Cours - Mécanique Quantique

Emmanuel FROMAGER

Moment cinétique en mécanique quantique : moment orbitalaire, application à l'atome d'hydrogène

I - Moment cinétique orbitalaire en mécanique classique (rappels)

- On considère une particule M de mouvement uniforme (vitesse constante) sur une sphère de rayon r_0.

$$\frac{d}{dt}(\vec{OM}.\vec{OM}) = \frac{d}{dt}r_0^2 = 0 = 2\vec{r}.\vec{v} \quad \text{où } \vec{r} = \vec{OM}, \quad \vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}$$

d'où $\|\underbrace{\vec{L}}_{\text{moment cinétique orbitalaire}}\| = \|\vec{r} \wedge \underbrace{m_0}_{\text{masse de la particule}}\vec{v}\| = m_0 r_0 v = L$

- Énergie de la particule : $E = \frac{1}{2}m_0 v^2$

$$E = \frac{1}{2}m_0\left(\frac{L}{m_0 r_0}\right)^2$$

soit $\boxed{E = \frac{1}{2}\frac{L^2}{m_0 r_0^2}}$

- $\vec{L} = \vec{r} \wedge m_0\vec{v} = \vec{r} \wedge \underbrace{\vec{p}}_{\text{quantité de mouvement}}$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned} L_x &= y p_z - z p_y \\ L_y &= z p_x - x p_z \\ L_z &= x p_y - y p_x \end{aligned}}$$

et $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$

II - Moment cinétique orbitalaire en mécanique quantique

- Principe de correspondance

$$L_x \longrightarrow \hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \quad \hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z$$
$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$$

- Relation importante :

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{L}_y] - [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{L}_y]$$
$$= [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] - [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{x}\hat{p}_z]$$
$$- [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z]$$

Comme $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \underbrace{[\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}]}\hat{p}_x + \hat{z}\cancel{\underbrace{[\hat{y}\hat{p}_z, \hat{p}_x]}} - \cancel{\underbrace{[\hat{y}\hat{p}_z, \hat{x}]}_{(1)}}\hat{p}_z - \hat{x}\cancel{\underbrace{[\hat{y}\hat{p}_z, \hat{p}_z]}_{(2)}} - \cancel{\underbrace{[\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}]}_{(3)}}\hat{p}_x - \hat{z}\cancel{\underbrace{[\hat{z}\hat{p}_y, \hat{p}_x]}_{(4)}}$$

$$+ \cancel{\underbrace{[\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}]}_{(5)}}\hat{p}_z + \hat{x}\underbrace{[\hat{z}\hat{p}_y, \hat{p}_z]}_{(6)}$$

$$-[\hat{z}, \hat{y}\hat{p}_z] = -\underbrace{[\hat{z}, \hat{y}]}_{0}\hat{p}_z - \hat{y}\underbrace{[\hat{z}, \hat{p}_z]}_{i\hbar}$$

$$-[\hat{p}_x, \hat{y}\hat{p}_z] = -\underbrace{[\hat{p}_x, \hat{y}]}_{0}\hat{p}_z - \hat{y}\underbrace{[\hat{p}_x, \hat{p}_z]}_{0}$$

(1) $\rightarrow \quad -[\hat{x}, \hat{y}\hat{p}_z] = -\underbrace{[\hat{x}, \hat{y}]}_{0}\hat{p}_z - \hat{y}\underbrace{[\hat{x}, \hat{p}_z]}_{0} = 0$

(2) $\rightarrow \quad -[\hat{p}_z, \hat{y}\hat{p}_z] = -\underbrace{[\hat{p}_z, \hat{y}]}_{0}\hat{p}_z - \hat{y}\underbrace{[\hat{p}_z, \hat{p}_z]}_{0} = 0$

(3) $\rightarrow \quad -[\hat{z}, \hat{z}\hat{p}_y] = -\underbrace{[\hat{z}, \hat{z}]}_{0}\hat{p}_y - \hat{z}\underbrace{[\hat{z}, \hat{p}_y]}_{0} = 0$

(4) $\rightarrow \quad 0$

(5) $\rightarrow \quad 0$

(6) $\quad -[\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_y] = -\underbrace{[\hat{p}_z, \hat{z}]}_{-i\hbar}\hat{p}_y - \hat{z}\underbrace{[\hat{p}_z, \hat{p}_y]}_{0}$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = -i\hbar\,\hat{y}\hat{p}_x + i\hbar\,\hat{x}\hat{p}_y$$

soit $\boxed{[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\,\hat{L}_z}$

- <u>Notations plus pratiques</u> :

$\hat{x} \longrightarrow \hat{x}_1 \qquad \hat{p}_x \longrightarrow \hat{p}_1 \qquad \hat{L}_x \longrightarrow \hat{L}_1$

$\hat{y} \longrightarrow \hat{x}_2 \qquad \hat{p}_y \longrightarrow \hat{p}_2 \qquad \hat{L}_y \longrightarrow \hat{L}_2$

$\hat{z} \longrightarrow \hat{x}_3 \qquad \hat{p}_z \longrightarrow \hat{p}_3 \qquad \hat{L}_z \longrightarrow \hat{L}_3$

si (u, v, w) est une permutation circulaire de $(1, 2, 3)$

alors $\boxed{\hat{L}_u = \hat{x}_v\,\hat{p}_w - \hat{x}_w\,\hat{p}_v}$

$\forall\ (u,v,w)$ $\quad \hat{L}_v = \hat{x}_w \hat{p}_u - \hat{x}_u \hat{p}_w$ permutation circulaire !

$$[\hat{L}_u, \hat{L}_v] = [\hat{L}_u, \hat{x}_w \hat{p}_u] - [\hat{L}_u, \hat{x}_u \hat{p}_w] = [\hat{x}_v \hat{p}_w, \hat{x}_w \hat{p}_u] - \cancel{[\hat{x}_w \hat{p}_v, \hat{x}_w \hat{p}_u]} - \cancel{[\hat{x}_v \hat{p}_w, \hat{x}_u \hat{p}_w]} + [\hat{x}_w \hat{p}_v, \hat{x}_u \hat{p}_w]$$

soit

$$[\hat{L}_u, \hat{L}_v] = \underbrace{[\hat{x}_v \hat{p}_w, \hat{x}_w]}_{-[\hat{x}_w, \hat{x}_v \hat{p}_w] = -\cancel{[\hat{x}_w, \hat{x}_v]}\hat{p}_w - \hat{x}_v \underbrace{[\hat{x}_w, \hat{p}_w]}_{i\hbar}} \hat{p}_u + \hat{x}_w \cancel{[\hat{x}_v \hat{p}_w, \hat{p}_u]} + \cancel{[\hat{x}_w \hat{p}_v, \hat{x}_u]} \hat{p}_w + \hat{x}_u \underbrace{[\hat{x}_w \hat{p}_v, \hat{p}_w]}_{-[\hat{p}_w, \hat{x}_w \hat{p}_v] = -\underbrace{[\hat{p}_w, \hat{x}_w]}_{-i\hbar} \hat{p}_v - \hat{x}_w \underbrace{[\hat{p}_w, \hat{p}_v]}_{0}}$$

$$\Rightarrow \quad [\hat{L}_u, \hat{L}_v] = i\hbar\, \hat{x}_u \hat{p}_v - i\hbar\, \hat{x}_v \hat{p}_u$$

soit $\boxed{[\hat{L}_u, \hat{L}_v] = i\hbar\, \hat{L}_w}$ $\longleftarrow$ relation fondamentale définissant un opérateur de moment cinétique en mécanique quantique.

II _ Théorie générale du moment cinétique en mécanique quantique.

Soient $\hat{J}_1, \hat{J}_2, \hat{J}_3$ les composantes de l'opérateur moment cinétique $\hat{\vec{J}}$ $\longleftarrow$ notation.

On introduit les opérateurs suivants :

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{J}^2 &= (\hat{J}_1)^2 + (\hat{J}_2)^2 + (\hat{J}_3)^2 \\ \hat{J}_+ &= \hat{J}_1 + i\,\hat{J}_2 \\ \hat{J}_- &= \hat{J}_1 - i\,\hat{J}_2 \\ \hat{J}_z &= \hat{J}_3 \end{aligned}}$$

$= \hat{\vec{J}} \cdot \hat{\vec{J}}$

Commentaire : $\hat{J}_1, \hat{J}_2$ et $\hat{J}_3$ étant associés à des observables, ils sont hermitiens.

$$(\hat{J}^2)^\dagger = (\hat{J}_1^\dagger)^2 + (\hat{J}_2^\dagger)^2 + (\hat{J}_3^\dagger)^2 = \hat{J}^2$$

$\Rightarrow$ $\hat{J}^2$ est également hermitien.

- $[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = -[\hat{J}_3, \hat{J}^2] = -[\hat{J}_3, (\hat{J}_1)^2] - [\hat{J}_3, (\hat{J}_2)^2] - \underbrace{[\hat{J}_3, (\hat{J}_3)^2]}_{0}$

$$= -\underbrace{[\hat{J}_3, \hat{J}_1]}_{i\hbar\hat{J}_2}\hat{J}_1 - \hat{J}_1\underbrace{[\hat{J}_3, \hat{J}_1]}_{i\hbar\hat{J}_2} - \underbrace{[\hat{J}_3, \hat{J}_2]}_{-i\hbar\hat{J}_1}\hat{J}_2 - \hat{J}_2\underbrace{[\hat{J}_3, \hat{J}_2]}_{-i\hbar\hat{J}_1}$$

$[\hat{J}_2, \hat{J}_3] = i\hbar\hat{J}_1$

soit $[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = -\cancel{i\hbar\hat{J}_2\hat{J}_1} - \cancel{i\hbar\hat{J}_1\hat{J}_2} + \cancel{i\hbar\hat{J}_1\hat{J}_2} + \cancel{i\hbar\hat{J}_2\hat{J}_1}$

$\boxed{[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0}$ $\Rightarrow$ il existe une base orthonormée commune de vecteurs propres

- $\forall (u,v,w)$ permutation circulaire de $(1,2,3)$: $[\hat{J}_u, \hat{J}_v] = i\hbar\hat{J}_w$

Soit λ_z une valeur propre de $\hat{J}_z$ et $|\psi_z\rangle$ le vecteur propre associé $\Rightarrow$ $[\hat{J}_1, \hat{J}_2]|\psi_z\rangle = i\hbar \underbrace{\hat{J}_z|\psi_z\rangle}_{\lambda_z|\psi_z\rangle}$

Le membre de gauche devant avoir la même dimension (unité) que le membre de droit, on en déduit que λ_z et $\hbar$ ont même dimension.

On écrira donc $\boxed{\lambda_z = m\hbar \quad \text{où } m \in \mathbb{R}}$

- Soit λ une valeur propre de $\hat{J}^2$ et $|\psi_\lambda\rangle$ le vecteur propre associé : $\hat{J}^2|\psi_\lambda\rangle = \lambda|\psi_\lambda\rangle$

$\Rightarrow \langle\psi_\lambda|\hat{J}^2|\psi_\lambda\rangle = \lambda\langle\psi_\lambda|\psi_\lambda\rangle = \langle\psi_\lambda|(\hat{J}_1)^2|\psi_\lambda\rangle + \langle\psi_\lambda|(\hat{J}_2)^2|\psi_\lambda\rangle + \langle\psi_\lambda|(\hat{J}_3)^2|\psi_\lambda\rangle$

$= \langle\hat{J}_1^{+}\psi_\lambda|\hat{J}_1|\psi_\lambda\rangle + \langle\hat{J}_2^{+}\psi_\lambda|\hat{J}_2|\psi_\lambda\rangle + \langle\hat{J}_3^{+}\psi_\lambda|\hat{J}_3|\psi_\lambda\rangle$

$\hat{J}_1$ $\quad$ $\hat{J}_2$ $\quad$ $\hat{J}_3$

d'où $\langle\psi_\lambda|\hat{J}^2|\psi_\lambda\rangle = \underbrace{\|\hat{J}_1\psi_\lambda\|^2 + \|\hat{J}_2\psi_\lambda\|^2 + \|\hat{J}_3\psi_\lambda\|^2}_{\geq 0} = \lambda\underbrace{\|\psi_\lambda\|^2}_{\geq 0}$ $\rightarrow$ $\boxed{\lambda \geq 0}$

- λ a pour dimension celle de $\hbar^2$. On peut donc l'écrire sous la forme $\boxed{\lambda = j(j+1)\hbar^2}$ où $j \geqslant 0$ (j réel)

On vérifie que j est bien défini : $j^2\hbar^2 + j\hbar^2 - \lambda = 0 \Rightarrow j = \dfrac{-\hbar^2 + \sqrt{\hbar^4 + 4\hbar^2\lambda}}{2\hbar^2}$

soit $j = \dfrac{\left(1 + \frac{4\lambda}{\hbar^2}\right)^{1/2} - 1}{2}$ $\longleftarrow$ bien défini $\forall \lambda \geqslant 0$

- Résumé : nous cherchons un jeu commun de vecteurs propres $|j,m\rangle$ tels que

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{J}^2 |j,m\rangle &= j(j+1)\hbar^2 |j,m\rangle \\ \hat{J}_z |j,m\rangle &= m\hbar |j,m\rangle \end{aligned}}$$

L'objectif des développements qui suivent est de montrer que (1) j est égal à un entier naturel divisé par 2

(2) m ne peut prendre que les valeurs discrètes $-j, -j+1, \ldots, j-1, j$. Autrement dit $m+j$ est un entier naturel variant de 0 à $2j$

- Montrons tout d'abord que $-j \leq m \leq +j$:

Eq.(1) $\langle \hat{J}_+ j,m | \hat{J}_+ | j,m\rangle = \langle j,m | \hat{J}_+^\dagger \hat{J}_+ | j,m\rangle \geqslant 0$ où $\hat{J}_+^\dagger = \hat{J}_1^\dagger - i\hat{J}_2^\dagger = \hat{J}_-$

Eq.(2) $\langle \hat{J}_- j,m | \hat{J}_- | j,m\rangle = \langle j,m | \hat{J}_-^\dagger \hat{J}_- | j,m\rangle \geqslant 0$ où $\hat{J}_-^\dagger = \hat{J}_1^\dagger + i\hat{J}_2^\dagger = \hat{J}_+$

et $\hat{J}_- \hat{J}_+ = (\hat{J}_1 - i\hat{J}_2)(\hat{J}_1 + i\hat{J}_2) = (\hat{J}_1)^2 + (\hat{J}_2)^2 + i\underbrace{[\hat{J}_1, \hat{J}_2]}_{i\hbar\hat{J}_z} = \boxed{\hat{J}^2 - (\hat{J}_z)^2 - \hbar\hat{J}_z = \hat{J}_-\hat{J}_+}$

$\hat{J}_+ \hat{J}_- = (\hat{J}_1 + i\hat{J}_2)(\hat{J}_1 - i\hat{J}_2) = (\hat{J}_1)^2 + (\hat{J}_2)^2 - i\underbrace{[\hat{J}_1, \hat{J}_2]}_{i\hbar\hat{J}_z} = \boxed{\hat{J}^2 - (\hat{J}_z)^2 + \hbar\hat{J}_z = \hat{J}_+\hat{J}_-}$

Ainsi $\underbrace{\langle j,m|\hat{J}_-\hat{J}_+|j,m\rangle}_{\geqslant 0 \text{ (Eq.(1))}} = \left[j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2\right] \underbrace{\langle j,m|j,m\rangle}_{\geqslant 0}$

$$\underbrace{\langle j,m|\hat{J}_+\hat{J}_-|j,m\rangle}_{\geqslant 0 \text{ (Eq.(2))}} = \left[j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 + m\hbar^2\right] \underbrace{\langle j,m|j,m\rangle}_{\geqslant 0}$$

$\Rightarrow \underbrace{j(j+1) - m^2 - m}_{} \geqslant 0$ et $\underbrace{j(j+1) - m^2 + m}_{} \geqslant 0$

Eq.(3) $(j-m)(j+m+1) \geqslant 0$ Eq.(4) $(j-m+1)(j+m) \geqslant 0$

Si $m > j$ alors $(j-m) < 0$ et $j+m+1 > 2j+1 > 0 \longrightarrow$ impossible d'après l'Eq.(3)

Si $m < -j$ alors $(j+m) < 0$ et $j-m+1 > 2j+1 > 0 \longrightarrow$ impossible d'après l'Eq.(4)

d'où $j-m \geqslant 0$ $j+m+1 \geqslant 0 \longrightarrow -(j+1) \leqslant m \leqslant j$

$j+m \geqslant 0$ $j-m+1 \geqslant 0 \longrightarrow -j \leqslant m \leqslant (j+1)$

En conclusion : $\boxed{-j \leqslant m \leqslant +j}$

- Démontrons les résultats suivants : (A) $\hat{J}_-|j,-j\rangle = 0$

(B) si $m > -j$ alors $\hat{J}_-|j,m\rangle$ est vecteur propre de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ associé aux valeurs propres respectives $j(j+1)\hbar^2$ et $(m-1)\hbar$.

(C) $\hat{J}_+|j,+j\rangle = 0$ (D) Si $m < j$ alors $\hat{J}_+|j,m\rangle$ est vecteur propre de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ associé aux valeurs propres respectives $j(j+1)\hbar^2$ et $(m+1)\hbar$.

(A) D'après l'Eq. (2) $\langle \hat{J}_- j,m | \hat{J}_- | j,m\rangle = \underbrace{(j(j+1) - m^2 + m)}_{=0} \hbar^2 \langle j,m | j,m\rangle$

si $m = -j$

donc $\hat{J}_- |j,-j\rangle = 0$

(B) • Si $m > -j$, $j+m > 0$ et comme $j-m+1 \geq 1 > 0$ $\rightarrow$ $\hat{J}_- |j,m\rangle \neq 0$

• Comme $[\hat{J}^2, \hat{J}_-] = [\hat{J}^2, \hat{J}_1] - i[\hat{J}^2, \hat{J}_2]$

et $[\hat{J}^2, \hat{J}_1] = [(\hat{J}_2)^2, \hat{J}_1] + [(\hat{J}_3)^2, \hat{J}_1] = -[\hat{J}_1, (\hat{J}_2)^2] - [\hat{J}_1, (\hat{J}_3)^2] = -\cancel{\underbrace{[\hat{J}_1, \hat{J}_2]}_{i\hbar\hat{J}_3}\hat{J}_2} - \cancel{\hat{J}_2 \overbrace{[\hat{J}_1, \hat{J}_2]}^{i\hbar\hat{J}_3}} \cancel{-\underbrace{[\hat{J}_1, \hat{J}_3]}_{[\hat{J}_3,\hat{J}_1] = i\hbar\hat{J}_2}\hat{J}_3} - \cancel{\hat{J}_3 \underbrace{[\hat{J}_1, \hat{J}_3]}_{-i\hbar\hat{J}_2}}$

$\boxed{[\hat{J}^2, \hat{J}_1] = 0}$

$$\begin{aligned}[\hat{J}^2, \hat{J}_2] &= [(\hat{J}_1)^2, \hat{J}_2] + [(\hat{J}_3)^2, \hat{J}_2] \\ &= -[\hat{J}_2, (\hat{J}_1)^2] - [\hat{J}_2, (\hat{J}_3)^2] \\ &= \underbrace{-[\hat{J}_2, \hat{J}_1]}_{[\hat{J}_1,\hat{J}_2] = i\hbar\hat{J}_3}\hat{J}_1 - \hat{J}_1\underbrace{[\hat{J}_2, \hat{J}_1]}_{-i\hbar\hat{J}_3} - \underbrace{[\hat{J}_2, \hat{J}_3]}_{i\hbar\hat{J}_1}\hat{J}_3 - \hat{J}_3\underbrace{[\hat{J}_2, \hat{J}_3]}_{i\hbar\hat{J}_1}\end{aligned}$$

Soit $\boxed{[\hat{J}^2, \hat{J}_2] = 0}$, il vient $\boxed{[\hat{J}^2, \hat{J}_-] = 0}$ de sorte que $\hat{J}^2\hat{J}_- |j,m\rangle = \hat{J}_-\hat{J}^2 |j,m\rangle$

$= (j+1)j\hbar^2 \hat{J}_- |j,m\rangle$

$\rightarrow$ $\hat{J}_- |j,m\rangle$ est vecteur propre de $\hat{J}^2$ associé à $j(j+1)\hbar^2$.

- Comme $[\hat{J}_z,\hat{J}_-] = \underbrace{[\hat{J}_3,\hat{J}_1]}_{i\hbar\hat{J}_2} - i\underbrace{[\hat{J}_3,\hat{J}_2]}_{-[\hat{J}_2,\hat{J}_3]=-i\hbar\hat{J}_1} = \hbar(i\hat{J}_2 - \hat{J}_1)$ soit $\boxed{[\hat{J}_z,\hat{J}_-] = -\hbar\hat{J}_-}$

Ainsi $\hat{J}_z\hat{J}_-|j,m\rangle = -\hbar\hat{J}_-|j,m\rangle + \hat{J}_-\underbrace{\hat{J}_z|j,m\rangle}_{m\hbar|j,m\rangle} \Rightarrow \boxed{\hat{J}_z(\hat{J}_-|j,m\rangle) = (m-1)\hbar\hat{J}_-|j,m\rangle}$

de sorte que $\hat{J}_-|j,m\rangle$ st vecteur propre de $\hat{J}_z$ associé à $(m-1)\hbar$.

(C) D'après l'Eq. (1) $\langle \hat{J}_+ j,m|\hat{J}_+|j,m\rangle = [j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2]\langle j,m|j,m\rangle$

si $m = j$ $\longrightarrow = 0$

donc $\hat{J}_+|j,+j\rangle = 0$

(D) • Si $m < j$, $(j-m) > 0$ et $(j+m+1) \geq 1 > 0 \Rightarrow \hat{J}_+|j,m\rangle \neq 0$

- Comme $[\hat{J}^2,\hat{J}_+] = \underbrace{[\hat{J}^2,\hat{J}_1]}_{0} + i\underbrace{[\hat{J}^2,\hat{J}_2]}_{0} = 0 \Rightarrow \hat{J}^2\hat{J}_+|j,m\rangle = \hat{J}_+\hat{J}^2|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2\hat{J}_+|j,m\rangle$

donc $\hat{J}_+|j,m\rangle$ st vecteur propre de $\hat{J}^2$ associé à $j(j+1)\hbar^2$.

- Comme $[\hat{J}_z,\hat{J}_+] = \underbrace{[\hat{J}_3,\hat{J}_1]}_{i\hbar\hat{J}_2} + i\underbrace{[\hat{J}_3,\hat{J}_2]}_{-[\hat{J}_2,\hat{J}_3]=-i\hbar\hat{J}_1} = \hbar(i\hat{J}_2 + \hat{J}_1)$ soit $\boxed{[\hat{J}_z,\hat{J}_+] = \hbar\hat{J}_+}$

Ainsi $\hat{J}_z\hat{J}_+|j,m\rangle = \hat{J}_+\underbrace{\hat{J}_z|j,m\rangle}_{m\hbar|j,m\rangle} + \hbar\hat{J}_+|j,m\rangle = \boxed{(m+1)\hbar\hat{J}_+|j,m\rangle = \hat{J}_z(\hat{J}_+|j,m\rangle)}$

$\rightarrow$ $\hat{J}_+|j,m\rangle$ st vecteur propre de $\hat{J}_z$ associé à $(m+1)\hbar$.

- Déterminons maintenant les valeurs possibles de j et m :

on note $p = m+j$ et $q = j-m$ avec $p \geqslant 0$ et $q \geqslant 0$

- Supposons que p n'est pas un entier naturel, dans ce cas

$\hat{J}_-|j,m\rangle$ est non nul (puisque m ne peut être égal à $-j$), et est vecteur propre de $\hat{J}_z$ associé à $(m-1)\hbar$.
de $\hat{J}^2$ " " $j(j+1)\hbar^2$

$\hat{J}_-(\hat{J}_-|j,m\rangle)$ est non nul (puisque $m-1$ ne peut être égal à $-j$), et est vecteur propre de $\hat{J}_z$ associé à $(m-2)\hbar$
de $\hat{J}^2$ associé à $j(j+1)\hbar^2$

$\vdots$

$(\hat{J}_-)^{E(p)+1}|j,m\rangle$ est non nul (puisque $m-E(p)$ ne peut être égal à $-j$) et est vecteur propre de $\hat{J}_z$ associé à $(m-E(p)-1)\hbar$
$\hat{J}^2$ associé à $j(j+1)\hbar^2$

où $E(p)$ est la partie entière de p. Comme, par définition, $E(p) < p < E(p)+1$

il vient $m - E(p) - 1 = p - E(p) - 1 - j < -j$ ← impossible !

donc $p \in \mathbb{N}$.

- Supposons maintenant que q n'est pas un entier naturel, dans ce cas

$\hat{J}_+|j,m\rangle$ est non nul (puisque m ne peut être égal à j) et est vecteur propre de $\hat{J}_z$ associé à $(m+1)\hbar$
$\hat{J}^2$ associé à $j(j+1)\hbar^2$

$\hat{J}_+(\hat{J}_+|j,m\rangle)$ est non nul (puisque $(m+1)$ ne peut être égal à j) et est vecteur propre de $\hat{J}_z$ associé à $(m+2)\hbar$
$\hat{J}^2$ associé à $j(j+1)\hbar^2$

$\vdots$

$(\hat{J}_+)^{E(q)+1}$ est non nul (puisque $(m+E(q))$ ne peut être égal à j) et est vecteur propre de $\hat{J}_z$ associé à $(m+E(q)+1)\hbar$
$\hat{J}^2$ associé à $j(j+1)\hbar^2$

où $m+E(q)+1 = j - q + E(q) + 1 > j$ ← impossible !

donc $q \in \mathbb{N}$.

Conclusion : $m = p - j$ et $m = j - q$ $(p,q) \in \mathbb{N}^2$

$\rightarrow p - j = j - q$ donc $\boxed{j = \frac{p+q}{2}}$

De plus, comme $-j \leq m \leq +j$, les seules valeurs possibles pour m sont $\boxed{m = -j, -j+1, \ldots, j-1, j}$

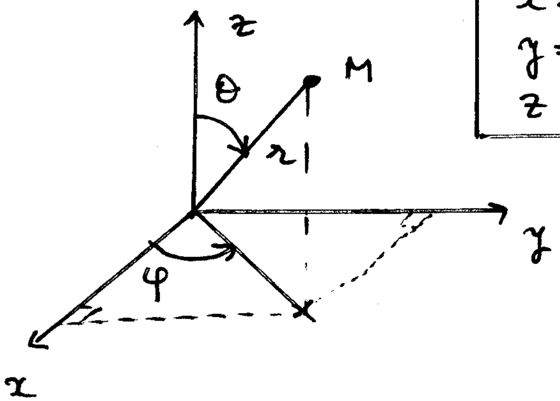
IV. Application : atome d'hydrogène

- Revenons au moment cinétique orbitalaire. En utilisant les coordonnées sphériques, on obtient

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

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

n'agissent que sur θ et φ !



$$\boxed{\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\varphi \\ y &= r\sin\theta\sin\varphi \\ z &= r\cos\theta \end{aligned}}$$

De plus $\nabla^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$

Soit $\nabla^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}$

- Hamiltonien de l'atome d'hydrogène

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_0} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{(-e^2)}{r}$$

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_0 r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}}_{\text{n'agit que sur } r} + \frac{\hat{L}^2}{2m_0 r^2}$$

ainsi $\boxed{[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0}$

et comme $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \rightarrow \boxed{[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0}$

Il est donc possible de trouver une base orthonormée commune de vecteurs propres de $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$.

On note les fonctions d'onde associées $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$

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

Eq. 5 $\hat{L}_z \psi_{n,l,m} = m\hbar \psi_{n,l,m}$ $m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l$

D'après l'Eq.(5) $\quad -i\hbar \dfrac{\partial \psi_{n,l,m}}{\partial \varphi} = m\hbar\, \psi_{n,l,m}$

$$\rightarrow \boxed{\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = \chi_{n,l}(r,\theta)\, e^{im\varphi}}$$

Comme (r,θ,φ) et $(r,\theta,\varphi+2\pi)$ décrivent le même point dans l'espace

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = \psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi+2\pi)$$

$\Rightarrow \quad 1 = e^{2im\pi} \Rightarrow$ m est un entier relatif

$\Downarrow$

l est nécessairement un entier naturel

- $\boxed{\text{Cas } l=0 \longrightarrow \text{"orbitales s"}}$

$l=0 \Rightarrow m=0$. On s'intéresse donc aux fonctions d'onde $\psi_{n,0,0}$ que l'on peut déterminer en utilisant le résultat (c) de la page 6

soit $\quad \hat{L}_+ \psi_{n,0,0} = 0 \quad$ avec $\hat{L}_+ = \hbar e^{i\varphi}\left(\dfrac{\partial}{\partial\theta} + \dfrac{i}{\tan\theta}\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\right)$

et $\psi_{n,0,0}(r,\theta,\varphi) = \chi_{n,0}(r,\theta)$

d'où $\quad \dfrac{\partial}{\partial\theta}\chi_{n,0} = 0 \Rightarrow \underbrace{\psi_{n,0,0}(r,\theta,\varphi) = F_{n,0}(r)}_{\text{Symétrie sphérique !}}$

- $\boxed{\text{Cas } l=1 \longrightarrow \text{"orbitales p"}}$

$m = -1, 0, +1$. Les fonctions d'onde correspondantes s'obtiennent à partir de $\psi_{n,1,1}$ qui vérifie

$$\hat{L}_+ \psi_{n,1,1} = 0 \quad \text{et} \quad \psi_{n,1,1}(r,\theta,\varphi) = \chi_{n,1}(r,\theta)\, e^{i\varphi}$$

$$\hookrightarrow \quad e^{i\varphi}\frac{\partial \chi_{n,1}}{\partial\theta} + \frac{i}{\tan\theta}(i)\, e^{i\varphi}\chi_{n,1} = 0$$

soit $\quad \dfrac{\partial \chi_{n,1}}{\partial\theta} = \dfrac{\chi_{n,1}}{\tan\theta} \rightarrow \chi_{n,1}(r,\theta) = F_{n,1}(r)\sin\theta$

d'où $\boxed{\psi_{n,1,1}(r,\theta,\varphi) = F_{n,1}(r)\sin\theta\, e^{i\varphi}}$

Puis $\psi_{n,1,0} = \hat{L}_- \psi_{n,1,1}$

avec $\hat{L}_- = \hbar e^{-i\varphi}\left(-\dfrac{\partial}{\partial\theta} + \dfrac{i}{\tan\theta}\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\right)$

d'où $\psi_{n,1,0}(r,\theta,\varphi) = \hbar F_{n,1}(r)\, e^{-i\varphi} \times\left(-\cos\theta\, e^{i\varphi} - \cos\theta\, e^{i\varphi}\right)$

$$\boxed{\psi_{n,1,0}(r,\theta,\varphi) = -2\hbar F_{n,1}(r)\cos\theta}$$

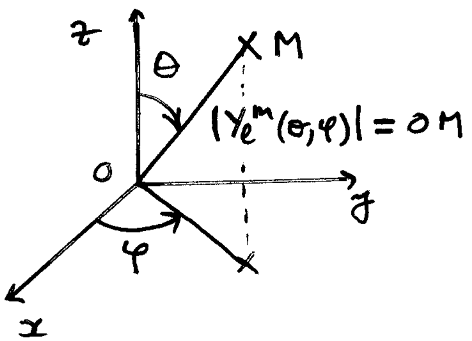
__Commentaire :__ cette fonction d'onde n'est pas normée ce qui n'est pas problématique ici. Nous ne regardons que la __forme__ des orbitales et enfin $\psi_{n,1,-1} = \hat{L}_- \psi_{n,1,0} = -2\hbar F_{n,1}(r) \times \hbar e^{-i\varphi}\left[+\sin\theta\right]$

$$\boxed{\psi_{n,1,-1}(r,\theta,\varphi) = -2\hbar^2 F_{n,1}(r)\sin\theta\, e^{-i\varphi}}$$ ← non normée ...

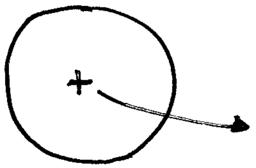
V – Représentation graphique des orbitales

- Soit une orbitale atomique $\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi) = \underbrace{R_{n,\ell}(r)}_{\text{partie radiale}}\underbrace{Y_\ell^m(\theta,\varphi)}_{\text{partie angulaire}}$

On souhaite ici représenter graphiquement la partie angulaire. Autrement dit on étudie la variation de l'orbitale atomique pour r fixé ($r = r_0$). Une représentation possible est



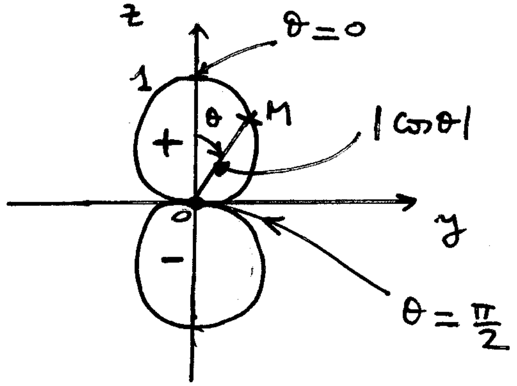
- Orbitale s : $|Y_0^0(\theta,\varphi)|$ est une constante d'où la représentation



"+" indique que l'orbitale a le même signe dans toutes les directions

- Orbitale p_z :

$\psi_{n,1,0}(r_0,\theta,\varphi) \sim \cos\theta = \dfrac{z}{r_0}$



$OM^2 = z^2 + y^2 = \cos^2\theta = OM \cdot \cos\theta$ → pour $-\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$

donc $z^2 + y^2 = z \Rightarrow \underbrace{\left(z - \frac{1}{2}\right)^2 + y^2 = \frac{1}{4}}$

cercle centré en $O'(y=0, z=\frac{1}{2})$ de rayon $\frac{1}{2}$.

Pour $\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \frac{3\pi}{2}$, $OM^2 = z^2 + y^2 = -OM\cos\theta = -z$

donc $\underbrace{\left(z + \frac{1}{2}\right)^2 + y^2 = \frac{1}{4}}$

cercle centré en $(y=0, z=-\frac{1}{2})$ de rayon $\frac{1}{2}$.