Méth. Mat. Phys. - Chapitre 11

Moment cinétique quantique

EPFL

- **Moment cinétique :** opérateur quantique

$$\hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{r}} \times \hat{\boldsymbol{p}} = -\,i\,\hbar\,\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{\nabla} \tag{11.12}$$

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

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

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

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

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

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

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

$$\hat{p}^2 = \hat{\boldsymbol{p}} \cdot \hat{\boldsymbol{p}} = (-\,i\,\hbar\,\boldsymbol{\nabla}) \cdot (-\,i\,\hbar\,\boldsymbol{\nabla}) = -\,\hbar^2\nabla^2 \tag{11.18}$$

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

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

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

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

- **Identité opératorielle :**

$$\hat{p}^2 = \hat{p}_r^2 + \frac{\hat{L}^2}{r^2} \tag{11.21}$$

- **Relations de commutation :** variables différentes

$$[\hat{p}_r^2, \hat{L}^2] = 0 \qquad \text{et} \qquad [\hat{p}_r^2, \hat{L}_z] = 0 \tag{11.22}$$

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

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \tag{11.38}$$

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

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

- **Hamiltonien :**

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

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

$$\tag{11.25}$$

- **Equation de Schrödinger stationnaire :**

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

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

$$\tag{11.27}$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\psi\left(r,\theta,\varphi\right)+\frac{1}{2m_e r^2}\,\hat{L}^2\psi\left(r,\theta,\varphi\right)$$
$$-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\,\psi\left(r,\theta,\varphi\right)=E\,\psi\left(r,\theta,\varphi\right) \qquad (11.28)$$

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

$$(11.29)$$

- **Equation de Schrödinger stationnaire :**

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2}\,Y\left(\theta,\varphi\right)\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)R\left(r\right)+\frac{1}{2m_e r^2}\,R\left(r\right)\hat{L}^2\,Y\left(\theta,\varphi\right)$$
$$-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\,R\left(r\right)Y\left(\theta,\varphi\right)=E\,R\left(r\right)Y\left(\theta,\varphi\right) \qquad (11.30)$$

- **Opérateur moment cinétique vertical :**

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

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

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

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

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

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

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

$$e^{\,i\,2\pi\,\frac{L_z}{\hbar}} = 1 \tag{11.46}$$

- **Moment cinétique vertical :** valeur propre

$$L_z = m\,\hbar \qquad \text{où} \qquad m \in \mathbb{Z} \tag{11.47}$$

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

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

$$(11.49)$$

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

$$(11.72)$$

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

$$\langle\, Y_{\ell}{}^{m} \,|\, \hat{L}^{2} \,|\, Y_{\ell}{}^{m} \,\rangle \geqslant \langle\, Y_{\ell}{}^{m} \,|\, \hat{L}_{z} \,|\, Y_{\ell}{}^{m} \,\rangle \geqslant 0 \qquad (11.58)$$

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

$$\langle\, Y_{\ell}{}^{m} \,|\, \hat{L}_{z}^{2} \,|\, Y_{\ell}{}^{m} \,\rangle = \hbar^{2} m^{2} \,\langle\, Y_{\ell}{}^{m} \,|\, Y_{\ell}{}^{m} \,\rangle = \hbar^{2} m^{2} \qquad (11.60)$$

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

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

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

$$\hbar^{2} \ell\,(\ell+1) \geqslant \hbar^{2} m^{2} \qquad (11.62)$$

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

$$(11.63)$$

- **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

$$\tag{11.75}$$

- **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 :**

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

- **Equation différentielle nodale :**

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

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

$$ \tag{11.79} $$

- **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

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

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

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta} \frac{d}{dx} = -\sin\theta \frac{d}{dx} \qquad \text{et} \qquad \sin^2\theta = 1 - x^2 \tag{11.84}$$

- **Polynômes de Legendre généralisés :**

$$P_{\ell}^{m}(x) = P_{\ell}^{m}(\cos\theta) = \Theta_{\ell}^{m}(\theta) \tag{11.82}$$

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

$$(11.85)$$

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

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

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

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

- **Coefficients :** (exercice)

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

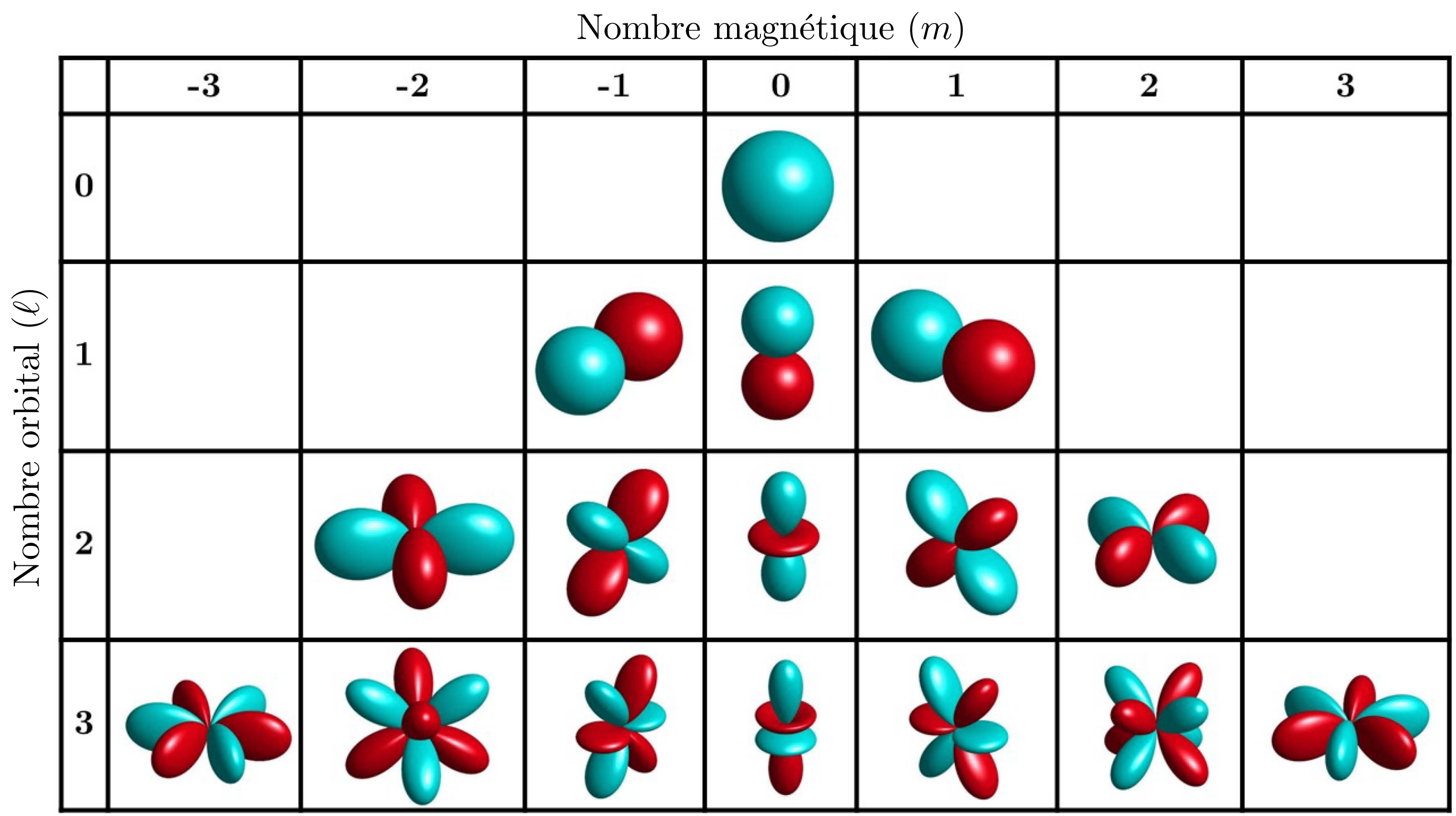
- **Fonctions harmoniques sphériques :** (11.95) dans (11.86)

$$(11.96)$$

- **Fonctions harmoniques sphériques :** complexes

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

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



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

$$(11.137)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2}\, Y_\ell^{\,m}(\theta,\varphi)\, \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) R_{n\ell}(r) + \frac{1}{2m_e r^2}\, R_{n\ell}(r)\, \hat{L}^2\, Y_\ell^{\,m}(\theta,\varphi)$$
$$-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\, R_{n\ell}(r)\, Y_\ell^{\,m}(\theta,\varphi) = E_n\, R_{n\ell}(r)\, Y_\ell^{\,m}(\theta,\varphi) \qquad (11.97)$$

- **Equation aux valeurs propres angulaire :**

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

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right) R_{n\ell}(r) = E_n\, R_{n\ell}(r)$$

- **Nombre d'onde :** où $E_n < 0$

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

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

$$\left(\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right)-\frac{k_n^2}{4}-\frac{\ell\left(\ell+1\right)}{r^2}+\frac{m_e e^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2 r}\right)R_{n\ell}\left(r\right)=0 \qquad (11.100)$$

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

$$\rho = k_n\, r \qquad \text{et} \qquad \chi_{n\ell}\left(\rho\right)=R_{n\ell}\left(r\right) \qquad (11.101)$$

- **Opérateur différentiel :**

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

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

$$\left(\frac{1}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2\frac{d}{d\rho}\right)-\frac{1}{4}-\frac{\ell\left(\ell+1\right)}{\rho^2}+\frac{m_e e^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2 k_n\,\rho}\right)\chi_{n\ell}\left(\rho\right)=0 \quad (11.105)$$

- **Identité différentielle :**

$$\frac{1}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2\,\frac{d\chi_{n\ell}\left(\rho\right)}{d\rho}\right)=\frac{1}{\rho}\,\frac{d^2}{d\rho^2}\Big(\rho\,\chi_{n\ell}\left(\rho\right)\Big) \qquad (11.108)$$

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

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{4} - \frac{\ell\,(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{m_e e^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2 k_n\,\rho}\right)\Big(\rho\,\chi_{n\ell}\,(\rho)\Big) = 0 \qquad (11.109)$$

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

$$n = \frac{m_e e^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2 k_n} = \sqrt{-\frac{m_e e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\,\hbar^2 E_n}} = \sqrt{-\frac{E_I}{E_n}} \qquad (11.110)$$

- **Niveaux d'énergie :**

(11.112)

- **Energie ionisation :**

(11.111)

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

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

- **Equation de Laguerre généralisée :**

$$(11.114)$$

- **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 $p_2(\rho) = \rho$

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

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

$$(11.117)$$

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

$$(11.127)$$

- **Nombres quantiques :** (11.127)

$$(11.128)$$

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

$$\chi_{n\ell}\,(\rho) = \frac{c_{n\ell}\,\Psi^{2\ell+1}_{n-\,\ell-\,1}\,(\rho)}{\rho} = c_{n\ell}\,e^{-\,\rho/2}\rho^{\,\ell}L^{2\ell+1}_{n-\,\ell-\,1}\,(\rho) \tag{11.129}$$

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

$$(11.130)$$

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

$$\rho = k_n\,r = \frac{2r}{na_0} \tag{11.131}$$

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

$$(11.132)$$

- **Relation d'orthonormalité :**

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

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

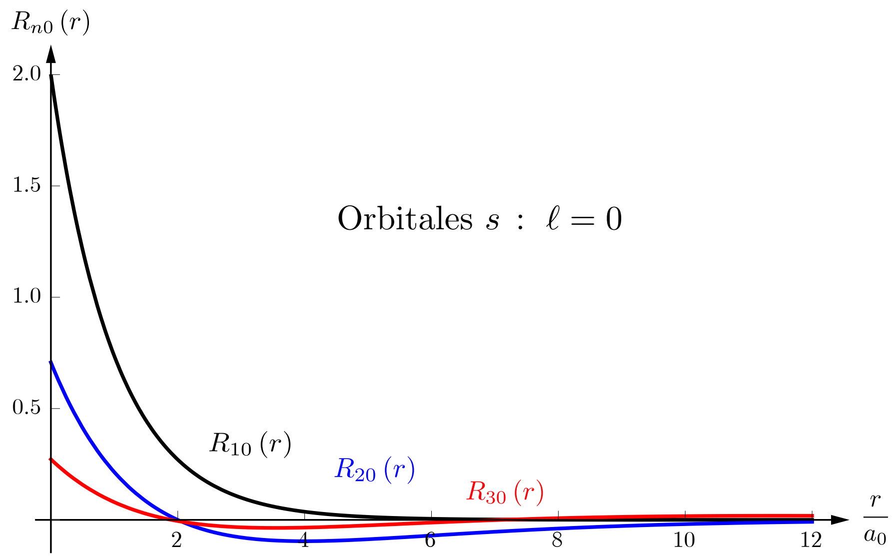
$$c_{n\ell} = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n\,(n+\ell)!}} \tag{11.133}$$

- **Fonction radiale :** (11.133) dans (11132)

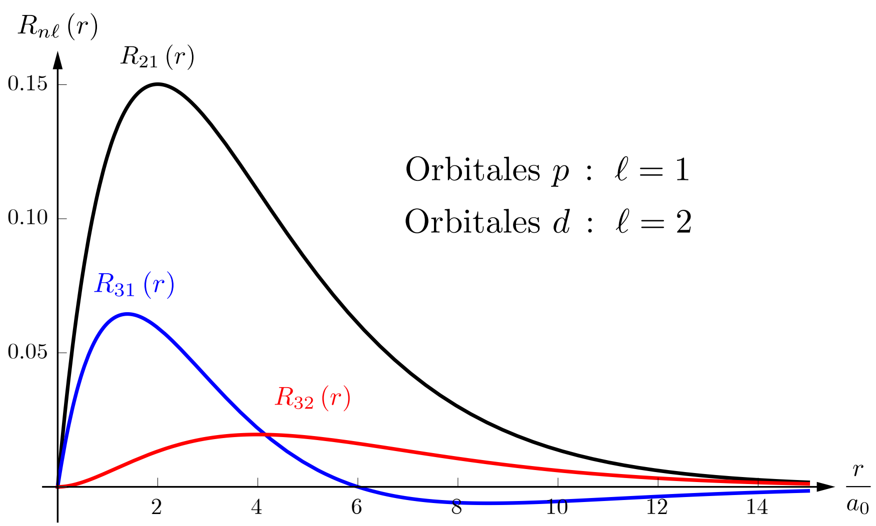
$$\tag{11.135}$$

- **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 :** $\langle\, \psi_{n'\ell'm'} \,|\, \psi_{n\ell m} \,\rangle = \delta_{n'n}\, \delta_{\ell'\ell}\, \delta_{m'm}$

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