, c'est à dire qu'à chaque valeur propre correspond une fonction propre et une seule. Nous nous intéresserons ici qu'à la perturbation indépendante du temps.

La méthode des perturbations permet d'obtenir les valeurs propres et les fonctions propres approchées pour une équation de Schrödinger qui n'a pas de solution exacte, soit : $\hat{H}\psi = E\psi$

L'approche consiste donc à partir des valeurs propres et des fonctions propres, d'un système ayant des solutions exactes et qui est assez peu différent de celui-ci qui nous intéresse, déduire les solutions approchées de ce dernier.

Soit \hat{H}_0 l'hamiltonien du système non perturbé dont on connaît les solutions exactes, tel que : $\hat{H}_0 \psi_i^0 = E_i^0 \psi_i^0$ (1)

On admet que l'hamiltonien du système à déterminer peut s'écrire sous la forme

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{P}$$

\hat{H}_0 est connu, \hat{P} est un opérateur de perturbation, qui exprime la différence entre les deux systèmes. Il est plus commode d'écrire cet opérateur sous la forme $\lambda \hat{P}$, avec \hat{P} hermétique indépendant du temps et λ un paramètre réel.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{P} \quad 0 < \lambda < 1$$

L'équation à résoudre est donc :

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{P}) \psi_i = E_i \psi_i$$

On sait résoudre $\hat{H}_0 \psi_i^0 = E_i^0 \psi_i^0$

$$\text{Si } \lambda \rightarrow 0 \quad \hat{H} \rightarrow \hat{H}_0$$

ψ_i^0 fonctions propres associées à \hat{H}_0 .

λ est un paramètre qui est utilisé pour déterminer l'ordre de la perturbation.

Exemple : cas de deux électrons et un seul noyau.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$$

$$\hat{P} = \frac{e^2}{r_{12}}$$

Le terme d'interaction entre électrons représente le terme de perturbation.

On sait résoudre : $\hat{h}_1 \varphi_1 = e_1 \varphi_1$ et $\hat{h}_2 \varphi_2 = e_2 \varphi_2$

Selon le modèle hydrogéoïde :

$$\psi_0(1,2) = \varphi_1 \varphi_2 \text{ est solution de } H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$$

$$\hat{H}_0 \varphi_1 \varphi_2 = (e_1 + e_2) \varphi_1 \varphi_2 \Rightarrow E_0 = e_1 + e_2$$

Dans le cas général, on se propose de résoudre l'équation inconnue :

$$\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i \quad (2)$$

On admet pour cela que E_i et ψ_i peuvent être développées en série sous la forme :

$$\begin{aligned} E_i &= E_i^0 + \lambda E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 + \dots \\ \psi_i &= \psi_i^0 + \lambda \psi_i^1 + \lambda^2 \psi_i^2 + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Cela signifie que l'énergie E_i et la fonction ψ_i du niveau i peuvent être déduites de E_i^0 et ψ_i^0 moyennant une correction à apporter à l'énergie et la fonction d'onde.

Les termes de perturbation en λ et λ^2 sont petits devant \hat{H}_0 (ou plutôt leurs effets énergétiques sont faibles comparés à ceux de \hat{H}_0).

Il s'agit alors d'évaluer les termes successifs de perturbation d'ordre 1, 2 etc...et accéder à E_i et ψ_i , soient :

$$E_i^{(1)}, E_i^{(2)}, \psi_i^1 \text{ et } \psi_i^2 \quad \text{si on se limite à l'ordre 2.}$$

Pour se faire nous allons remplacer E_i et ψ_i par leurs expressions (3) dans la relation (2), ce qui donne :

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{P})(\psi_i^0 + \lambda \psi_i^1 + \dots) = (E_i^0 + \lambda E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 + \dots)(\psi_i^0 + \lambda \psi_i^1 + \lambda^2 \psi_i^2 + \dots) \quad (4)$$

qu'on peut écrire encore, en limitant le développement en série à l'ordre 2 :

$$(\hat{H}_0 \psi_i^0 - E_i^0 \psi_i^0) + \lambda [\hat{H}_0 \psi_i^1 + \hat{P} \psi_i^0 - E_i^0 \psi_i^1 - E_i^1 \psi_i^0] + \lambda^2 [\hat{H}_0 \psi_i^2 + \hat{P} \psi_i^1 - E_i^0 \psi_i^2 - E_i^2 \psi_i^0 - E_i^1 \psi_i^1] = 0$$

On obtient un polynôme en λ qui n'est nul que si tous les coefficients sont nuls. Ce qui nous amène à écrire les équations aux différents ordres envisagés.

- **Ordre zéro** :

$$\hat{H}_0 \psi_i^0 = E_i^0 \psi_i^0 \quad (5)$$

- **Ordre 1** :

$$(\hat{H}_0 - E_i^0) \psi_i^1 + (\hat{P} - E_i^1) \psi_i^0 = 0 \quad (6)$$

- **Ordre 2** :

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \psi_i^2 + \hat{P} \psi_i^1 - E_i^0 \psi_i^2 - E_i^1 \psi_i^1 - E_i^2 \psi_i^0 &= 0 \\ (\hat{H}_0 - E_i^0) \psi_i^2 + (\hat{P} - E_i^1) \psi_i^1 - E_i^2 \psi_i^0 &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

On peut voir tout de suite que l'équation (5) est l'équation de Schrödinger pour le système non perturbé. Les autres équations (6) et (7) contiennent respectivement les corrections d'ordre 1 et 2 pour les énergies et les fonctions. Nous allons alors résoudre successivement chacune de ces équations, en se limitant aux ordres 1 et 2.

② Perturbation d'ordre 1

a) Energie

La résolution de l'équation (6) doit permettre la détermination des corrections E_i^1 et ψ_i^1 en énergie et en fonction.

Multiplions l'équation (6) par ψ_i^{0*} à gauche et intégrons :

$$\begin{aligned} \langle \psi_i^0 | \hat{H}_0 - E_i^0 | \psi_i^1 \rangle + \langle \psi_i^0 | \hat{P} - E_i^1 | \psi_i^0 \rangle &= 0 \\ \langle \psi_i^0 | \hat{H}_0 | \psi_i^1 \rangle - E_i^0 \langle \psi_i^0 | \psi_i^1 \rangle + \langle \psi_i^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle - E_i^1 \langle \psi_i^0 | \psi_i^0 \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (8)$$

\hat{H}_0 est un opérateur hermétique, l'ensemble de ses fonctions propres est un ensemble complet de fonctions orthonormées sur lequel on peut développer n'importe quelle autre fonction. Nous pouvons, en particulier, développer ψ_i^1 sur la base ψ_j^0 :

$$\psi_i^1 = \sum_j \alpha_{ij} \psi_j^0 \quad (9)$$

Ce qui permet d'écrire, en remplaçant dans l'équation (8) :

$$\langle \psi_i^0 | \hat{H}_0 - E_i^0 | \sum_j \alpha_{ij} \psi_j^0 \rangle + \langle \psi_i^0 | \hat{P} | \psi_i^1 \rangle - E_i^1 \langle \psi_i^0 | \psi_i^0 \rangle = 0$$

Le 1^{er} terme de cette équation est nul, en effet :

$$\begin{aligned} & \langle \psi_i^0 | \hat{H}_0 | \sum_j \alpha_{ij} \psi_j^0 \rangle - E_i^0 \langle \psi_i^0 | \sum_j \alpha_{ij} \psi_j^0 \rangle \\ &= \sum_j \alpha_{ij} \langle \psi_i^0 | \hat{H}_0 | \psi_j^0 \rangle - E_i^0 \sum_j \alpha_{ij} \langle \psi_i^0 | \psi_j^0 \rangle \end{aligned}$$

ψ_j^0 est fonction propre de l'opérateur \hat{H}_0 pour la valeur propre E_j^0 ce qui donne :

$$\sum_j \alpha_{ij} (E_j^0 - E_i^0) \langle \psi_i^0 | \psi_j^0 \rangle$$

La base est orthogonale : $\langle \psi_i^0 | \psi_j^0 \rangle = 0$ pour $i \neq j$ et $\langle \psi_i^0 | \psi_i^0 \rangle = 1$

L'équation (8) devient alors :

$$\boxed{E_i^1 = \langle \psi_i^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle} \quad (10)$$

On constate que la correction énergétique au premier ordre est tout simplement la valeur moyenne de l'opérateur \hat{P} prise sur la fonction non perturbée ψ_i^0 .

b) Fonction d'onde

La fonction d'onde ψ_i^1 est déterminée par le connaissance des coefficients de développement α_{ij} , pour cela multiplions l'équation (6) par ψ_k^0 et intégrons pour le cas où $k \neq i$

$$\langle \psi_k^0 | \hat{H}_0 - E_i^0 | \psi_i^1 \rangle + \langle \psi_k^0 | \hat{P} - E_i^1 | \psi_i^0 \rangle = 0$$

qui d'après l'équation (9) s'écrit :

$$\langle \psi_k^0 | \hat{H}_0 - E_i^0 | \sum_j \alpha_{ij} \psi_j^0 \rangle + \langle \psi_k^0 | \hat{P} - E_i^1 | \psi_i^0 \rangle = 0$$

avec pour le premier terme :

$$\begin{aligned} \langle \psi_k^0 | \hat{H}_0 - E_i^0 | \sum_j \alpha_{ij} \psi_j^0 \rangle &= \sum_j \alpha_{ij} [\langle \psi_k^0 | \hat{H}_0 | \psi_j^0 \rangle - E_i^0 \langle \psi_k^0 | \psi_j^0 \rangle] \\ &= \sum_j \alpha_{ij} [E_j^0 - E_i^0] \langle \psi_k^0 | \psi_j^0 \rangle \\ &= \alpha_{ik} [E_k^0 - E_i^0] \end{aligned}$$

Le deuxième terme est égal à :

$$\langle \psi_k^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle - E_i^1 \langle \psi_k^0 | \psi_i^0 \rangle = \langle \psi_k^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle \quad \text{car } k \neq i, \text{ donc } \langle \psi_k^0 | \psi_i^0 \rangle = 0.$$

d'où :

$$\alpha_{ik} = \frac{\langle \psi_k^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle}{E_i^0 - E_k^0} \quad (11)$$

Au niveau de l'approximation d'ordre 1 et si $\lambda = 1$ on a :

$$\begin{aligned} E_i &= E_i^0 + \langle \psi_i^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle = E_i^0 + P_{ii} \quad \text{avec} \quad P_{ii} = \langle \psi_i^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle \\ \psi_i &= \psi_i^0 + \sum_{j \neq i} \frac{\langle \psi_j^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle}{E_i^0 - E_j^0} \psi_j^0 \end{aligned} \quad (12)$$

③ Perturbation d'ordre 2

L'équation (9) permet, de la même façon que précédemment, de calculer les corrections d'ordre 2 en énergie, E_i^2 , et en fonction, ψ_i^2 .

On obtient, après calcul, les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} E_i^2 &= \sum_{j \neq i} \frac{\langle \psi_j^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle^2}{E_j^0 - E_i^0} \\ \psi_i^2 &= \sum_{j \neq i} \frac{\langle \psi_j^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle^2}{E_j^0 - E_i^0} \psi_j^0 \end{aligned} \quad (13)$$

d'où la valeur de l'énergie :

$$E_i = E_i^0 + \langle \psi_i^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle + \sum_{j \neq i} \frac{\langle \psi_j^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle^2}{E_j^0 - E_i^0} \quad (14)$$

II- CAS DE DÉGÉNÉRESCENCE

Si E_i^0 est m fois dégénérée, elle lui correspond un système de m fonctions qui peuvent former une base. Nous savons que leur combinaison linéaire est aussi fonction propre du même opérateur pour la même valeur propre.

Dans le développement précédent, nous remplacerons ψ_i^0 par une combinaison linéaire des m fonctions dégénérées : $\Phi_{1i}^0, \Phi_{2i}^0, \dots, \Phi_{mi}^0$, ce qui donnerait :

$$E_i = E_i^0 + \lambda E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 + \dots$$

$$\psi_i = \sum_m C_m \Phi_{mi}^0 + \lambda \psi_i^1 + \lambda^2 \psi_i^2 + \dots$$

Le calcul des termes de perturbations pour les différents ordres se fait de la même façon que précédemment.

B -METHODE DES VARIATIONS

Nous venons de voir que la méthode des perturbations permet d'obtenir à la fois les valeurs approchées de l'énergie et les expressions des fonctions d'onde d'un système quelconque. Les calculs limités au second ordre sont néanmoins longs et difficiles, car ils comportent l'évaluation de plusieurs intégrales, ce qui ne peut-être réalisé qu'à l'aide des calculateurs relativement puissants. Sa mise en œuvre ne serait aisée et facilement accessible.

La méthode des variations, comme la méthode des perturbations, va nous permettre d'accéder aux valeurs propres et aux fonctions propres d'un système à l'aide d'un autre procédé de calcul. Elle repose essentiellement sur le théorème des variations.

Soit un système caractérisé par l'opérateur hermitique \hat{H} et E_0, E_1, \dots, E_n l'ensemble de ses valeurs propres.

Théorème des variations :

Pour tout système dans un état ψ on a :

$$\frac{\int_D \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \geq E_0$$

Puisque $\langle \psi | \psi \rangle \geq 0$, cette expression peut se mettre sous la forme : $\langle \psi | \hat{H} - E_0 | \psi \rangle \geq 0$,

et si ψ est normée, elle devient : $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0$.

Ce théorème traduit le fait que la valeur moyenne de \hat{H} , calculée sur la fonction d'essai du système, doit être supérieure ou égale à la plus petite des valeurs propres de \hat{H} . Autrement dit cette expression doit être minimale.

Application de la méthode des variations.

Nous choisissons à titre d'exemple typique le calcul d'une fonction d'onde relatif à 2 particules, exprimée sous la forme : $\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2$,

c_1 et c_2 sont des paramètres variationnels. L'équation dont on veut trouver les solutions est :

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1)$$

En remplaçant ψ par son expression on a :

$$E = \frac{\langle c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 | \hat{H} | c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \rangle}{\langle c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 | c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \rangle} \quad (2)$$

On constate alors que la fonction E dépend des variables :

$$c_1^*, c_1, c_2^* \text{ et } c_2^*$$
$$E = E(c_1^*, c_1, c_2, c_2^*)$$

Pour que E soit minimale, il faut que la condition suivante soit satisfaite :

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = \frac{\partial E}{\partial c_1^*} = \frac{\partial E}{\partial c_2^*} = 0 \quad (3)$$

Développons la relation (2) :

$$E = \frac{c_1 c_1^* \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle + c_1^* c_2 \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle + c_2^* c_1 \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle + c_2 c_2^* \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle}{c_1^* c_1 \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle + c_1^* c_2 \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle + c_2^* c_1 \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle + c_2^* c_2 \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle} \quad (4)$$

On pose :

$$\langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle = H_{11} \qquad \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle = H_{22}$$

$$\langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle = H_{12}$$

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = S_{12} \qquad \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle = H_{21}$$

Bien entendu : $\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = 1$

Si les coefficients sont réels ($c_1^* = c_1, c_2^* = c_2$) alors :

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + c_1^* c_2 H_{12} + c_2^* c_1 H_{21} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 + c_2^2 + c_1^* c_2 S_{12} + c_1 c_2^* S_{21}} = \frac{U}{V} \quad (5)$$

La méthode des variations est une procédure assez simple qui permet sans grande difficulté, de résoudre l'équation de Schrödinger pour les systèmes pluriélectroniques :

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \left(\frac{U}{V} \right)' = \frac{U'V - V'U}{V^2} = 0 \Rightarrow \frac{U'}{V'} = \frac{U}{V} = E$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\frac{\partial U}{\partial c_1}}{\frac{\partial V}{\partial c_1}} = E$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{2c_1 H_{11} + c_2 H_{12} + c_2 H_{21} + 0}{2c_1 + c_2 S_{12} + c_2 S_{21}} = E$$

$$2c_1 H_{11} + c_2 (H_{12} + H_{21}) = 2c_1 E + c_2 E (S_{12} + S_{21})$$

$$2c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES_{12} + H_{12} - ES_{12}) = 0$$

Comme \hat{H} est hermétique $H_{12} = H_{21}$

de même $S_{12} = S_{21}$

$$c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} + ES_{12}) = 0 \quad (6)$$

En calculant de même $\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$, on arrive au système d'équation suivantes

$\begin{aligned} c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES_{12}) &= 0 \\ c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - E) &= 0 \end{aligned} \quad (7)$
--

Ce système est homogène et linéaire : ce sont les équations séculaires.

La résolution de ce système conduit aux valeurs de E qui sont les valeurs propres de \hat{H} ou les niveaux d'énergie du système. En remplaçant E par ses valeurs on obtient les coefficients c_i des vecteurs propres de \hat{H} c'est à dire les fonctions d'onde du système.

Généralisation à N fonctions :

Si on généralise à un système de n fonctions :

$$\begin{aligned} \psi &= \sum_n c_n \varphi_n \\ E &= \frac{\langle \sum c_m \varphi_m | \hat{H} | \sum c_n \varphi_n \rangle}{\langle \sum c_m \varphi_m | \sum c_n \varphi_n \rangle} \\ E &= \frac{\sum_m \sum_n c_m^* c_n \langle \varphi_m | \hat{H} | \varphi_n \rangle}{\sum_m \sum_n c_m^* c_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle} \\ E &= \frac{\sum_m \sum_n c_m^* c_n \langle \varphi_m | \hat{H} | \varphi_n \rangle}{\sum_m \sum_n c_m^* c_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle} \\ &= \frac{\sum_m \sum_n c_m^* c_n H_{mn}}{\sum_m \sum_n c_m^* c_n S_{mn}} \end{aligned}$$

L'énergie E est minimale si $\frac{\partial E}{\partial c_n} = 0$, et compte tenu de ce qui précède on obtient

la relation :
$$\sum_n c_n (H_{mn} - ES_{mn}) = 0$$

Ou encore :

$$c_m (H_{mm} - E) + \sum_{n \neq m} c_n (H_{mn} - ES_{mn}) = 0$$

Les solutions de ce système d'équations séculaires sont les valeurs propres et les coefficients c_i des fonctions propres recherchées.

Si on suppose que la base est orthogonale, cette équation se simplifie comme suit :

$$c_m (H_{mm} - E) + \sum_{n \neq m} c_n H_{mn} = 0$$