

Méth. Mat. Phys. - Chapitre 11

Moment cinétique quantique



11.1 Opérateur moment cinétique

11.2 Atome d'hydrogène

11.3 Nombres quantiques associés à la rotation

11.4 Harmoniques sphériques

11.5 Fonctions radiales

11.6 Fonction d'onde

- **Moment cinétique** : opérateur quantique

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = -i \hbar \mathbf{r} \times \nabla \quad (11.12)$$

- **Moment cinétique** : coordonnées sphériques (exercice)

$$\hat{\mathbf{L}} = -i \hbar \left(\hat{\varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} - \hat{\theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (11.13)$$

- **Moment cinétique au carré** : coordonnées sphériques (exercice)

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (11.15)$$

- **Laplacien** : coordonnées sphériques (exercice)

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (11.11)$$

- **Opérateur quantité de mouvement au carré** :

$$\hat{p}^2 = \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = (-i \hbar \nabla) \cdot (-i \hbar \nabla) = -\hbar^2 \nabla^2 \quad (11.18)$$

- **Opérateur quantité de mouvement radiale au carré :**

$$\hat{p}_r^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (11.19)$$

- **Laplacien :** (11.15), (11.18) et (11.19) dans (11.11)

$$\nabla^2 = -\frac{1}{\hbar^2} \hat{p}^2 = -\frac{1}{\hbar^2} \left(\hat{p}_r^2 + \frac{\hat{L}^2}{r^2} \right) \quad (11.20)$$

- **Identité opératorielle :**

$$\hat{p}^2 = \hat{p}_r^2 + \frac{\hat{L}^2}{r^2} \quad (11.21)$$

- **Relations de commutation :** variables différentes

$$[\hat{p}_r^2, \hat{L}^2] = 0 \quad \text{et} \quad [\hat{p}_r^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (11.22)$$

- **Relation de commutation :** (exercice)

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (11.38)$$

- **Masse réduite** : électron de masse m_e et proton de masse m_p

$$\mu = \left(\frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_e} \right)^{-1} = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} \simeq m_e \quad (11.23)$$

- **Hamiltonien** :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V(\hat{r}) \quad (11.24)$$

- **Potentiel coulombien** : entre un proton et un électron

$$V(\hat{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \hat{1} \quad (11.25)$$

- **Equation de Schrödinger stationnaire** :

$$\hat{H} \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (11.26)$$

- **Equation de Schrödinger stationnaire** : (11.18), (11.24) et (11.25)

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (11.27)$$

- **Equation de Schrödinger stationnaire** : (11.6) et (11.7)

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi(r, \theta, \varphi) + \frac{1}{2m_e r^2} \hat{L}^2 \psi(r, \theta, \varphi) \\
 & - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi)
 \end{aligned} \tag{11.28}$$

- **Séparation des variables** : fonctions propres radiale et angulaire

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi) \tag{11.29}$$

- **Equation de Schrödinger stationnaire** :

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} Y(\theta, \varphi) \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) + \frac{1}{2m_e r^2} R(r) \hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) \\
 & - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} R(r) Y(\theta, \varphi) = E R(r) Y(\theta, \varphi)
 \end{aligned} \tag{11.30}$$

- **Opérateur moment cinétique vertical :**

$$\hat{L}_z = \hat{z} \cdot \hat{\mathbf{L}} = -i\hbar \left(\hat{z} \cdot \hat{\varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} - \hat{z} \cdot \hat{\theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (11.19)$$

- **Equation aux valeurs propres :** moment cinétique vertical

$$\hat{L}_z Y(\theta, \varphi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y(\theta, \varphi) = L_z Y(\theta, \varphi) \quad (11.43)$$

- **Fonction harmonique sphérique :** période : $\varphi \in [0, 2\pi)$

$$Y(\theta, \varphi) = Y(\theta, 0) e^{i \frac{L_z}{\hbar} \varphi} \quad (11.44)$$

$$Y(\theta, \varphi) = Y(\theta, 0) e^{i \frac{L_z}{\hbar} (\varphi + 2\pi)} \quad (11.45)$$

- **Condition de quantification :** valeur propre L_z

$$e^{i 2\pi \frac{L_z}{\hbar}} = 1 \quad (11.46)$$

- **Moment cinétique vertical :** valeur propre

$$L_z = m\hbar \quad \text{où} \quad m \in \mathbb{Z} \quad (11.47)$$

$$Y(\theta, \varphi) \equiv Y_\ell^m(\theta, \varphi)$$

- **Equation aux valeurs propres** : moment cinétique vertical

$$\hat{L}_z Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (11.49)$$

- **Equation aux valeurs propres** : moment cinétique au carré (exercice)

$$\hat{L}^2 Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (11.72)$$

- **Opérateur moment cinétique au carré** : valeur moyenne

$$\langle Y_\ell^m | \hat{L}^2 | Y_\ell^m \rangle \geq \langle Y_\ell^m | \hat{L}_z | Y_\ell^m \rangle \geq 0 \quad (11.58)$$

- **Opérateur moment cinétique vertical** : valeur moyenne

$$\langle Y_\ell^m | \hat{L}_z^2 | Y_\ell^m \rangle = \hbar^2 m^2 \langle Y_\ell^m | Y_\ell^m \rangle = \hbar^2 m^2 \quad (11.60)$$

- **Opérateur moment cinétique au carré** : valeur moyenne

$$\langle Y_\ell^m | \hat{L}^2 | Y_\ell^m \rangle = \hbar^2 \ell(\ell + 1) \langle Y_\ell^m | Y_\ell^m \rangle = \hbar^2 \ell(\ell + 1) \quad (11.61)$$

- **Inégalités** : valeur moyennes (11.60) et (11.61) dans (11.58)

$$\hbar^2 \ell(\ell + 1) \geq \hbar^2 m^2 \quad (11.62)$$

- **Nombres quantiques** : associés à la rotation

$$-\ell \leq m \leq \ell \quad (11.63)$$

- **Equation aux valeurs propres** : moment cinétique au carré (11.74)

$$-\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)Y_\ell^m(\theta,\varphi)=\ell(\ell+1)Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

- **Séparation des variables** : fonctions propres nodale et azimutale

$$Y_\ell^m(\theta,\varphi)=\Theta_\ell^m(\theta)\Phi_\ell^m(\varphi) \quad (11.75)$$

- **Equation différentielle angulaire** : (11.75) dans (11.74) $\cdot 1/Y_\ell^m(\theta,\varphi)$

$$\frac{\sin\theta}{\Theta_\ell^m(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\Theta_\ell^m(\theta)+\ell(\ell+1)\sin\theta=-\frac{1}{\Phi_\ell^m(\varphi)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi_\ell^m(\varphi)$$

- **Equation différentielle azimutale** :

$$\frac{1}{\Phi_\ell^m(\varphi)}\frac{d^2\Phi_\ell^m(\varphi)}{d\varphi^2}=-m^2=\text{cste} \quad \text{période} \quad \varphi \in [0, 2\pi) \quad (11.77)$$

- **Equation différentielle nodale** :

$$\frac{\sin\theta}{\Theta_\ell^m(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\Theta_\ell^m(\theta)+\ell(\ell+1)\sin^2\theta=m^2=\text{cste} \quad (11.78)$$

- **Fonction propre azimutale** : solution de (11.77)

$$\Phi_\ell^m(\varphi) = c_\ell^m e^{im\varphi} \quad \text{où} \quad c_\ell^m \equiv \Phi_\ell^m(0) \quad (11.79)$$

- **Relation d'orthonormalité** : harmoniques sphériques : $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$

$$\langle Y_{\ell'}^{m'} | Y_\ell^m \rangle = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell'}^{m'}(\theta, \varphi)^* Y_\ell^m(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{\ell'\ell} \delta_{m'm}$$

- **Equation différentielle nodale** : (11.78) remise en forme

$$-\left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta_\ell^m(\theta) = \ell(\ell+1) \Theta_\ell^m(\theta) \quad (11.80)$$

- **Changement de variable et opérateur différentiel** : $x = \cos\theta$

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta} \frac{d}{dx} = -\sin\theta \frac{d}{dx} \quad \text{et} \quad \sin^2\theta = 1 - x^2 \quad (11.84)$$

- **Polynômes de Legendre généralisés** :

$$P_\ell^m(x) = P_\ell^m(\cos\theta) = \Theta_\ell^m(\theta) \quad (11.82)$$

- **Equation de Legendre généralisée** : (11.82) et (11.84) dans (11.80)

$$\frac{d}{dx} \left((1-x^2) \frac{dP_\ell^m(x)}{dx} \right) + \left(\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) P_\ell^m(x) = 0 \quad (11.85)$$

- **Séparation des variables** : fonctions propres nodale et azimutale

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \Theta_\ell^m(\theta) \Phi_\ell^m(\varphi) = c_\ell^m P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (11.86)$$

- **Relation d'orthogonalité** : polynômes de Legendre généralisés

$$\langle P_{\ell'}^{m'} | P_\ell^m \rangle = \int_{-1}^1 P_{\ell'}^{m'}(x) P_\ell^m(x) dx = \frac{2}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \delta_{\ell'\ell} \delta_{m'm}$$

- **Coefficients** : (exercice)

$$c_\ell^m = (-1)^m \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} \quad (11.95)$$

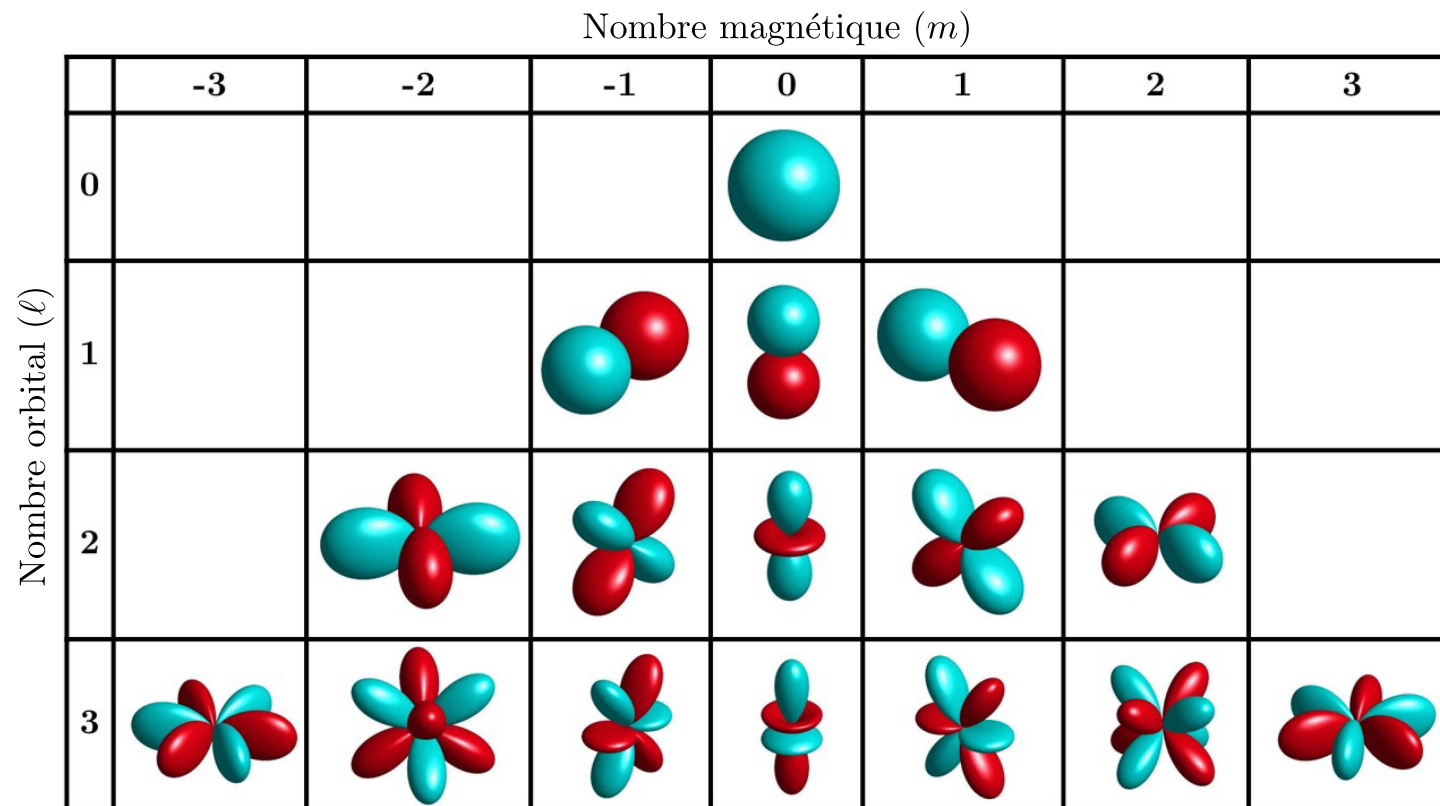
- **Fonctions harmoniques sphériques** : (11.95) dans (11.86)

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (11.96)$$

- Fonctions harmoniques sphériques : complexes

$$Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} P_{\ell}^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (11.96)$$

- **Illustration** : partie réelle (bleu : positif et rouge : négatif)



- **Séparation des variables** : $R(r) \equiv R_{n\ell}(r)$

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \quad (11.137)$$

- **Equation de Schrödinger stationnaire** : (11.30) où $E \equiv E_n$

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R_{n\ell}(r) + \frac{1}{2m_e r^2} R_{n\ell}(r) \hat{L}^2 Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \\ & - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} R_{n\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) = E_n R_{n\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (11.97)$$

- **Equation aux valeurs propres angulaire** :

$$\hat{L}^2 Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \quad (11.72)$$

- **Equation aux valeurs propres radiale** : (11.72) et (11.97) : (11.98)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R_{n\ell}(r) = E_n R_{n\ell}(r)$$

- **Nombre d'onde** : où $E_n < 0$

$$k_n^2 = -\frac{8m_e E_n}{\hbar^2} \quad (11.99)$$

- **Equation aux valeurs propres radiale :** (11.89)

$$\left(\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{k_n^2}{4} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{m_e e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 r} \right) R_{nl}(r) = 0 \quad (11.100)$$

- **Variable sans dimension et fonction radiale :**

$$\rho = k_n r \quad \text{et} \quad \chi_{nl}(\rho) = R_{nl}(r) \quad (11.101)$$

- **Opérateur différentiel :**

$$\frac{d}{dr} = \frac{d\rho}{dr} \frac{d}{d\rho} = k_n \frac{d}{d\rho} \quad (11.104)$$

- **Equation différentielle radiale :** (11.101) et (11.104) dans (11.100)

$$\left(\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{d}{d\rho} \right) - \frac{1}{4} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{m_e e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 k_n \rho} \right) \chi_{nl}(\rho) = 0 \quad (11.105)$$

- **Identité différentielle :**

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{d\chi_{nl}(\rho)}{d\rho} \right) = \frac{1}{\rho} \frac{d^2}{d\rho^2} \left(\rho \chi_{nl}(\rho) \right) \quad (11.108)$$

- **Equation différentielle radiale** : (11.108) dans (11.105)

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{4} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{m_e e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 k_n \rho} \right) \left(\rho \chi_{n\ell}(\rho) \right) = 0 \quad (11.109)$$

- **Nombre quantique principal** : où $E_n < 0$ et $E_I > 0$

$$n = \frac{m_e e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 k_n} = \sqrt{-\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 E_n}} = \sqrt{-\frac{E_I}{E_n}} \quad (11.110)$$

- **Niveaux d'énergie** :

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2} < 0 \quad (11.112)$$

- **Energie ionisation** :

$$E_I = \frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} > 0 \quad (11.111)$$

- **Equation aux valeurs propres radiale** : (11.110) dans (11.109)

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{4} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{n}{\rho} \right) \left(\rho \chi_{n\ell}(\rho) \right) = 0 \quad (11.113)$$

- **Equation de Laguerre généralisée :**

$$\rho \frac{d^2 L_m^k(\rho)}{d\rho^2} + (k+1-\rho) \frac{dL_m^k(\rho)}{d\rho} + m L_m^k(\rho) = 0 \quad (11.114)$$

- **Relation d'orthogonalité :** fonction poids : $w(\rho) = \rho^k e^{-\rho}$

$$\langle L_{m'}^{k'} | L_m^k \rangle = \int_0^\infty L_{m'}^{k'}(\rho) L_m^k(\rho) \rho^k e^{-\rho} d\rho = \frac{(m+k)!}{m!} \delta_{m'm} \delta_{k'k}$$

- **Changement de variable :** où $p_2(\rho) = \rho$

$$\Psi_m^k(\rho) = \sqrt{w(\rho) p_2(\rho)} L_m^k(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^{(k+1)/2} L_m^k(\rho) \quad (11.116)$$

- **Equation de Laguerre généralisée :** (11.116) dans (11.114) (exercice)

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{4} + \frac{2m+k+1}{2\rho} - \frac{k^2-1}{4\rho^2} \right) \Psi_m^k(\rho) = 0 \quad (11.117)$$

- **Coefficients :** (11.113) \equiv (11.117) où m n'est pas le coefficient azimutal

$$k = 2\ell + 1 \quad \text{et} \quad m = n - \ell - 1 \geq 0 \quad (11.127)$$

- **Nombres quantiques** : (11.127)

$$n \geq \ell + 1 \quad (11.128)$$

- **Fonction radiale** : $\rho \chi_{nl}(\rho)$ est multiple de $\Psi_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho)$

$$\chi_{nl}(\rho) = \frac{c_{nl} \Psi_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho)}{\rho} = c_{nl} e^{-\rho/2} \rho^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) \quad (11.129)$$

- **Rayon de Bohr** : orbite semi-classique du niveau fondamental (11.99)

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{2}{n k_n} \quad (11.130)$$

- **Coordonnée radiale sans dimension** : (11.99) et (11.101)

$$\rho = k_n r = \frac{2r}{na_0} \quad (11.131)$$

- **Fonction radiale** : $R_{nl}(r) = \chi_{nl}(\rho)$: (11.131) dans (11.129)

$$R_{nl}(r) = c_{nl} e^{-r/(na_0)} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \quad (11.132)$$

- **Relation d'orthonormalité :**

$$\int_0^{\infty} R_{n'\ell'}(r) R_{n\ell}(r) r^2 dr = \delta_{n'n} \delta_{\ell'\ell} \quad (11.134)$$

- **Constante de normalisation :** (11.132) dans (11.134)

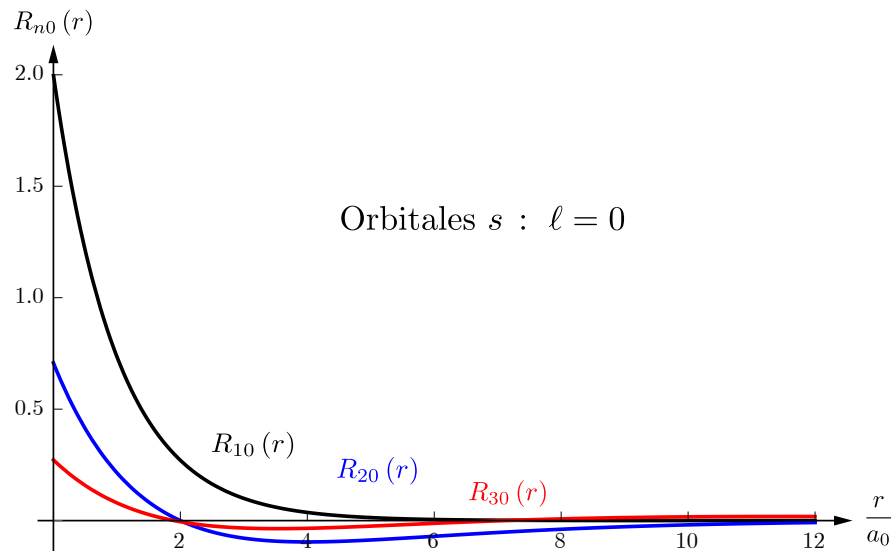
$$c_{n\ell} = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}} \quad (11.133)$$

- **Fonction radiale :** (11.133) dans (11.132)

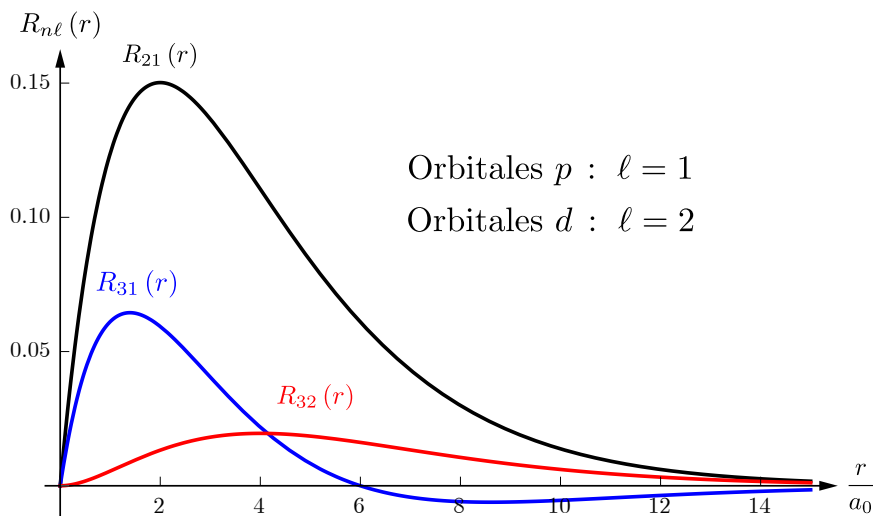
$$R_{n\ell}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}} e^{-r/(na_0)} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \quad (11.135)$$

- Fonctions radiales : $R_{n\ell}(r)$

- ① Orbitales s : $\ell = 0$: $R_{10}(r)$, $R_{20}(r)$, $R_{30}(r)$



- ② Orbitales p et d : $\ell = 1, 2$: $R_{21}(r)$, $R_{31}(r)$, $R_{32}(r)$

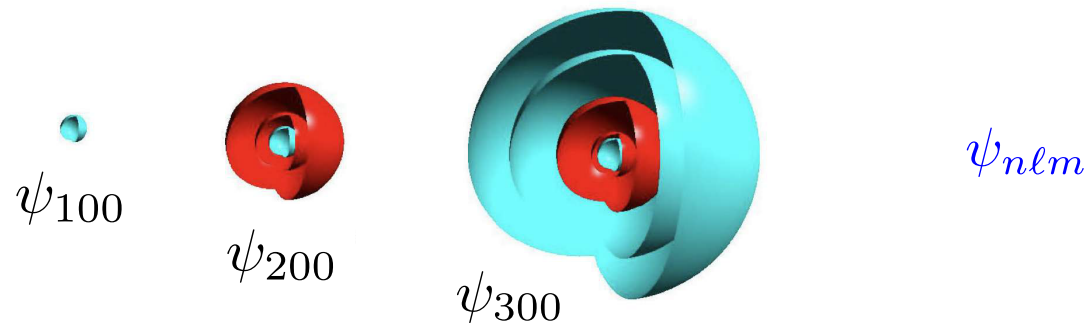


- **Relation d'orthonormalité :** $\langle \psi_{n'l'm'} | \psi_{nlm} \rangle = \delta_{n'n} \delta_{l'l} \delta_{m'm}$

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{n'l'm'}(r, \theta, \varphi)^* \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{n'n} \delta_{l'l} \delta_{m'm}$$

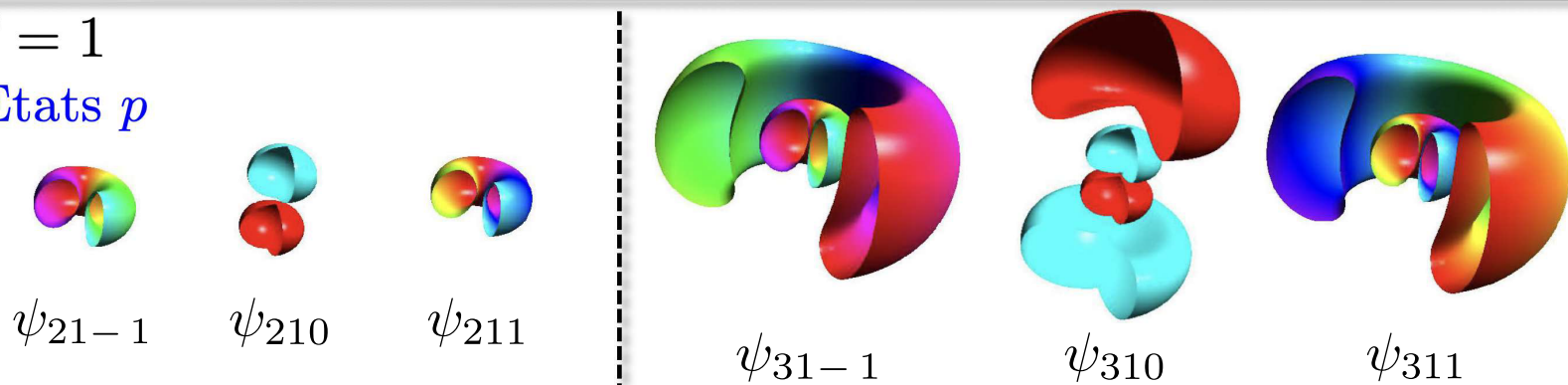
$l = 0$

Etats s



$l = 1$

Etats p



$l = 2$

Etats d

