

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITÉ « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTÉ DES SCIENCES



Notes de Cours

Mécanique quantique II

Auteur : KHELFAOUI Friha

Pour les étudiants des départements de physique, et de chimie

Email : friha.khelfaoui@gmail.com

Année Universitaire 2019- 2020

Préface

La mécanique quantique est la branche de la physique, qui se base sur le principe de l'incertitude, et traite les phénomènes dans les systèmes microscopiques: électrons, atomes, photon, etc... Evidement, elle a pénétré dans les concepts physiques complexes comme la dualité onde-corpuscule, superposition d'états, l'effet de l'observateur, probabilités, etc... dans ce cours, on présente un résumé introductif sur les principes de base de la mécanique quantique, Par ailleurs, il est un bagage directif vers un développement de connaissance avancé de la physique quantique, ainsi il consiste de dévoiler la vertu indéfinie, indéterministe et contradictoire de cette discipline. Ce cours s'adresse aux étudiants de troisième année licence et première année Master en physique, il fournit un bref essentiel de la mécanique quantique, en commençant par un aperçu sur les postulats de la mécanique quantique, et son formalisme mathématique ; conception de l'espace de Hilbert, et leurs applications: le moment cinétique, l'oscillateur harmonique, l'ion hydrogénéoïde et en finissant par les méthodes d'approximation.

Finalement, je tiens à préciser que ces notes de cours sont principalement inspirées des références suivantes:

- Schaum's Outline of Theory and Problems of Quantum Mechanics - Schaum's Outlines Series (Mécanique quantique).
- Quantum Mechanics: concepts and applications, N. Zettili.
- Mécanique quantique Cohen-Tannoudji, Claude

Je remercie Dr. AMARA Kadda et Dr. BOUDIA Keltouma pour leurs conseils et recommandations dans le but de mener à bien ce travail.

Sommaire :

Sommaire :	1
Chapitre I : Principe de base de la mécanique quantique	7
I.1. Photon :	7
I.2. Généralisation de la dualité onde corpuscule :	7
I.3. Notation de la fonction d'onde et son interprétation statistique :	7
I.3.1. Vitesses de groupe et de phase :	9
I.3.2. Vitesse de groupe :	9
I.3.3. Particule dans un potentiel indépendant du temps :	9
I.4. Relation d'incertitude d'Heisenberg :	10
Formalisme mathématique de la mécanique quantique	11
Chapitre II : Formalisme mathématique de la mécanique quantique	12
II.1. Rappel sur les fonctions de Dirac :	12
II.2. Espace d'Hilbert :	12
II.2.1. Vecteur d'état :	12
II.3. Notation de Dirac :	12
II.4. Opérateurs linéaires :	13
II.4.1. Définition :	13
II.5. Représentations matricielles d'un opérateur, un Ket, et un Bras :	13
II.5.1. Projecteurs :	14
Propriétés :	14
II.5.2. Opérateurs adjoints	14
Propriétés :	14
II.5.3. Opérateurs hermétiques :	15
II.6. Vecteurs et valeurs propres :	15
II.6.1. Définition :	15
II.6.2. Opérateur caractéristique :	15
II.6.3. Cas d'un opérateur hermétique :	16
II.7. Observables	16
II.7.1. Observables qui commutent :	17
Théorème 1	17
Théorème 2	17
II.7.2. Ensemble Complet d'Observables qui Commutent (ECOC).....	17
II.8. Produit tensoriel des états	17
II.8.1. Définition et produit tensoriel :	17

II.8.2. Définition du produit tensoriel de $\mathcal{E}1$ par $\mathcal{E}2$:	17
II.8.3. Propriétés du produit tensoriel :	18
Chapitre III : Postulats de la mécanique quantique	20
III.1. Enoncé des postulats :	20
Postulat N° 1 : Description d'un système physique	20
Postulat N°2 : Description des grandeurs physiques	20
Postulat N°3 : Résultats de mesure	20
Postulat N°4: principe de décompositionspectrale	20
Cas d'un spectre continu :	21
Postulat N°5: Réduction du paquet d'ondes :	21
Postulat N°6	22
III.2. Signification physique des postulats	22
III.2.1. Valeur moyenne d'une observable	22
III.3. Equation de Schrödinger et Conservation de la norme	23
III.4. Evolution de la valeur moyenne d'une observable	23
III.5. Application sur les observables X et P	23
III.5.1. Evolution de la valeur moyenne de X	23
III.5.2. Evolution de la valeur moyenne de P	24
Oscillateur harmonique quantique	25
Chapitre IV : Oscillateur harmonique quantique	26
IV.1. Introduction	26
IV.2. Oscillateur harmonique quantique :	26
IV.3. Equation aux valeurs propres de N	27
IV.3.1. Spectre de N (Valeurs propres possibles de N	27
Théorème 1:	27
Théorème 2:	27
Théorème 3:	27
Théorème 4 :	28
Lemme:	28
Moment cinétique	30
Chapitre V : Moment cinétique	31
V.1. Définitions et relations de commutation	31
V.1.1. Moment cinétique orbital.....	31
Définition	31
V.1.2. Relations de commutation :	32
Commutateurs $L\alpha, L\beta$	32
Commutateur $L2, L$	32

V.2. Représentations différentielles :	33
V.3. Définition générale d'un moment cinétique angulaire	34
V.4. Valeurs propres et vecteurs propres de J^2 et J_z	34
V.4.1. Valeurs propres de J^2 et J_z :.....	34
V.5. Opérateurs J_+ et J_- :	35
Commutateur J_+, J_-	36
Commutateurs J^2, J_{\pm} et J^2, J_z	36
V.5.2. Utilités de J_+, J_-	36
V.6. Spectre de J^2 et J_z	37
V.6.1. Règles de sélection sur m	37
Théorème 1	37
Démonstration.....	38
V.7. Règles de sélection sur j	39
Théorème 2	39
Démonstration.....	39
V.8. Récapitulation	41
V.8.1. Vecteurs propres de J^2 et J_z	41
V.9. Mesure de J_x et J_y	42
V.9.1. Valeurs moyennes de J_x et J_y dans l'état $ j, m\rangle$	42
V.9.2. Ecart quadratique moyennes de J_x et J_y dans l'état $ j, m\rangle$	43
V.9.3. Moment angulaire et rotations :.....	44
V.10. Spin	44
V.10.1. Spin 1/2.....	45
V.10.2. Matrices de Pauli	45
V.10.3. Opérateurs de descente et de montée :	45
V.10.4. Rotations dans l'espace de Spin :	46
V.10.5. Interaction de spin avec le champ magnétique	46
Chapitre VI : Addition de moments cinétiques	48
VI.1. Addition de deux moments cinétiques de spins	48
VI.1.1. Espace des états \mathcal{E}	48
VI.1.2. Spin total \mathbf{S}	49
VI.1.3. Divers E. C. O.C dans $\mathcal{E}\mathbf{S}$	50
VI.1.4. Valeurs et vecteurs propres de \mathbf{S}^2	51
VI.1.5. Matrice représentant \mathbf{S}^2	52
VI.1.6. Base $ \mathbf{S}\mathbf{M}\rangle$	53
VI.2. Addition de deux moments cinétiques : cas général	54
$ k, J, M\rangle$ en fonction of $ k, j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$	55
Règle :	57

VI.3. Particule dans un potentiel à symétrie sphérique	59
VI.3.1. Hamiltonien du problème	59
VI.3.2. Séparation des variables :	59
VI.3.3. Equation de Schrödinger radiale	61
VI.3.4. Nombres quantiques :	62
VI.4. Deux particules en interaction :	63
VI.5. Atome d'Hydrogène.....	63
VI.5.1. Niveaux d'énergie de l'atome d'Hydrogène	65
VI.6. Expressions utiles des valeurs moyennes :	65
VI.7. Ion hydrogénoïde :	66
<i>Méthodes d'approximations</i>	<i>67</i>
<i>Chapitre VII : Méthodes d'approximations.....</i>	<i>68</i>
VII.1. Théorie de perturbation indépendante du temps	68
VII.1.1. Correction sur un niveau d'énergie non-dégénéré :	68
VII.1.2. Correction sur un niveau d'énergie dégénéré :	68
VII.2. Méthode variationnelle :	69
VII.3. Méthode WKB :	69

Chapitre I

**Principe de base de
la mécanique
quantique**

Chapitre I : Principe de base de la mécanique quantique

I.1. Photon :

Il est une particule sans masse, et sans charge, et pourtant elle possède une énergie ($E = h\nu$). Le photon est une onde électromagnétique qui interagit avec la matière selon cette énergie : $E = \hbar\omega$ où ω est la pulsation de l'onde. Cette énergie est quantifiée. D'où le postulat : toute particule ou onde (cas de photon) est porteuse d'un quantum d'énergie.

Remarque : Photon : particule sans masse au repos. S'il est en mouvement, son énergie : $\hbar\omega = mc^2 \Rightarrow m = \hbar\omega/c^2$

A l'état dynamique, le photon se comporte comme s'il possède une masse. Dans le cas générale une particule de vitesse v , on peut exprimer sa quantité de mouvement et son énergie comme suit :

$$p = m_0 v / \sqrt{1 - v^2/c^2} \text{ et } E = m_0 c^2 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$$

$$p/E = v/c^2 \text{ (Pour une particule quantique)}$$

Pour un photon : $v = c \Rightarrow E = pc$

L'énergie relativiste : $E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4$

Pour un photon au repos : $m_0 = 0 \Rightarrow E = pc$. Avec c : célérité de la lumière.

La théorie du photon est régie par deux grandeurs : $p = \hbar k$, $E = \hbar\omega$ où k est le nombre d'onde.

I.2. Généralisation de la dualité onde corpuscule :

- Loi de Louis de Broglie : « A chaque particule de masse m et de vitesse v , on associe une onde électromagnétique de longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \text{ et } k = \frac{2\pi}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{2\pi}{k} \Rightarrow \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{mv} \Rightarrow p = \hbar k$$

- Loi de Max Planck (1905) : toute particule possède un quantum d'énergie :

$$E = \hbar\omega = h\nu$$

$$\lambda = cT = \frac{c2\pi}{\omega} = hc/E$$

λ est la longueur d'onde associée à la particule si on suppose que d est la dimension de la particule, on montre que si :

$$d \sim \lambda \rightarrow \text{Une étude quantique s'impose}$$
$$d \gg \lambda : \text{Mécanique classique suffi}$$

I.3. Notation de la fonction d'onde et son interprétation statistique :

Soit une particule libre associée à une onde plane :

Principe de base de la mécanique quantique

$$\psi(\vec{r}, t) = A \exp[i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})]$$

Où A l'amplitude d'onde,

$$\psi(\vec{r}, t) = A \exp\left[i\left(\frac{E}{\hbar} t - \frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{r}\right)\right]$$

La probabilité de trouver la particule dans un élément de volume : $dxdydz = d\tau$ contenant le point $M(\vec{r})$ est :

$$dP = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau$$

La fonction d'onde d'un système physique est caractérisée par :

$$\int_{\text{Espace}} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau = 1, \text{ condition de normalisation}$$

La probabilité de trouver la particule dans tout l'espace égale à 1.

$\psi(\vec{r}, t)$ Peut-être obtenue à partir de la condition initiale (ψ connue à (\vec{r}_0, t_0)) et l'équation de Schrödinger.

L'équation de Schrödinger est : $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right] \psi(\vec{r}, t)$

Et : $E \psi(\vec{r}, t) = \left[\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}, t) \right] \psi(\vec{r}, t)$.

La particule libre : $\vec{F} = \vec{0}$, et $\vec{F} = -\vec{\nabla}V(\vec{r}, t)$ alors $V = 0$

On peut conclure que, pour la particule libre, l'équation de Schrödinger est :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi(\vec{r}, t)$$

Pour la particule libre : $E_T = E_c + E_p$ et $E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m}$

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \Rightarrow E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Cette dernière équation $E(k)$ s'appelle équation de dispersion de la particule ($\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$)

En mécanique quantique, on associe à l'énergie l'opérateur $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ et à l'impulsion, on associe l'opérateur : $-i\hbar \vec{\nabla}$. Alors : $p^2 = -\hbar^2 \vec{\nabla}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$

Pour la particule libre :

Principe de base de la mécanique quantique

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi(\vec{r}, t) = E \psi(\vec{r}, t)$$

La solution de cette équation est : $\psi(\vec{r}, t) = A \exp \left[\frac{-i}{\hbar} |Et - \vec{p}\vec{k}| \right] = A \exp[i(\omega t - \vec{k}\vec{r})]$

L'onde monochromatique est la solution de l'équation de Schrödinger d'une particule libre. Cette solution n'est pas acceptable physiquement car la fonction doit être à carré sommable, d'où la solution :

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\vec{k}) \exp[i(\omega t - \vec{k}\vec{r})] d^3k$$

C'est un paquet d'ondes. $g(\vec{k})$: points statistiques de l'intervention du vecteur d'onde \vec{k} à la solution.

I.3.1. Vitesses de groupe et de phase :

$$\psi(\vec{r}, t) = A \exp[i(\omega t - \vec{k}\vec{r})] = A e^{i\varphi}$$

φ est la phase de l'onde. La vitesse de déplacement de plan d'égalité phase :

$$\varphi_0 = \omega t_0 - \vec{k}\vec{r}_0$$

$$\mathbf{v}_\varphi = \frac{\Delta \vec{r}}{\Delta t} = \frac{\omega}{k} \text{ est la vitesse de phase.}$$

Pour la particule libre : $\mathbf{v}_\varphi = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k}{2m} = \frac{p}{2m} = \frac{v}{2}$

I.3.2. Vitesse de groupe :

C'est la vitesse de transmission de l'énergie dans le solide, la vitesse de déplacement du maximum central du paquet d'onde dû aux phénomènes d'interface constructives: $v_g =$

$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}}$$

Cas de la particule libre : $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \Rightarrow v_g = \frac{\hbar k}{m} = v$

Pour une particule libre, la vitesse de groupe coïncide avec la vitesse de déplacement de la particule.

I.3.3. Particule dans un potentiel indépendant du temps :

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}), \quad V(\vec{r}) \text{ indépendant du temps } \left(\frac{\partial V}{\partial t} = 0 \right)$$

L'équation Schrödinger : $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = H\psi(\vec{r}, t)$

On suppose que : $\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar}$,

$$i\hbar \varphi(\vec{r}) \left(\frac{-i}{\hbar} E \right) e^{-iEt/\hbar} = H\varphi(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} \Rightarrow H\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})$$

C'est l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

Principe de base de la mécanique quantique

Exemple : Puits de potentiel infini

Soit une particule de masse m soumise à un potentiel infini : $V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x \in [0, a] \\ +\infty & \text{si } x \notin [0, a] \end{cases}$

Calculer les fonctions propres et les énergies propres pour cette particule

L'équation de Schrödinger : $V(x)$ est indépendante du temps $H\varphi(x) = E\varphi(x)$

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

Si $x \in [0, a] \Rightarrow V(x) = 0 \Rightarrow \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) = E\varphi(x)$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) + \frac{2mE}{\hbar^2} \varphi(x) = 0, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) + k^2 \varphi(x) = 0$$

Alors la solution à l'intérieur du puits est : $\varphi(x) = A \sin(kx + \phi)$

si $x \notin [0, a] : P = 0 \Rightarrow |\varphi(x)|^2 = 0$, à l'extérieur du puits : $\varphi(x) = 0$

Conditions aux limites : $\begin{cases} \varphi(0) = 0 \rightarrow A \sin(\phi) = 0 \rightarrow \phi = 0 \\ \varphi(a) = 0 \rightarrow A \sin(ka) = 0 \rightarrow ka = n\pi \quad n \in \mathbb{N}^* \end{cases}$

$$k = \frac{n\pi}{a} \Rightarrow k^2 = \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \Rightarrow E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

Alors la solution est : $\varphi(x) = \begin{cases} A \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) & \text{si } x \in [0, a] \\ 0 & \text{si } x \notin [0, a] \end{cases}$

Puisque cette fonction représente un état physique.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(x)|^2 dx = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}} \Rightarrow \varphi(x) = \begin{cases} \sqrt{2/a} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) & \text{si } x \in [0, a] \\ 0 & \text{si } x \notin [0, a] \end{cases}$$

I.4. Relation d'incertitude d'Heisenberg :

Soient x la position de la particule et Δx l'incertitude sur x . Soient l'impulsion de cette particule et Δp l'incertitude sur p :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Chapitre II
Formalisme
mathématique de la
mécanique
quantique

Chapitre II : Formalisme mathématique de la mécanique quantique

II.1. Rappel sur les fonctions de Dirac :

Soit $f^\varepsilon(x - x_0)$ une fonction de Dirac qui n'a de valeurs appréciables que dans un intervalle de longueur ε autour de x_0 , tel que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^\varepsilon(x - x_0) dx = 1 \text{ et } \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} f^\varepsilon(x - x_0) = \delta(x - x_0)$$

- Propriétés de la fonction de Dirac :

1- Si $f(x)$ est une fonction quelconque :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0)$$

2- $\delta(x) = \delta(-x)$ et $\delta(cx) = \frac{1}{|c|} \delta(x)$

II.2. Espace d'Hilbert :

II.2.1. Vecteur d'état :

Soit $\psi(\vec{r}, t)$ est une fonction à carré sommable. L'ensemble des fonctions à carré sommable s'appelle l'espace d'Hilbert \mathcal{H} .

$\psi(\vec{r}, t)$ décrit l'état d'un système physique. Toute fonction définie à un facteur de phase près de cette fonction est associée à un vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ appelé Ket.

$$\psi(\vec{r}, t) = \langle \vec{r} | \psi(t) \rangle$$

A ce ket $|\psi(t)\rangle$, on fait associer son conjugué.

$$(|\psi(t)\rangle)^* = \langle \psi(t) |$$

$\langle \psi(t) |$ est le Bras associé au Ket $|\psi(t)\rangle$ et $\psi^*(\vec{r}, t) = (\langle \vec{r} | \psi(t) \rangle)^*$

II.3. Notation de Dirac :

On considère une base orthonormée discrète de l'espace des états notés $\{|u_i\rangle\}$. Tout $|\psi\rangle$ vecteur de l'espace des états représentant un système s'écrit :

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle$$

Cette base vérifie la relation de fermeture :

$$\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = I$$

Dans le cas continu, cette relation s'écrit :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle \langle x| dx = I$$

Formalisme mathématique de la mécanique quantique

Exemple : dans l'espace à deux dimensions, deux vecteurs de base :

$$\{|u_1\rangle, |u_2\rangle\} = \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}.$$

$$\begin{aligned} \sum_i |u_i\rangle\langle u_i| &= |u_1\rangle\langle u_1| + |u_2\rangle\langle u_2| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = I \\ & \left(\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = I \end{aligned}$$

On définit la fonction d'onde dans l'espace à une dimension :

$$\psi(x, t) = \langle x | \psi(t) \rangle$$

A trois dimensions : $\psi(\vec{r}, t) = \langle \vec{r} | \psi(t) \rangle$

Soient deux fonction d'onde : $\psi_1(\vec{r}, t)$ et $\psi_2(\vec{r}, t)$

$$\psi_1(\vec{r}, t) \rightarrow |\psi_1(t)\rangle, \text{ et } \psi_2(\vec{r}, t) \rightarrow |\psi_2(t)\rangle$$

$$\langle \psi_2(t) | \psi_1(t) \rangle = \int \langle \psi_1(t) | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi_2(t) \rangle d^3\vec{r} = \int \psi_1^*(\vec{r}, t) \psi_2(\vec{r}, t) d^3\vec{r}.$$

II.4. Opérateurs linéaires :

II.4.1. Définition :

Opérateur A est une fonction qui transforme un état $|\psi\rangle$ à un autre état $|\psi'\rangle$: $A|\psi\rangle = |\psi'\rangle$

$$\text{Tel que : } A(\alpha |\psi_1\rangle + \beta |\psi_2\rangle) = \alpha A|\psi_1\rangle + \beta A|\psi_2\rangle.$$

On définit le commutateur de deux opérateurs : A, et B.

$$[A, B] = AB - BA \neq 0 \text{ (en général)}$$

Si $[A, B] = 0 \Rightarrow AB = BA \Rightarrow$ les deux opérateurs commutent

II.5. Représentations matricielles d'un opérateur, un Ket, et un Bras :

Soit une base $\{|u_i\rangle\}$. Les éléments de matrice d'un opérateur sont : $A_{ij} = \langle u_i | A | u_j \rangle$

Alors la représentation de A est :

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2n} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & A_{nn} \end{pmatrix}$$

A_{ii} sont les éléments de la diagonale de la matrice.

La trace de la matrice A est : $Tr A = \sum A_{ii}$

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle \Rightarrow |\psi\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

Formalisme mathématique de la mécanique quantique

Le Ket correspond à un vecteur colonne.

Alors Le Bras : $\langle \psi | = \sum_i c_i^* \langle u_i |$ est représenté par le vecteur ligne $(c_1^* \ c_2^* \ \dots \ c_n^*)$.

Le produit scalaire de deux vecteurs $|\psi^{(1)}\rangle$ et $|\psi^{(2)}\rangle$: $\langle \psi^{(2)} | \psi^{(1)} \rangle = \sum_i c_i^{(2)*} c_i^{(1)}$.

Rappel :

$\{|u_i\rangle\}$ est une base orthonormée discrète si : $\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$.

$\{|x\rangle\}$ est une base orthonormée continue si : $\langle x | x' \rangle = \delta(x - x')$

Ces deux équations sont les relations d'ortho-normalisation.

Soit une base orthonormée $\{|u_i\rangle\}$ et $|\psi\rangle$ un état tel que : $|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle$ et $A|\psi\rangle = A|\psi\rangle$

Alors $|\psi'\rangle$ aura les composantes :
$$\begin{pmatrix} c'_1 \\ c'_2 \\ \vdots \\ c'_n \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

II.5.1. Projecteurs :

On définit un projecteur P sur un état $|\psi\rangle$ par :

$$P_{|\psi\rangle} = |\psi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} c_1 c_1^* & c_1 c_2^* & \dots & c_1 c_n^* \\ c_2 c_1^* & c_2 c_2^* & \dots & c_2 c_n^* \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ c_n c_1^* & c_n c_2^* & \dots & c_n c_n^* \end{pmatrix}$$

Exemple : Espace à deux dimensions de base $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle\}$ et $|\psi\rangle$ un état de cet espace :

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |u_1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |u_2\rangle$$

$$P_{|\psi\rangle} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Propriétés :

- Projecteur d'un état $|\psi\rangle$ sur un état $|\phi\rangle$ est colinéaire à $|\psi\rangle$.
- $P_{|\psi\rangle} P_{|\psi\rangle} = |\psi\rangle\langle\psi| \langle\psi|\psi\rangle \langle\psi| = P_{|\psi\rangle}$ pour $|\psi\rangle$ normalisé.

II.5.2. Opérateurs adjoints

On dira que les deux opérateurs A et A^+ sont adjoints l'un de l'autre si les éléments de matrices qui les représentent sont tel que : $\langle u_i | A^+ | u_j \rangle = \langle u_j | A | u_i \rangle^*$

Propriétés :

- $(A|\psi\rangle)^+ = \langle\psi|A^+$.
- En générale : λ nombre complexe, A , et B deux opérateurs et $|\psi\rangle$ un état :

$$(\lambda AB|\psi\rangle)^+ = \lambda^* \langle \psi | B^+ A^+$$

II.5.3. Opérateurs hermétiques :

A est un opérateur hermétique si $A = A^+$ (c.-à-d. $A_{ij} = A_{ji}^*$).

Un opérateur hermétique est un opérateur dont sa représentation matricielle possède une symétrie de conjugaison.

Exemple : Matrices de Pauli $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$, et $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

II.6. Vecteurs et valeurs propres :

II.6.1. Définition :

$|\varphi_n\rangle$ est un vecteur propre de A avec la valeur propre a_n si : $A|\varphi_n\rangle = a_n|\varphi_n\rangle$ (équation au vecteur propre).

- S'il existe plusieurs vecteurs $|\varphi_n^{(i)}\rangle$; $i = 1, 2, \dots, g_n$. Et $A|\varphi_n^{(i)}\rangle = a_n|\varphi_n^{(i)}\rangle$

On dira que la valeur propre a_n est g_n dégénérée.

- Si $g_n = 1 \Rightarrow a_n$ est non dégénérée.
- L'ensemble des vecteurs propres associés à la même valeur propre a_n forme un sous-espace de l'espace des états de dimension g_n et $\{|\varphi_n^{(i)}\rangle\}$ est une base de sous-espace propre associé à la valeur propre a_n .

II.6.2. Opérateur caractéristique :

Soit λ valeur propre de l'opérateur $A \Rightarrow A|\varphi_n\rangle = \lambda|\varphi_n\rangle$, λ est une solution de l'équation caractéristique suivante :

$$\det(A - \lambda I) = 0$$

Par exemple : trouver les valeurs propres de l'opérateur A représenté par :

$$A = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\lambda \text{ valeur propre de } A \Rightarrow \det(A - \lambda I) = 0 \Leftrightarrow \begin{vmatrix} -\lambda & \frac{\hbar}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{\hbar}{\sqrt{2}} & -\lambda & \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{\hbar}{\sqrt{2}} & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \lambda = \begin{cases} \hbar \\ 0 \\ -\hbar \end{cases}$$

II.6.3. Cas d'un opérateur hermétique :

- Si A est hermétique, tous ses valeurs sont réelles.
- Deux vecteurs propres associés à deux valeurs propres différentes sont orthogonaux.

II.7. Observables

Une observable A est un opérateur hermétique dont l'ensemble de ses vecteurs propres forme une base orthonormée et complète de l'espace des états.

A observable et $A|\varphi_n^{(i)}\rangle = a_n|\varphi_n^{(i)}\rangle$. Alors $\{|\varphi_n^{(i)}\rangle\}$ forme une base orthonormée.

$$\forall |\psi\rangle \in \mathcal{H}, |\psi\rangle = \sum_{n,i} c_n^i |\varphi_n^{(i)}\rangle.$$

Exemple :

Observable position \hat{X} : $|\psi\rangle \xrightarrow{\hat{X}} \hat{X}|\psi\rangle$, $\{|x\rangle\}$ forme une base complète orthonormée continue.

- $\langle x|\hat{X}|\psi\rangle = x\psi(x)$
- $\langle x|x'\rangle = \delta(x - x')$
- $\int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle\langle x|dx = I$

Observable \hat{P} : $|\psi\rangle \xrightarrow{\hat{P}} \hat{P}|\psi\rangle$, $\{|p\rangle\}$ forme une base complète orthonormée continue.

- $\langle p|\hat{P}|\psi\rangle = p\bar{\psi}(p)$, tel que $\bar{\psi}(p)$ est la transformée de Fourier de la fonction $\psi(x)$.
- $\langle p|p'\rangle = \delta(p - p')$
- $\int_{-\infty}^{+\infty} |p\rangle\langle p|dp = I$

\hat{P} correspond à $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ dans la représentation $\{|x\rangle\}$.

La correspondance de \hat{X} dans la représentation $\{|p\rangle\}$ est $i\hbar \frac{\partial}{\partial p}$.

L'équation de Schrödinger dans la représentation $\{|x\rangle\}$

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle, H = \frac{\hat{P}^2}{2m} + V(\hat{X}) \text{ à } \hat{p}^2 \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$V(\hat{X}) \rightarrow V(x); E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

$$\left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t)$$

II.7.1. Observables qui commutent :

Théorème 1

Si deux observables A et B commutent $[A, B] = 0$, on peut toujours trouver un système de vecteurs communs à A et B et réciproquement.

Si $[A, B] = 0$; \exists une base $\{|\varphi_{nq}\rangle\}$ tel que :
$$\begin{cases} A|\varphi_{nq}\rangle = a_n|\varphi_{nq}\rangle \\ B|\varphi_{nq}\rangle = b_n|\varphi_{nq}\rangle \end{cases}$$

Théorème 2

Si deux observables A et B commutent et si $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ sont deux vecteurs propres associés aux valeurs propres λ_1 et λ_2 respectivement.

Si $\lambda_1 \neq \lambda_2 \Rightarrow \langle \varphi_1 | B | \varphi_2 \rangle = 0$

II.7.2. Ensemble Complet d'Observables qui Commutent (ECOC)

Est un ensemble d'observable A, B, C, \dots tel que :

- 1- Les observables commutent deux à deux.
- 2- Si chaque vecteur propre $|\varphi_n\rangle$ de la base commune est défini de façon unique par l'ensemble de valeurs propres $\{a_n, b_n, c_n, \dots\}$ correspondant aux A, B, C, \dots , respectivement.

II.8. Produit tensoriel des états

Sachant qu'à l'état $|\psi\rangle$, on fait correspondre la fonction $\psi(x)$ tel que :

$$\langle x | \psi \rangle = \psi(x) \in \mathcal{E}_x$$

Pour l'espace à trois dimensions : $\langle \vec{r} | \psi \rangle = \psi(\vec{r}) \in \mathcal{E}_{\vec{r}}$.

\mathcal{E}_x et $\mathcal{E}_{\vec{r}}$ sont deux espaces différents. On va montrer que :

$\mathcal{E}_x \otimes \mathcal{E}_y \otimes \mathcal{E}_z = \mathcal{E}_{\vec{r}}$. Avec \otimes produit tensoriel.

II.8.1. Définition et produit tensoriel :

Soient un espace des états \mathcal{E}_1 engendré par n_1 vecteurs de base $\{|u_i\rangle\}_{i=1,2,3,\dots,n_1}$, et un espace des états \mathcal{E}_2 engendré par n_2 vecteurs de base $\{|v_i\rangle\}_{i=1,2,3,\dots,n_2}$.

Soit $|\chi(2)\rangle$ un état de \mathcal{E}_2 : $|\chi(2)\rangle = \sum_i b_i |v_i\rangle$

II.8.2. Définition du produit tensoriel de \mathcal{E}_1 par \mathcal{E}_2 :

$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ est l'espace produit tensoriel de dimension $n_1 \times n_2$, ayant les propriétés suivantes :

Si $|\varphi(1)\rangle \in \mathcal{E}_1$, $|\chi(2)\rangle \in \mathcal{E}_2$, on associe un vecteur de \mathcal{E} , noté :

$|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle \equiv |\varphi(1)\rangle |\chi(2)\rangle$ que l'on appelle produit tensoriel de $|\varphi(1)\rangle$ par $|\chi(2)\rangle$

II.8.3. Propriétés du produit tensoriel :

- Si λ et $\mu \in \mathbb{C}$: $(\lambda |\varphi(1)\rangle) \otimes |\chi(2)\rangle = \lambda |\varphi(1)\chi(2)\rangle$,
 $|\varphi(1)\rangle \otimes (\mu |\chi(2)\rangle) = \mu |\varphi(1)\chi(2)\rangle$
- Distribution par rapport à l'addition :
 $|\varphi(1)\rangle \otimes (|\chi(2)\rangle + |\psi(2)\rangle) = |\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle + |\varphi(1)\rangle \otimes |\psi(2)\rangle$
- Si $\{|u_i\rangle\}_{i=1,2,3,\dots,n_1}$ est une base de \mathcal{E}_1 , et $\{|v_j\rangle\}_{j=1,2,3,\dots,n_2}$ est une base de \mathcal{E}_2 ,
 $\{|u_i\rangle \otimes |v_j\rangle\}_{\substack{i=1,2,3,\dots,n_1 \\ j=1,2,3,\dots,n_2}}$ est une base de $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$.
- Si $\{|u_i\rangle\}_{i=1,2,3,\dots,n_1}$ et $\{|v_i\rangle\}_{i=1,2,3,\dots,n_2}$ est deux bases orthonormées de \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 respectivement, $\langle u_i(1)v_k(2) | u_j(1)v_l(2) \rangle = \delta_{ij} \delta_{kl}$
- Action d'un opérateur sur un état produit tensoriel :

Soient $A(1)$ et $B(2)$ deux opérateurs agissant sur \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 , respectivement. Aux opérateurs $A(1)$ et $B(2)$, on associe les opérateurs $\tilde{A}(1)$ et $\tilde{B}(2)$ appelés prolongement de $A(1)$ et $B(2)$. Ces opérateurs sont définis comme suit :

$$\tilde{A}(1)|\varphi(1)\chi(2)\rangle = (A(1)|\varphi(1)\rangle) \otimes |\chi(2)\rangle$$

$$\tilde{B}(2)|\varphi(1)\chi(2)\rangle = |\varphi(1)\rangle \otimes (B(2)|\chi(2)\rangle)$$

$$(\tilde{A}(1) \otimes \tilde{B}(2))|\varphi(1)\chi(2)\rangle = (A(1)|\varphi(1)\rangle) \otimes (B(2)|\chi(2)\rangle)$$

- Coordonnées d'un état produit tensoriel

Soient $|\varphi(1)\rangle \in \mathcal{E}_1$ et $|\chi(2)\rangle \in \mathcal{E}_2$, tels que $|\varphi(1)\rangle = \sum_i a_i |u_i(1)\rangle$ et $|\chi(2)\rangle = \sum_i b_i |v_i(2)\rangle$, alors :

$$|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle = \sum_{ij} a_i b_j (|u_i(1)\rangle \otimes |v_j(2)\rangle)$$

- Produit scalaire dans \mathcal{E} :
 $\langle \varphi'(1)\chi'(2) | \varphi(1)\chi(2) \rangle = \langle \varphi'(1) | \varphi(1) \rangle \langle \chi'(2) | \chi(2) \rangle$
- Etat propre et valeur propre de $\tilde{A}(1)$:

Soit $A(1)$ opérateur agissant dans l'espace \mathcal{E}_1 et soient $a_{i=1,2,\dots,n_1}$ et $\{|u_i(1)\rangle\}_{i=1,2,3,\dots,n_1}$ les valeurs propres et leurs états propres associés de $A(1)$. Alors $\forall |\chi(2)\rangle$, $a_{i=1,2,\dots,n_1}$ et $\{|u_i(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle\}_{i=1,2,3,\dots,n_1}$ sont les valeurs propres et leurs états propres associés de $\tilde{A}(1)$.

Chapitre III

**Postulats de la
mécanique
quantique**

Chapitre III : Postulats de la mécanique quantique

III.1. Enoncé des postulats :

Postulat N° 1 : Description d'un système physique.

A tout instant t_0 fixé, l'état d'un système quantique est défini par la donnée d'un Ket $|\psi(t)\rangle$ appartenant à l'espace des états. La fonction décrivant le système d'une particule de position \vec{r} est : $\psi(\vec{r}, t) = \langle \vec{r} | \psi(t) \rangle$. Si le système est formé par plusieurs particules localisées aux $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$. La fonction d'onde sera $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$

Postulat N°2 : Description des grandeurs physiques

Toute grandeur physique mesurable est décrite par un opérateur A agissant sur l'espace des états \mathcal{E} . L'opérateur A doit être une observable. Par exemple, la grandeur énergie E correspond l'observable Hamiltonien H .

Postulat N°3 : Résultats de mesure

La mesure d'une grandeur physique correspond aux valeurs propres associées à l'observable correspondant à la grandeur physique.

Puisque A est une observable, les résultats de mesure sont toujours réels.

Postulat N°4 : principe de décompositionspectrale

Lorsqu'on mesure la grandeur physique A d'un système dans l'état $|\psi\rangle$, la probabilité de mesurer la valeur a_n (la valeur propre de l'observable A associé aux états $|\varphi_n^i\rangle_{i=1,2,\dots,g_n}$) est donnée par :

$$P(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle \varphi_n^i | \psi \rangle|^2$$

Exemple : Puits du potentiel à deux dimensions

A une dimension, les énergies et les fonctions propres sont données par :

$$E_{n_x} = \frac{n_x^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \text{ et } \psi_{n_x}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right); n_x = 1, 2, 3, \dots$$

A deux dimensions, l'énergie est : $E_{n_x, n_y} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2)$ et la fonction d'onde associée : $\psi_{n_x, n_y}(x) = \frac{2}{a} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{a}\right)$, $n_x, n_y \in \mathbb{N}^*$

L'état fondamental a pour l'énergie : $E_{1,1} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$.

Le premier niveau (d'énergie) excité : $E_{1,2} = E_{2,1} = \frac{5\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$ est décrit par : $|\psi_{1,2}\rangle$ et $|\psi_{2,1}\rangle$ (c.-à-d. il est dégénéré deux fois).

Postulats de la mécanique quantique

Le deuxième niveau d'énergie excité est : $E_{2,2} = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{ma^2}$

Supposons qu'à l'instant l'état du système est :

$$|\psi(t_0)\rangle = \frac{1}{2} |\psi_{1,1}\rangle + \frac{1}{2} |\psi_{1,2}\rangle + \frac{1}{2} |\psi_{2,1}\rangle + \frac{1}{2} |\psi_{2,2}\rangle$$

- Quelles sont les résultats de mesure de l'énergie lorsque le système est dans l'état $|\psi(t_0)\rangle$
- Les résultats de mesure sont : $\{E_{1,1}, E_{1,2} = E_{2,1}, E_{2,2}\}$
- La probabilité de mesurer $E_{1,1}$, qui est non dégénérée, est :

$$P(E_{1,1}) = |\langle \psi_{1,1} | \psi(t_0) \rangle|^2 = \frac{1}{4}$$

- La probabilité de mesurer $E_{1,2} = E_{2,1}$ qui est dégénérée deux fois :

$$P(E_{1,2} = E_{2,1}) = |\langle \psi_{1,2} | \psi(t_0) \rangle|^2 + |\langle \psi_{2,1} | \psi(t_0) \rangle|^2 = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}$$

- La probabilité de mesurer $E_{2,2}$ qui est non dégénérée :

$$P(E_{2,2}) = |\langle \psi_{2,2} | \psi(t_0) \rangle|^2 = \frac{1}{4}$$

On remarque bien que : $\sum_i P(E_i) = 1$

Cas d'un spectre continu:

La probabilité dP_α d'obtenir une valeur comprise entre α et $\alpha + d\alpha$ dans l'état $|\psi\rangle$ est :

$$dP_\alpha = |\langle v_\alpha | \psi \rangle|^2 d\alpha ; |v_\alpha\rangle \text{ est tel que : } A|v_\alpha\rangle = \alpha|v_\alpha\rangle$$

Par exemple l'observable \hat{X} , l'équation aux valeurs propres de \hat{X} : $\hat{X}|x\rangle = x|x\rangle$. Et donc la probabilité de trouver la particule entre x et $x + dx$ dans l'état $|\psi\rangle$ est :

$$dP_x = |\langle x | \psi \rangle|^2 dx \text{ et on a : } \int_{-\infty}^{+\infty} |\langle x | \psi \rangle|^2 dx = 1 \text{ (condition de normalisation).}$$

Postulat N°5: Réduction du paquet d'ondes :

Si la mesure de la grandeur physique A sur un état $|\psi(t)\rangle$ donne comme résultat de mesure a_n , l'état du système immédiatement après la mesure est la projection normée :

$$\frac{P_n |\psi(t)\rangle}{\sqrt{\langle \psi(t) | P_n | \psi(t) \rangle}} \text{ de } |\psi(t)\rangle \text{ sur le sous espace propre associé à } a_n.$$

Par exemple : le puits de potentiel à deux dimensions

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{2} |\psi_{1,1}\rangle + \frac{1}{2} |\psi_{1,2}\rangle + \frac{i}{2} |\psi_{2,1}\rangle + \frac{1}{2} |\psi_{2,2}\rangle$$

Postulats de la mécanique quantique

Supposons que la mesure nous donne $E_{1,1}$, immédiatement après la mesure, le système sera dans l'état :

$$\frac{P_{1,1}|\psi(t)\rangle}{\sqrt{\langle\psi(t)|P_{1,1}|\psi(t)\rangle}}$$

$P_{1,1}$ projecteur dans l'espace engendré $|\psi_{1,1}\rangle$: $P_{1,1} = |\psi_{1,1}\rangle\langle\psi_{1,1}|$:

$$P_{1,1}|\psi(t)\rangle = |\psi_{1,1}\rangle\langle\psi_{1,1}| \left(\frac{1}{2}|\psi_{1,1}\rangle + \frac{1}{2}|\psi_{1,2}\rangle + \frac{1}{2}|\psi_{2,1}\rangle + \frac{1}{2}|\psi_{2,2}\rangle \right)$$

$P_{1,1}|\psi(t)\rangle = \frac{1}{2}|\psi_{1,1}\rangle$, ce n'est pas normé. La projection normée sera : $|\psi_{1,1}\rangle$

Remarque : l'état du système immédiatement après la mesure d'une valeur propre non dégénérée est le vecteur propre correspondant.

Etat du système immédiatement après la mesure qui donne : $E_{1,2} = E_{2,1}$, et qui correspond à deux vecteurs propres $|\psi_{1,2}\rangle$ et $|\psi_{2,1}\rangle$.

$$P_{1,2} = |\psi_{1,2}\rangle\langle\psi_{1,2}| + |\psi_{2,1}\rangle\langle\psi_{2,1}|$$

est : $(|\psi_{1,2}\rangle\langle\psi_{1,2}| + |\psi_{2,1}\rangle\langle\psi_{2,1}|) \left(\frac{1}{2}|\psi_{1,1}\rangle + \frac{1}{2}|\psi_{1,2}\rangle + \frac{i}{2}|\psi_{2,1}\rangle + \frac{1}{2}|\psi_{2,2}\rangle \right) = \frac{1}{2}|\psi_{1,2}\rangle + \frac{i}{2}|\psi_{2,1}\rangle$

l'état du système immédiatement après la mesure de $E_{1,2}$ est :

$$|\psi_{E_{1,2}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\psi_{1,2}\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}}|\psi_{2,1}\rangle$$

Postulat N°6

Il décrit l'évolution de l'état $|\psi(t)\rangle$ connaissant l'état du système à l'instant initial t_0 . L'évolution dans le temps du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ est régit par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle$$

\hat{H} étant l'observable associée à l'énergie : $H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}, t)$

III.2. Signification physique des postulats

III.2.1. Valeur moyenne d'une observable

Par définition la valeur moyenne d'une observable \hat{A} lorsque le système est décrit par le Ket $|\psi\rangle$:

Postulats de la mécanique quantique

$$\langle \hat{A} \rangle_{|\psi\rangle} = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Si $|\psi\rangle$ est normé ($\langle \psi | \psi \rangle = 1$), $\langle \hat{A} \rangle_{|\psi\rangle} = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$.

\hat{A} est une observable \Rightarrow l'ensemble des vecteurs propres $\{|\varphi_n\rangle\}$ de \hat{A} forme une base de l'espace des états $\Rightarrow \forall |\psi\rangle \in \mathcal{E}$, $|\psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle$

$$\langle \hat{A} \rangle_{|\psi\rangle} = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n = \sum_n P(a_n) a_n$$

III.3. Equation de Schrödinger et Conservation de la norme

Soit un système décrit par l'état $|\psi(t)\rangle$. On montre que $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \text{Cst}$, en utilisant l'équation de Schrödinger.

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (1)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | = \langle \psi(t) | \hat{H} \quad (2)$$

$$\langle \psi(t) | (1) - (2) | \psi(t) \rangle \Leftrightarrow i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = (\hat{H} - \hat{H}) \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = 0$$

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \text{Cst}$$

III.4. Evolution de la valeur moyenne d'une observable

Soit un système physique dans l'état $|\psi\rangle$, et soit un opérateur \hat{A} . On suppose que $|\psi\rangle$ est normé :

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_{|\psi\rangle} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle_{|\psi\rangle} + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle_{|\psi\rangle}$$

III.5. Application sur les observables \hat{X} et \hat{P}

III.5.1. Evolution de la valeur moyenne de \hat{X}

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{X} \rangle_{|\psi\rangle} &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{X}, \hat{H}] \rangle_{|\psi\rangle} + \left\langle \frac{\partial \hat{X}}{\partial t} \right\rangle_{|\psi\rangle} \text{ et } \hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{X}); \\ [\hat{X}, \hat{H}] &= \left[\hat{X}, \frac{\hat{P}^2}{2m} \right] + \underbrace{[\hat{X}, \hat{V}(\hat{X})]}_{=0}, \text{ et } \left[\hat{X}, \frac{\hat{P}^2}{2m} \right] = [\hat{X}, \hat{P}] \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\hat{P}^2}{2m} \right). \\ \left[\hat{X}, \frac{\hat{P}^2}{2m} \right] &= i\hbar \frac{\hat{P}}{m}. \text{ Alors : } \frac{d}{dt} \langle \hat{X} \rangle_{|\psi\rangle} = \frac{\langle \hat{P} \rangle_{|\psi\rangle}}{m} \end{aligned}$$

III.5.2. Evolution de la valeur moyenne de \hat{P}

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{P} \rangle_{|\psi\rangle} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{P}, \hat{H}] \rangle_{|\psi\rangle} + \left\langle \frac{\partial \hat{P}}{\partial t} \right\rangle_{|\psi\rangle}$$
$$[\hat{P}, \hat{H}] = \left[\hat{P}, \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{X}) \right] = \underbrace{\left[\hat{P}, \frac{\hat{p}^2}{2m} \right]}_{=0} + [\hat{P}, \hat{V}(\hat{X})] = [\hat{P}, \hat{X}] \frac{\partial}{\partial X} (\hat{V}(\hat{X})) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial X} \hat{V}$$

Chapitre IV

**Oscillateur
harmonique
quantique**

Chapitre IV : Oscillateur harmonique quantique

En mécanique quantique, l'oscillateur harmonique possède une solution exacte. L'équation de Schrödinger est résolue sans approximations.

Exemple : Vibration des atomes dans un réseau cristallin ~~Phonon~~.

Ondes électromagnétique → Photon.

IV.1. Introduction

En mécanique classique, un oscillateur harmonique à une dimension est une particule soumise à une force de rappel donnée par : $F = -kx$.

Si m est la masse de cette particule : $m\ddot{x} = -kx$.

La solution est : $x(t) = x_m \sin(\omega t + \varphi)$ avec $\omega^2 = \frac{k}{m}$.

Le potentiel dont dérive la force de rappel : $F = -kx = -\frac{\partial V}{\partial x}$. Alors l'énergie potentiel : $V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + cst$, où $k = m\omega^2$. Donc l'énergie totale, en mécanique classique est :

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

IV.2. Oscillateur harmonique quantique :

On va résoudre l'équation de Schrödinger : $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$. l'Hamiltonien de l'oscillateur :

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2$$

Où P et X opérateurs d'impulsion et position, respectivement. Sachant : $[X, P] = i\hbar$, on

pose : $\hat{X} = \beta X$ et $\hat{P} = \frac{1}{\beta\hbar} P$; $\beta = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$. Alors $[\hat{X}, \hat{P}] = i$

$$H = \hbar\omega\hat{H}, \text{ tel que : } \hat{H} = \frac{\hat{X}^2 + \hat{P}^2}{2}.$$

On introduit les opérateurs d'annulation et de la création.

$$\text{On pose alors : } \begin{cases} \text{Annulation: } a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} + i\hat{P}) \\ \text{Création: } a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} - i\hat{P}) \end{cases}$$

a et a^+ sont conjugués l'un de l'autre $\Rightarrow a$ et a^+ ne sont pas hermétiques puisque $a \neq a^+$

$$\hat{X} = \frac{a+a^+}{\sqrt{2}} \text{ et } \hat{P} = \frac{a-a^+}{i\sqrt{2}}.$$

On peut démontrer : $[a, a^+] = 1$, $\hat{H} = \frac{1}{2}(a^+a + aa^+)$.

$$\hat{H} = a^+a + \frac{1}{2}$$

On pose $N = a^+a$, observable nombre. On a $N = N^+ \Rightarrow N$ est hermétique.

Oscillateur harmonique quantique

$$H = \hbar\omega\hat{H} = \hbar\omega\left(N + \frac{1}{2}\right)$$

$$[N, a] = -a \text{ et } [N, a^\dagger] = a^\dagger$$

IV.3. Equation aux valeurs propres de N

Soit v valeur propre de N avec les vecteurs propres $|\varphi_v^i\rangle$; c.-à-d. $N|\varphi_v^i\rangle = v|\varphi_v^i\rangle$, $v \in \mathbb{R}$.

L'équation aux valeurs propres de H est : $H|\varphi_v^i\rangle = \hbar\omega\left(N + \frac{1}{2}\right)|\varphi_v^i\rangle = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right)|\varphi_v^i\rangle$

Alors : $E_v = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right)$.

Si v valeur propre de N , alors l'énergie de l'oscillateur harmonique est : $E_v = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right)$.

IV.3.1. Spectre de N (Valeurs propres possibles de N)

Théorème1:

- Les valeurs propres possibles v sont réelles positives.
- Si $|\varphi_v^i\rangle$ vecteur propre de N associé à la valeur propre v alors :

$$\text{Si } v = 0 \Rightarrow a|\varphi_v^i\rangle = 0$$

Si $v > 0$, le Ket $a|\varphi_v^i\rangle$ est vecteur propre de N avec la valeur propre $v - 1$.

$$\|a|\varphi_v^i\rangle\|^2 = \langle\varphi_v^i|a^\dagger a|\varphi_v^i\rangle = \langle\varphi_v^i|N|\varphi_v^i\rangle = v\langle\varphi_v^i|\varphi_v^i\rangle = v \geq 0.$$

$$\text{Alors si } v = 0 \Rightarrow a|\varphi_v^i\rangle = 0$$

$$\text{Et si } v > 0, \text{ montrons que : } Na|\varphi_v^i\rangle = (v - 1)a|\varphi_v^i\rangle$$

En utilisant la relation de commutation : $[N, a] = -a$, on aura :

$$Na|\varphi_v^i\rangle = (aN - a)|\varphi_v^i\rangle = a(N - 1)|\varphi_v^i\rangle = (v - 1)a|\varphi_v^i\rangle$$

$a|\varphi_v^i\rangle$ est un vecteur propre de N avec la valeur propre $(v - 1)$.

Théorème2:

Si $|\varphi_v^i\rangle$ vecteur propre de N associé à la valeur propre v .

- $a^\dagger|\varphi_v^i\rangle \neq 0, \forall v$.
- $a^\dagger|\varphi_v^i\rangle$ est un vecteur propre de N avec la valeur propre $(v + 1)$.

Théorème3:

Le spectre de N est constitué d'entiers naturels positifs et toutes les valeurs propres de N sont non dégénérées.

Si v est valeur propre de N , alors $v \in \mathbb{N}$; $v = n$ tel que : $n = 0, 1, 2, \dots$

Oscillateur harmonique quantique

Et l'énergie de l'oscillateur harmonique est quantifiée :

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Et l'énergie de l'état fondamental est : $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$.

Les énergies E_n sont toutes non dégénérées.

Soit $|\varphi_n\rangle$ état propre de H associé à la valeur propre : $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$, alors $a|\varphi_n\rangle$ est un état propre de N associé à la valeur propre : $E_{n-1} = \hbar\omega \left(n - \frac{1}{2} \right)$, et $a^+|\varphi_n\rangle$ un état propre de N associé à la valeur propre : $E_{n+1} = \hbar\omega \left(n + \frac{3}{2} \right)$.

L'action de a sur $|\varphi_n\rangle$ est de dégrader l'énergie d'un quantum $\hbar\omega \Rightarrow a$ est appelé opérateur d'annulation.

L'action de a^+ sur $|\varphi_n\rangle$ est d'augmenter l'énergie d'un quantum $\hbar\omega \Rightarrow a^+$ est appelé opérateur de création.

Théorème 4 :

Les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmoniques ne sont dégénérés. En effet l'énergie de l'état fondamental est : $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$.

Lemme:

$a|\varphi_0\rangle = 0$; $|\varphi_0\rangle$ est l'état propre associé à la valeur propre E_0 .

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} + \hat{P}) ; \hat{X} = \beta X \text{ et } \hat{P} = \frac{1}{\beta\hbar} P$$

$a|\varphi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\beta X + \frac{1}{\beta\hbar} P \right) |\varphi_0\rangle = 0$. On peut déterminer la fonction d'onde de l'état fondamental en projetant cette équation sur le Bras $\langle x|$, on aura l'équation différentielle :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\beta X - \frac{i}{\beta} \frac{d}{dx} \right) \varphi_0(x) = 0 \Rightarrow \varphi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right].$$

On peut démontrer : $|\varphi_n\rangle = \frac{(a^+)^n |\varphi_0\rangle}{\sqrt{n!}}$. De cette relation, les fonctions d'onde $\varphi_n(x)$ peuvent être calculées.

$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} x \right) \exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right]$. Tel que H_n sont les polynômes d'hermite.

- La parité de la fonction d'onde $\varphi_n(x)$ est la même de celle du nombre quantique associé.
- La fonction d'onde de l'état fondamental est paire.
- La fonction d'onde de 1^{er} état excité est impaire.

Oscillateur harmonique quantique

- La fonction d'onde de 2^{ème} état excité est paire.

Chapitre IV

Moment cinétique

Moment cinétique

Chapitre V : Moment cinétique

En mécanique classique, le moment cinétique joue un rôle important. Il est une constante de mouvement dans le cas d'un système isolé et sa connaissance nous permet d'atteindre les lois qui régissent le mouvement de ce système. Pour une particule à la position \vec{r} et d'impulsion \vec{p} dans le référentiel $(O, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$. Le moment cinétique est défini comme suit :

$$\vec{l} = \vec{r} \wedge \vec{p}.$$

Il est un vecteur axial orbital, dont ses composantes cartésiennes sont définies par :

$$\vec{l} \begin{pmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{pmatrix} = \vec{r} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \wedge \vec{p} \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \vec{l} \begin{pmatrix} yp_z - zp_y \\ zp_x - xp_z \\ xp_y - yp_x \end{pmatrix}$$

En mécanique quantique, l'étude des moments cinétiques est extrêmement importante. Ses propriétés interviennent dans plusieurs domaines de la physique : classifications des spectres atomiques, spins des particules élémentaires, magnétisme,....

Mais il y'a des moments cinétiques typiquement quantiques et n'ayant aucun équivalent classique qu'on appelle des moments cinétiques intrinsèques ou de spin.

On symbolisera dans la suite par \vec{l} un moment cinétique orbital, par \vec{S} un moment cinétique de spin, et par \vec{J} un moment cinétique quelconque qui peut être \vec{l} ou \vec{S} ou une combinaison de \vec{l} et \vec{S} .

V.1. Définitions et relations de commutation

V.1.1. Moment cinétique orbital

Définition

Il est l'observable vectorielle \vec{L} associée au moment cinétique classique \vec{l} :

$$\vec{L} = \vec{R} \wedge \vec{P}$$

Ses composantes L_x, L_y et L_z de \vec{L} s'obtiennent en associant aux variables de positions x, y , et z et aux variables d'impulsion p_x, p_y et p_z les observables X, Y, Z , et P_x, P_y, P_z de sorte qu'on a :

$$\begin{cases} L_x = YP_z - ZP_y \\ L_y = ZP_x - XP_z \\ L_z = XP_y - YP_x \end{cases}$$

On peut démontrer que les opérateurs L_x, L_y et L_z sont hermétiques. On définit l'opérateur \vec{L}^2 :

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

Moment cinétique

L_x^2, L_y^2, L_z^2 sont également des opérateurs hermétiques et il en est de même pour l'opérateur \vec{L}^2 .

V.1.2. Relations de commutation :

Commutateurs $[L_\alpha, L_\beta]$

Calculons : $[L_x, L_y]$

$$\begin{aligned}[L_x, L_y] &= [Y P_z - Z P_y, Z P_x - X P_z] \\ &= Y [P_z, Z] P_x - X [Z, P_z] P_y \\ &= -i\hbar Y P_x - i\hbar X P_y \\ &= i\hbar L_z\end{aligned}$$

Un calcul similaire donne les deux autres commutateurs : $[L_y, L_z]$ et $[L_z, L_x]$. De sorte qu'on a :

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z$$

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x$$

$$[L_z, L_x] = i\hbar L_y$$

Ce résultat se généralise à un système de plusieurs particules puisque le moment cinétique orbital de ce système est :

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{L}_i = \sum_{i=1}^n \vec{R}_i \wedge \vec{P}_i$$

On remarque que L_x, L_y et L_z ne commutent pas entre eux, alors elles ne se mesurent pas simultanément.

Commutateur $[\vec{L}^2, \vec{L}]$

Il s'agit de calculer les commutateurs : $[\vec{L}^2, L_x]$, $[\vec{L}^2, L_y]$, et $[\vec{L}^2, L_z]$. Calculons par exemple : $[\vec{L}^2, L_x] = [L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, L_x]$

$$= [L_x^2, L_x] + [L_y^2, L_x] + [L_z^2, L_x]$$

Le premier terme $[L_x^2, L_x]$ est nul car L_x commute avec lui-même et donc avec son carré. Les deux autres termes donnent :

$$\begin{aligned}[L_y^2, L_x] &= L_y^2 L_x - L_x L_y^2 = L_y [L_y, L_x] + [L_y, L_x] L_y \\ &= -i\hbar (L_y L_z + L_z L_y)\end{aligned}$$

$$[L_z^2, L_x] = L_z^2 L_x - L_x L_z^2 = L_z [L_z, L_x] + [L_z, L_x] L_z$$

Moment cinétique

$$= i\hbar(L_z L_y + L_y L_z) .$$

La somme de ces deux derniers commutateurs est nulle , alors :

$$[\vec{L}^2 L_x] = 0$$

Un calcul similaire donne le même résultat pour $[\vec{L}^2 L_y]$ et $[\vec{L}^2 L_z]$ et on obtient : $[\vec{L}^2, \vec{L}] = 0$

Ce résultat signifie qu'on peut mesurer simultanément \vec{L}^2 et une composante quelconque de \vec{L} (c.-à-d. qu'on peut mesurer simultanément la longueur du moment cinétique et sa projection sur un axe.

V.2. Représentations différentielles :

La représentation des vecteurs et valeurs propres est plus souvent pratique d'utiliser des coordonnées sphériques :

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta$$

La représentation des opérateurs moments angulaire orbitals en coordonnées sphériques est:

$$\begin{cases} L_x = i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ L_y = i\hbar \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \phi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \end{cases}$$

Ce qui mène à :

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

$$L_+ = \hbar e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

$$L_- = \hbar e^{-i\phi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

Alors, les vecteurs propres de \vec{L}^2 et L_z sont des fonctions qui dépendent que de θ et ϕ . Par conséquent, on peut représenter les fonctions d'onde comme :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Pour un potentiel central ($V(\vec{r}) = V(r)$) , on trouve que $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sont des harmoniques sphériques.

Les expressions de ces harmoniques sphériques sont :

Moment cinétique

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \begin{cases} (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} & m > 0 \\ (-1)^{|m|} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+m)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} & m < 0 \end{cases}$$

$P_l^m(\cos \theta)$ sont les fonctions de Legendre associées définies par :

$$P_l^m(x) = \sqrt{(1-x^2)^m} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x)$$

Où $P_l(x)$ est le polynôme de Legendre d'ordre l , exprimé par :

$$P_l(x) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (1-x^2)^l$$

V.3. Définition générale d'un moment cinétique angulaire

On appellera moment cinétique tout opérateur vectoriel \vec{J} dont ses trois composantes J_x, J_y et J_z sont des observables satisfaisant aux relations de commutation suivantes :

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z$$

$$[J_y, J_z] = i\hbar J_x$$

$$[J_z, J_x] = i\hbar J_y$$

$$[\vec{J}^2, \vec{J}] = 0$$

V.4. Valeurs propres et vecteurs propres de \vec{J}^2 et J_z

V.4.1. Valeurs propres de \vec{J}^2 et J_z :

Comme \vec{J}^2 et J_z commutent, on peut chercher un système des vecteurs communs $\{|v, m\rangle\}$. On aura alors :

$$\vec{J}^2 |v, m\rangle = v\hbar^2 |v, m\rangle$$

$$J_z |v, m\rangle = m\hbar |v, m\rangle$$

Cette écriture se justifie par le fait que \vec{J}^2 a la dimension de \hbar^2 et J_z a la dimension de \hbar .

Les nombres v et m sont donc des réels dont on va déterminer leurs caractéristiques.

On a :

$$\begin{aligned} \langle v, m | \vec{J}^2 |v, m\rangle &= \langle v, m | J_x^2 |v, m\rangle + \langle v, m | J_y^2 |v, m\rangle + \langle v, m | J_z^2 |v, m\rangle \\ &= |J_x^2 |v, m\rangle|^2 + |J_y^2 |v, m\rangle|^2 + |J_z^2 |v, m\rangle|^2 \end{aligned}$$

Moment cinétique

Et

$$\begin{aligned}\langle \nu, m | \vec{J}^2 | \nu, m \rangle &= \nu \hbar^2 \langle \nu, m | \nu, m \rangle \\ &= \nu \hbar^2 | \langle \nu, m | \nu, m \rangle |^2\end{aligned}$$

De ces deux égalités, ν est nécessairement positif ou nul. On peut poser alors :

$$\nu = j(j + 1)$$

Où j est un nombre positif ou nul tel qu'à tout valeur de ν correspond une valeur de j , et respectivement. L'introduction de cette notation est destinée à simplifier les raisonnements qui vont suivre et se justifier par le fait que l'équation du second degré en j : $j(j + 1) = \nu$, a toujours une racine positive ou nulle et une seule.

Les équations aux valeurs propres de \vec{J}^2 et J_z peuvent s'écrire donc :

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

V.5. Opérateurs J_+ et J_- :

On lieu d'utiliser les composantes J_x et J_y , il est plus commode d'introduire les opérateurs définis par :

$$\begin{aligned}J_+ &= J_x + i J_y \\ J_- &= J_x - i J_y\end{aligned}$$

Ces opérateurs ne sont pas hermétiques mais sont adjoints l'un de l'autre. Ils vérifient les relations de commutation caractéristiques et qui sont utilisées par la suite.

- Commutateurs $[J_z, J_{\pm}]$

$$\begin{aligned}[J_z, J_+] &= [J_z, J_x + i J_y] = [J_z, J_x] - i [J_y, J_z] \\ &= i\hbar J_y + \hbar J_x = \hbar J_+ \\ [J_z, J_-] &= [J_z, J_x - i J_y] = [J_z, J_x] + i [J_y, J_z] \\ &= i\hbar J_y - \hbar J_x = -\hbar J_-\end{aligned}$$

soit :

$$[J_z, J_{\pm}] = \pm \hbar J_{\pm}$$

Moment cinétique

Commutateur $[J_+, J_-]$

On a :

$$\begin{aligned} J_{\pm} J_{\mp} &= (J_x \pm i J_y)(J_x \mp i J_y) \\ &= J_x^2 + J_y^2 \mp i(J_x J_y - J_y J_x) \\ &= J_x^2 + J_y^2 \pm \hbar J_z \end{aligned}$$

Ce qui permet d'écrire :

$$\begin{aligned} [J_+, J_-] &= 2\hbar J_z \\ \{J_+, J_-\} &= 2(\vec{J}^2 - J_z^2) \end{aligned}$$

Où $\{J_+, J_-\} = J_+ J_- + J_- J_+$ est l'anti-commutateur de J_+ , et J_- .

Commutateurs $[\vec{J}^2, J_{\pm}]$ et $[\vec{J}^2, J_z]$

On a aussi :

$$[\vec{J}^2, J_+] = [\vec{J}^2, J_-] = [\vec{J}^2, J_z] = 0$$

Car \vec{J}^2 commute avec J_x et J_y , et donc avec $J_x \pm i J_y$.

On a en définitive :

$$\begin{aligned} [J_z, J_+] &= +\hbar J_+ \\ [J_z, J_-] &= -\hbar J_- \\ [J_+, J_-] &= 2\hbar J_z \\ [\vec{J}^2, J_+] &= [\vec{J}^2, J_-] = [\vec{J}^2, J_z] = 0 \\ \{J_+, J_-\} &= 2(\vec{J}^2 - J_z^2) \end{aligned}$$

V.5.2. Utilités de J_+ , et J_-

$J_+|j, m\rangle$ et $J_-|j, m\rangle$ sont des vecteurs propres de \vec{J}^2 et J_z et peuvent servir d'intermédiaire de calculs très utiles dans la théorie des moments cinétiques. En effet, on a :

$$[J_z, J_+] = +\hbar J_+$$

soit :

$$J_z J_+ = J_+ J_z + \hbar J_+$$

Faisons agir les deux membres de cette égalité sur le Ket $|j, m\rangle$:

$$J_z J_+ |j, m\rangle = J_+ J_z |j, m\rangle + \hbar J_+ |j, m\rangle$$

Moment cinétique

$$J_z J_+ |j, m\rangle = (m + 1)\hbar J_+ |j, m\rangle$$

$J_+ |j, m\rangle$ est donc vecteur propre de J_z avec la valeur propre $(m + 1)\hbar$. Et comme \vec{J}^2

Commute avec J_+ , $J_+ |j, m\rangle$ est également vecteur propre de \vec{J}^2 .

En effet : $[\vec{J}^2, J_+] = 0$ soit : $\vec{J}^2 J_+ = J_+ \vec{J}^2$, en agissant ces deux opérateurs sur le Ket $|j, m\rangle$, on a :

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

$J_+ |j, m\rangle$ est donc vecteur propre de \vec{J}^2 avec la même valeur propre de celle de $|j, m\rangle$ qui est $j(j + 1)\hbar^2$.

De façon similaire, pour l'opérateur J_- , on peut conclure que :

- $J_+ |j, m\rangle$ est un vecteur propre commun à \vec{J}^2 et J_z avec les valeurs propres $j(j + 1)\hbar^2$ et $(m + 1)\hbar$, respectivement.
- $J_- |j, m\rangle$ est un vecteur propre commun à \vec{J}^2 et J_z avec les valeurs propres $j(j + 1)\hbar^2$ et $(m - 1)\hbar$, respectivement.

Soit :

$$\begin{cases} \vec{J}^2 (J_+ |j, m\rangle) = j(j + 1)\hbar^2 (J_+ |j, m\rangle) \\ J_z (J_+ |j, m\rangle) = (m + 1)\hbar (J_+ |j, m\rangle) \end{cases}$$

Et

$$\begin{cases} \vec{J}^2 (J_- |j, m\rangle) = j(j + 1)\hbar^2 (J_- |j, m\rangle) \\ J_z (J_- |j, m\rangle) = (m - 1)\hbar (J_- |j, m\rangle) \end{cases}$$

V.6. Spectre de \vec{J}^2 et J_z

V.6.1. Règles de sélection sur m

Théorème 1

Si $|j, m\rangle$ est un vecteur propre non nul de \vec{J}^2 et J_z associé aux valeurs propres $j(j + 1)\hbar^2$ et $m\hbar$, respectivement.

- $-j \leq m \leq +j$
- Si $m = j$, alors $J_+ |j, j\rangle = 0$
Si $m \neq j$, alors $J_+ |j, m\rangle$ est un vecteur non nul dont le carré de la norme : $(j - m)(j + m + 1)\hbar^2 \langle jm | jm \rangle$.
- Si $m = -j$, alors $J_- |j, -j\rangle = 0$

Moment cinétique

Si $m \neq -j$, alors $J_-|j, m\rangle$ est un vecteur non nul dont le carré de la norme : $(j+m)(j+m+1)\hbar^2\langle jm|jm\rangle$.

Démonstration

- Soit le Ket $J_+|j, m\rangle$, sa norme au carré est :

$$\begin{aligned} |J_+|j, m\rangle|^2 &= \langle j, m|J_-J_+|j, m\rangle \\ &= \langle j, m|J^2 - J_z^2 - \hbar J_z|j, m\rangle \\ &= \langle j, m|j(j+1) - m^2 - m|j, m\rangle\hbar^2 \\ &= (j(j+1) - m^2 - m)\hbar^2\langle jm|jm\rangle \\ &= (j-m)(j+m+1)\hbar^2\langle jm|jm\rangle \end{aligned}$$

Comme les deux membres sont positifs ou nuls, on déduit que :

$$(j-m)(j+m+1) \geq 0$$

Ce qui montre que :

$$-j-1 \leq m \leq j$$

Considérons maintenant le Ket $J_-|j, m\rangle$, on a :

$$\begin{aligned} |J_-|j, m\rangle|^2 &= \langle j, m|J_+J_-|j, m\rangle \\ &= \langle j, m|J^2 - J_z^2 + \hbar J_z|j, m\rangle \\ &= \langle j, m|j(j+1) - m^2 + m|j, m\rangle\hbar^2 \\ &= (j(j+1) - m^2 + m)\hbar^2\langle jm|jm\rangle \\ &= (j+m)(j-m+1)\hbar^2\langle jm|jm\rangle \end{aligned}$$

Ce qui conduit à :

$$(j+m)(j-m+1) \geq 0$$

Et

$$-j \leq m \leq j+1$$

Ces deux inéquations $-j-1 \leq m \leq j$ et $-j \leq m \leq j+1$, sont simultanément compatibles dans l'intervalle où m entre $-j$ et j . Donc, la règle de sélection sur m est :

$$-j \leq m \leq j$$

- Si $m = j$

Moment cinétique

Comme : $|J_+|j, m\rangle|^2 = (j - m)(j + m + 1)\hbar^2 \langle jm|jm\rangle$, alors : $|J_+|j, m\rangle|^2 = 0$
 $\Rightarrow J_+|j, m\rangle = 0$

- Si $m \neq j$, alors $J_+|j, m\rangle$ est un vecteur non nul dont le carré de la norme : $(j - m)(j + m + 1)\hbar^2 \langle jm|jm\rangle$
- Si $m = -j$

Comme : $|J_-|j, m\rangle|^2 = (j + m)(j - m + 1)\hbar^2 \langle jm|jm\rangle$, alors : $|J_-|j, m\rangle|^2 = 0$
 $\Rightarrow J_-|j, m\rangle = 0$

- Si $m \neq -j$, alors $J_-|j, m\rangle$ est un vecteur non nul dont le carré de la norme : $(j + m)(j - m + 1)\hbar^2 \langle jm|jm\rangle$

V.7. Règles de sélection sur j

Théorème 2

S'il existe un vecteur propre $|j, m\rangle$ commun à \vec{J}^2 et J_z avec les valeurs propres $j(j + 1)\hbar^2$ et $m\hbar$, respectivement.

- j est nécessairement un nombre entier ou demi-entier ou nul : $j = 0, 1, \frac{1}{2}, \dots$
- j étant fixé, m ne peut prendre que l'une des $2j + 1$ valeurs suivantes :

$$m = -j, -j + 1, \dots, j - 2, j - 1, j$$

Démonstration

Soit $|j, m\rangle$ le Ket décrivant l'état du moment cinétique. Considérons les vecteurs obtenus par applications successives de J_+ sur $|j, m\rangle$.

$$J_+|j, m\rangle, J_+^2|j, m\rangle, \dots, J_+^\alpha|j, m\rangle$$

Ils sont les vecteurs propres de J_z avec les valeurs propres :

$(m + 1)\hbar, (m + 2)\hbar, \dots, (m + \alpha)\hbar$, respectivement.

En effet, on a déjà montré que $J_+|j, m\rangle$ est un vecteur propre de J_z avec la valeur propre $(m + 1)\hbar$. On va montrer que $J_+^2|j, m\rangle$ est un vecteur propre de J_z avec la valeur propre $(m + 2)\hbar$. On a :

$$\begin{aligned} J_z J_+^2|j, m\rangle &= J_z J_+(J_+|j, m\rangle) \\ &= (J_+ J_z + \hbar J_+)(J_+|j, m\rangle) \\ &= J_+ J_z (J_+|j, m\rangle) + \hbar J_+ (J_+|j, m\rangle) \\ &= J_+ (m + 1)\hbar (J_+|j, m\rangle) + \hbar J_+^2|j, m\rangle \\ &= (m + 1)\hbar J_+^2|j, m\rangle + \hbar J_+^2|j, m\rangle \end{aligned}$$

Moment cinétique

$$= (m + 2)\hbar J_+^2 |j, m\rangle$$

De même façon, on peut montrer que $J_+^n |j, m\rangle$ est un vecteur propre de J_z avec la valeur propre $(m + n)\hbar$. Où n est un entier positif ou nul.

Supposons que n est tel que :

$$j - 1 < m + n \leq j$$

Si on classe par ordre croissant les valeurs propres de J_z , $(m + n)\hbar$ serait soit l'avant dernière valeur propre si $m + n < j$ ou la dernière si $m + n = j$. Supposons que $(m + n)\hbar$ est l'avant dernière valeur propre de J_z , d'après le théorème 1 par application de J_+ , on obtient le vecteur :

$$J_+(J_+^n |j, m\rangle) = J_+^{n+1} |j, m\rangle \text{ qui est non nul.}$$

Ce vecteur est un vecteur propre de J_z avec la valeur propre $(m + n + 1)\hbar$:

$$J_z J_+^{n+1} |j, m\rangle = (m + n + 1)\hbar (J_+^{n+1} |j, m\rangle)$$

Or la valeur $(m + n + 1)$ est par hypothèse supérieur à j , ce qui est en contradiction avec le théorème 1. Il faut donc nécessairement que ;

$$m + n = j.$$

Dans le cas $J_+^n |j, m\rangle$ correspond à la valeur j de J_z et d'après le théorème 1, $J_+(J_+^n |j, m\rangle)$ est nul.

La suite des vecteurs propre de J_z^2 et J_z obtenus par action répétées de J_+ sur $|j, m\rangle$, est donc limitée. Les vecteurs de cette suite doivent être annulés à partir d'un rang n tel que $m + n = j$.

Soient maintenant les vecteurs $J_- |j, m\rangle, J_-^2 |j, m\rangle, \dots, J_-^\alpha |j, m\rangle$, obtenus par application successives de J_- sur $|j, m\rangle$. ils sont tous vecteurs propres de J_z avec les valeurs propres $(m - 1)\hbar, (m - 2)\hbar, \dots, (m - \alpha)\hbar$, respectivement.

Soit p l'entier positif ou nul tel que :

$$-j \leq m - p < -j + 1$$

On peut trouver, par un raisonnement analogue, que :

$$m - p = -j$$

Car la suite $J_- |j, m\rangle, J_-^2 |j, m\rangle, \dots, J_-^\alpha |j, m\rangle$ doit être limitée pour qu'il n'y a pas de contradiction avec le théorème 1.

En combinant les deux relations obtenues, $m + n = j$, et $m - p = -j$, on obtient :

$$j = \frac{n + p}{2}$$

Moment cinétique

Puisque n et p sont des entiers positifs ou nuls, $2j$ est aussi entier positif ou nul, alors j est entier ou demi-entier positif ou nul.

Les règles de sélection sur j et m sont donc :

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

$$m = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j$$

V.8. Récapitulation

Lorsque $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$ sont les valeurs propres de \vec{J}^2 et J_z , correspondant au vecteur propre $|j, m\rangle$.

- Les seules valeurs possibles pour j sont les nombres entiers ou demi-entier positifs ou nuls, c'est-à-dire :

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

- Pour une valeur fixée de j , les seules valeurs possibles pour m sont les $(2j+1)$ nombres : $-j, -j+1, \dots, j-1, j$. m est donc entier si j est entier et demi-entier si j est demi-entier.

V.8.1. Vecteurs propres de \vec{J}^2 et J_z

Si le vecteur propre $|j, m\rangle$ commun à \vec{J}^2 et J_z existe, comme m peut prendre $(2j+1)$ valeurs, on peut avoir les $(2j+1)$ vecteurs propres de \vec{J}^2 et J_z , par action répétée des opérateurs J_+ et J_- .

En effet :

- $J_+|j, m\rangle$ est vecteur propre de \vec{J}^2 et J_z avec les valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $(m+1)\hbar$, respectivement. $(m+1)\hbar$ n'est pas dégénérée, alors $J_+|j, m\rangle$, alors $J_+|j, m\rangle$ doit être égale un facteur de phase près au vecteur propre $|j, m+1\rangle$, soit :

$$J_+|j, m\rangle = c_m|j, m+1\rangle$$

$$\begin{aligned} |J_+|j, m\rangle|^2 &= |c_m|^2 \langle j, m+1|j, m+1\rangle \\ &= (j-m)(j+m+1)\hbar^2 \langle jm|jm\rangle \end{aligned}$$

Et puisque les vecteurs $\{|j, m\rangle\}$ sont normés, alors :

$$|c_m|^2 = (j-m)(j+m+1)\hbar^2$$

Moment cinétique

- De même, $J_-|j, m\rangle$ est vecteur propre de \vec{J}^2 et J_z avec les valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $(m-1)\hbar$, respectivement. $(m-1)\hbar$ n'est pas dégénérée, alors $J_-|j, m\rangle$, doit être égale un facteur de phase près au vecteur propre $|j, m-1\rangle$, soit :

$$\begin{aligned} J_-|j, m\rangle &= d_m|j, m-1\rangle \\ |J_-|j, m\rangle|^2 &= |d_m|^2 \langle j, m-1|j, m-1\rangle \\ &= (j+m)(j-m+1)\hbar^2 \langle jm|jm\rangle \end{aligned}$$

Ce qui donne :

$$|d_m|^2 = (j+m)(j-m+1)\hbar^2$$

En choisissant les phases relatives de $|j, m-1\rangle$, $|j, m\rangle$ et $|j, m+1\rangle$ de façon que c_m et d_m soient réels positifs, on obtient :

$$\begin{aligned} c_m &= \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \hbar \\ d_m &= \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \hbar \\ J_+|j, m\rangle &= \sqrt{j(j+1)-m(m+1)} \hbar |j, m+1\rangle \\ J_-|j, m\rangle &= \sqrt{j(j+1)-m(m-1)} \hbar |j, m-1\rangle \end{aligned}$$

On peut déterminer, à partir $|j, m\rangle$, les vecteurs communs à \vec{J}^2 et J_z .

Comme l'action de J_+ sur $|j, m\rangle$ nous donne un Ket avec projection de moment supérieur $m+1$; $|j, m+1\rangle$, et celle de J_- sur $|j, m\rangle$ nous donne un Ket avec projection de moment inférieur $m-1$; $|j, m-1\rangle$. On appelle souvent les opérateurs J_+ et J_- , opérateurs de montée et de descente, respectivement.

V.9. Mesure de J_x et J_y

Comme les $|j, m\rangle$ ne sont pas vecteurs propres de J_x et J_y , la mesure de ces observables dans un système dans l'état $|j, m\rangle$ ne peut être connue avec certitude. On ne peut que calculer leurs valeurs moyennes et leurs incertitudes sur les résultats de leur mesure qui sont données par leurs écarts quadratiques moyennes.

V.9.1. Valeurs moyennes de J_x et J_y dans l'état $|j, m\rangle$

On peut écrire :

$$\begin{aligned} J_x &= \frac{1}{2}(J_+ + J_-) \\ J_y &= \frac{1}{2i}(J_+ - J_-) \end{aligned}$$

Moment cinétique

$$\begin{aligned}\langle J_x \rangle_{|j,m\rangle} &= \left\langle \frac{1}{2} (J_+ + J_-) \right\rangle_{|j,m\rangle} \\ &= \frac{1}{2} (\langle J_+ \rangle_{|j,m\rangle} + \langle J_- \rangle_{|j,m\rangle}) \\ &= 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle J_y \rangle_{|j,m\rangle} &= \left\langle \frac{1}{2i} (J_+ - J_-) \right\rangle_{|j,m\rangle} \\ &= \frac{1}{2i} (\langle J_+ \rangle_{|j,m\rangle} - \langle J_- \rangle_{|j,m\rangle}) \\ &= 0\end{aligned}$$

V.9.2. Ecarts quadratiques moyennes de J_x et J_y dans l'état $|j, m\rangle$

$$\Delta J_{x|j,m\rangle} = \sqrt{\langle J_x^2 \rangle_{|j,m\rangle} - \langle J_x \rangle_{|j,m\rangle}^2}$$

On calcule d'abord $\langle J_x^2 \rangle_{|j,m\rangle}$:

$$\begin{aligned}\langle J_x^2 \rangle_{|j,m\rangle} &= \left\langle \frac{1}{4} (J_+ + J_-)^2 \right\rangle_{|j,m\rangle} \\ &= \frac{1}{4} (\langle J_+^2 \rangle_{|j,m\rangle} + \langle J_-^2 \rangle_{|j,m\rangle} + \langle J_+ J_- \rangle_{|j,m\rangle} + \langle J_- J_+ \rangle_{|j,m\rangle}) \\ &= \frac{1}{4} ((j-m)(j+m+1)\hbar^2 + (j+m)(j-m+1)\hbar^2) \\ &= \frac{1}{2} (j(j+1) - m^2) \hbar^2\end{aligned}$$

$$\Delta J_{x|j,m\rangle} = \sqrt{\frac{1}{2} (j(j+1) - m^2) \hbar}$$

Et $\langle J_y^2 \rangle_{|j,m\rangle}$:

$$\begin{aligned}\langle J_y^2 \rangle_{|j,m\rangle} &= \left\langle -\frac{1}{4} (J_+ - J_-)^2 \right\rangle_{|j,m\rangle} \\ &= \frac{-1}{4} (\langle J_+^2 \rangle_{|j,m\rangle} + \langle J_-^2 \rangle_{|j,m\rangle} - \langle J_+ J_- \rangle_{|j,m\rangle} - \langle J_- J_+ \rangle_{|j,m\rangle}) \\ &= \frac{1}{4} ((j-m)(j+m+1)\hbar^2 + (j+m)(j-m+1)\hbar^2) \\ &= \frac{1}{2} (j(j+1) - m^2) \hbar^2\end{aligned}$$

Moment cinétique

$$\Delta J_{y|j,m\rangle} = \sqrt{\frac{1}{2}(j(j+1) - m^2)} \hbar$$

V.9.3. Moment angulaire et rotations :

Soit $|\psi\rangle$ un vecteur d'état d'un système des coordonnées O, pour représenter ce vecteur d'état dans un autre système des coordonnées O', on définit l'opérateur rotation U_R , tel que le vecteur d'état dans O' est donné par :

$$|\psi'\rangle = U_R |\psi\rangle$$

Pour un système O' obtenu par rotation de O autour un axe dans la direction \hat{n} avec un angle θ , U_R est défini comme suit :

$$U_R(\theta, \hat{n}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \theta \hat{n} \cdot \vec{L}\right)$$

Où \vec{L} est l'opérateur moment angulaire. \vec{L} dite aussi le générateur de rotation, on peut conclure de cette définition que :

$$\langle \psi' | = \langle \psi | U_R^\dagger$$

Notons que pour obtenir U_R , on utilise l'opérateur de rotation infinitésimale :

$$U_R(d\theta, \hat{n}) = \left(1 - \frac{i}{\hbar} d\theta \hat{n} \cdot \vec{L}\right)$$

Notons aussi ; $U_R(0, \hat{n}) = U_R(2\pi, \hat{n}) = I$

U_R peut être utilisé comme opérateur de rotation non seulement pour des vecteurs d'état, mais aussi pour les opérateurs et observables. Alors, une observable \hat{A} dans le système O est transformée à \hat{A}' dans le système O', tel que :

$$\hat{A}' = U_R \hat{A} U_R^\dagger$$

Et de façon similaire :

$$\hat{A} = U_R^\dagger \hat{A}' U_R$$

V.10. Spin

Est une propriété intrinsèque des particules. Cette propriété a été déduite de l'expérience de Stern-Gerlach. La définition formelle de l'opérateur de Spin \vec{S} est analogue au moment angulaire.

$$\vec{S}^2 |\alpha\rangle = s(s+1) \hbar^2 |\alpha\rangle$$

$|\alpha\rangle$ est un état propre de \vec{S}^2 et $s(s+1)\hbar^2$ la valeur propre correspondante, on définit aussi :

Moment cinétique

$$\vec{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$$

Où S_x, S_y et S_z vérifient les relations de commutation :

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, [S_y, S_z] = i\hbar S_x, [S_z, S_x] = i\hbar S_y$$

Analogue au moment angulaire, le nombre quantique de Spin dans la direction (oz) est $m_s = -s, -s + 1, \dots, s - 1, s$ et

$$S_z|\alpha\rangle = m_s\hbar|\alpha\rangle$$

V.10.1. Spin 1/2

Pour des particules (un électron par exemple) avec spin $1/2$, on a $m_s = \pm 1/2$ et deux vecteurs propres distincts de \vec{S}^2 et S_z dénotés $|+\frac{1}{2}\rangle \equiv |+\rangle$ et $|-\frac{1}{2}\rangle \equiv |-\rangle$. Ces vecteurs propres sont nommés la base standard, où :

$$\vec{S}^2|\pm\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\pm\rangle \text{ et } S_z|\pm\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|\pm\rangle$$

V.10.2. Matrices de Pauli

Les matrices de Pauli $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ sont définies par :

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$$

$$\text{Où : } \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$\vec{\sigma}$ étant donné dans la base standard. Les relations de commutations des matrices de Pauli sont :

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z, \quad [\sigma_y, \sigma_z] = 2i\sigma_x, \quad [\sigma_z, \sigma_x] = 2i\sigma_y$$

Autres relations utiles des matrices de Pauli sont :

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = I \text{ et } (\vec{\sigma} \cdot \vec{A})(\vec{\sigma} \cdot \vec{B}) = (\vec{A} \cdot \vec{B})I + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{A} \wedge \vec{B})$$

Où \vec{A} et \vec{B} sont deux vecteurs spatiales.

V.10.3. Opérateurs de descente et de montée :

Par analogie au moment angulaire, on définit les opérateurs de Spin de montée et de descente:

$$S_+ = S_x + iS_y \text{ et } S_- = S_x - iS_y$$

$$\text{Où : } S_+|+\rangle = 0 \quad \text{et} \quad S_+|-\rangle = \hbar|+\rangle$$

Moment cinétique

$$S_- |-\rangle = 0 \quad \text{et} \quad S_- |+\rangle = \frac{\hbar}{2} |-\rangle$$

V.10.4. Rotations dans l'espace de Spin :

Pour trouver la représentation d'un état $|\alpha\rangle$ dans un système des coordonnées donné qui est en rotation d'un angle β autour d'un axe dans la direction de vecteur unité \hat{u} , on calcule :

$$|\alpha\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \beta \hat{u} \cdot \vec{S}\right) |\alpha\rangle$$

Sachant que \hat{u} s'exprime comme suit :

$$\hat{u} = \sin \phi \cos \theta \vec{i} + \sin \phi \sin \theta \vec{j} + \cos \phi \vec{k}$$

Alors, la matrice de rotation est : $R_{\hat{u}}(\beta) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \beta \hat{u} \cdot \vec{S}\right) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\beta}{2} & -\sin \frac{\beta}{2} e^{-i\phi} \\ \sin \frac{\beta}{2} e^{i\phi} & \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix}$

Notons que pour $\phi = 0$ (Rotation autour de l'axe (oz), on a :

$$R_{\hat{u}}(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\beta}{2} & -\sin \frac{\beta}{2} \\ \sin \frac{\beta}{2} & \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix}$$

Qui est la matrice rotation d'angle $\frac{\beta}{2}$ autour de l'axe (oz). La rotation de vecteur spin diffère de celle de vecteur spatial. Ce résultat est uniquement pour le vecteur spin et peut être alors utilisé pour définir le vecteur spin. Le vecteur spin est nommé « Spineur ».

V.10.5. Interaction de spin avec le champ magnétique

Application du champ magnétique \vec{B} sur un système des particules de spin total \vec{S} introduira un terme additionnel au l'Hamiltonien libre H_0 , l'Hamiltonien de système sera donc:

$$H = H_0 + H_{int} = H_0 + \frac{e}{mc} \vec{B} \cdot \vec{S}$$

Chapitre VI

**Addition de deux
moments cinétiques
de spins**

Chapitre VI : Addition de moments cinétiques

Un système à deux types du moment cinétiques : moment cinétique orbital \vec{L} et de spin \vec{S} .

Le moment cinétique total est $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

$$\vec{L} \rightarrow l(l+1)\hbar^2 \sim \mathcal{E}_1(l)$$

$$\vec{S} \rightarrow s(s+1)\hbar^2 \sim \mathcal{E}_2(s)$$

$$\vec{J} \rightarrow j(j+1)\hbar^2 \sim \mathcal{E}(j) = \mathcal{E}_1(l) \otimes \mathcal{E}_1(s)$$

Peut-on dire les valeurs que peut prendre j en fonction de j_1 et j_2 .

VI.1. Addition de deux moments cinétiques de spins

On considère deux particules de spin $\frac{1}{2}$, et on note \vec{S}_1 et \vec{S}_2 leurs opérateurs de spin.

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \text{ où } \vec{S}_1 \left(s_1 = \frac{1}{2} \right); \vec{S}_2 \left(s_2 = \frac{1}{2} \right)$$

$$\vec{S}_1^2 \sim \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \sim \mathcal{E}_1 \left(\frac{1}{2} \right)$$

$$\vec{S}_2^2 \sim \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \sim \mathcal{E}_2 \left(\frac{1}{2} \right)$$

$$\vec{S}^2 \sim s(s+1)\hbar^2 \sim \mathcal{E}(s).$$

Quelles sont les valeurs possibles de s ?

$$\mathcal{E}_1 \left(s_1 = \frac{1}{2} \right) \equiv \mathcal{B}_1 = \{ |+\rangle_1, |-\rangle_1 \} \text{ et } \mathcal{E}_2 \left(s_2 = \frac{1}{2} \right) \equiv \mathcal{B}_2 = \{ |+\rangle_2, |-\rangle_2 \}$$

VI.1.1. Espace des états \mathcal{E}

L'espace des états de ce système $\mathcal{E}(s_1, s_2)$ est à quatre dimension, obtenu par le produit tensoriel des espaces des spins $\mathcal{E}_1 \left(\frac{1}{2} \right)$ et $\mathcal{E}_2 \left(\frac{1}{2} \right)$ des deux particules. Une base de cet espace est formée des états propres des prolongements dans l'espace produit des observables $\vec{S}_1^2, S_{1z}, \vec{S}_2^2$ et S_{2z} . Cette base notée $\{ |s_1, s_1, m_1, m_2\rangle \}$ ou plus simplement $\{ |m_1, m_2\rangle \}$ qui s'écrit explicitement sous la forme :

$$\mathcal{E}(s_1, s_2) \equiv \mathcal{B} = \mathcal{B}_1 \otimes \mathcal{B}_2$$

$$\mathcal{B} = \{ |+\rangle_1 |+\rangle_2, |+\rangle_1 |-\rangle_2, |-\rangle_1 |+\rangle_2, |-\rangle_1 |-\rangle_2 \}$$

$$\mathcal{B} = \{ |++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle \}$$

$$\text{Où } |++\rangle = |+\rangle_1 \otimes |+\rangle_2, |+-\rangle = |+\rangle_1 \otimes |-\rangle_2, \quad |-\rangle_1 |+\rangle_2 = |-\rangle_1 \otimes |+\rangle_2,$$

$$|--\rangle = |-\rangle_1 \otimes |-\rangle_2$$

Addition de deux moments cinétiques de spins

Alors : $\dim \mathcal{E} = \dim \mathcal{E}_1 \times \dim \mathcal{E}_2$.

L'action de $\vec{S}_1^2, S_{1z}, \vec{S}_2^2$ et S_{2z} . Sur les vecteurs de cette base est :

$$\vec{S}_1^2 |m_1 m_2\rangle = s_1(s_1 + 1)\hbar^2 |m_1 m_2\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |m_1 m_2\rangle$$

$$\vec{S}_2^2 |m_1 m_2\rangle = s_2(s_2 + 1)\hbar^2 |m_1 m_2\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |m_1 m_2\rangle$$

$$S_{1z} |m_1 m_2\rangle = m_1 \hbar |m_1 m_2\rangle$$

$$S_{2z} |m_1 m_2\rangle = m_2 \hbar |m_1 m_2\rangle$$

VI.1.2. Spin total \vec{S}

Le spin total \vec{S} du système des deux particules est défini par la relation :

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

Comme les spins \vec{S}_1 et \vec{S}_2 sont des moments cinétiques, il est facile de montrer que \vec{S} est aussi un moment cinétique en calculant les commutateurs de ses composantes. On a alors :

$$\begin{aligned} [S_x, S_y] &= [S_{1x} + S_{2x}, S_{1y} + S_{2y}] \\ &= [S_{1x}, S_{1y}] + [S_{1x}, S_{2y}] + [S_{2x}, S_{1y}] + [S_{2x}, S_{2y}] \\ &= i\hbar(S_{1z} + S_{2z}) = i\hbar S_z \\ [S_y, S_z] &= [S_{1y} + S_{2y}, S_{1z} + S_{2z}] \\ &= [S_{1y}, S_{1z}] + [S_{1y}, S_{2z}] + [S_{2y}, S_{1z}] + [S_{2y}, S_{2z}] \\ &= i\hbar(S_{1x} + S_{2x}) = i\hbar S_x \\ [S_z, S_x] &= [S_{1z} + S_{2z}, S_{1x} + S_{2x}] \\ &= [S_{1z}, S_{1x}] + [S_{1z}, S_{2x}] + [S_{2z}, S_{1x}] + [S_{2z}, S_{2x}] \\ &= i\hbar(S_{1y} + S_{2y}) = i\hbar S_y \end{aligned}$$

On peut montrer également que :

$$[\vec{S}^2, \vec{S}] = 0$$

\vec{S} satisfait donc à la définition du moment cinétique, et comme il est la somme de deux spins, il est alors un opérateur de spin.

Addition de deux moments cinétiques de spins

VI.1.3. Divers E. C. O.C dans \mathcal{E}_S

Sachant que les observables $\vec{S}_1^2, S_{1z}, \vec{S}_2^2$ et S_{2z} admettent un système commun des vecteurs propres qui constituent la base $\{|m_1 m_2\rangle\}$. L'ensemble $\{\vec{S}_1^2, S_{1z}, \vec{S}_2^2, S_{2z}\}$ est donc l'ensemble complet d'observables qui commutent dans l'espace produit \mathcal{E}_S .

Cet E. C. O.C est bien adapté pour les spins individuels mais ne l'est pas pour le spintotal.

Un E. C. O.C plus adapté pour le spin total du système est celui constitué des observables $\vec{S}_1^2, \vec{S}_2^2, \vec{S}^2$ et S_z .

$\{\vec{S}_1^2, \vec{S}_2^2, \vec{S}^2, S_z\}$ est bien un E. C. O.C ; en effet :

$[\vec{S}_1^2, \vec{S}_2^2] = 0$ car \vec{S}_1^2 , et \vec{S}_2^2 agissent dans deux espaces différents.

$[\vec{S}_1^2, \vec{S}^2] = 0$ car \vec{S}_1^2 commute avec \vec{S}_1 et \vec{S}_2 et donc avec $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ et par suite avec \vec{S}^2 .

$[\vec{S}_1^2, S_z] = 0$: \vec{S}_1^2 commute avec S_{1z} et S_{2z} , donc avec $S_z = S_{1z} + S_{2z}$

De même pour : $[\vec{S}_2^2, \vec{S}^2] = [\vec{S}_2^2, S_z] = 0$

Enfin, pour le commutateur $[\vec{S}^2, S_z] = 0$, il faut effectuer le calcul :

$$\begin{aligned} [\vec{S}^2, S_{1z}] &= [\vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2\vec{S}_1 \vec{S}_2, S_{1z}] = [2\vec{S}_1 \vec{S}_2, S_{1z}] \\ &= 2[S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y}, S_{1z}] \\ &= 2([S_{1x}, S_{1z}]S_{2x} + [S_{1y}, S_{1z}]S_{2y}) \\ &= -2i\hbar S_{1y}S_{2x} + 2i\hbar S_{1x}S_{2y} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\vec{S}^2, S_{2z}] &= [\vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2\vec{S}_1 \vec{S}_2, S_{2z}] = [2\vec{S}_1 \vec{S}_2, S_{2z}] \\ &= 2[S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y}, S_{2z}] \\ &= 2(S_{1x}[S_{2x}, S_{2z}] + S_{1y}[S_{2y}, S_{2z}]) \\ &= -2i\hbar S_{1x}S_{2y} + 2i\hbar S_{1y}S_{2x} \end{aligned}$$

$$[\vec{S}^2, S_z] = [\vec{S}^2, S_{1z} + S_{2z}] = [\vec{S}^2, S_{1z}] + [\vec{S}^2, S_{2z}] = 0$$

Addition de deux moments cinétiques de spins

Les quatre opérateurs $\vec{S}_1^2, \vec{S}_2^2, \vec{S}^2, S_z$ commutent donc deux à deux, ils constituent alors un E. C. O. C et admettent une base de vecteurs propres communs dans laquelle chacun d'eux est diagonal.

Il faut remarquer que $\{\vec{S}_1^2, \vec{S}_2^2, \vec{S}^2, S_z\}$ est différent de l'ensemble $\{\vec{S}_1^2, S_{1z}, \vec{S}_2^2, S_{2z}\}$ car \vec{S}^2 ne commute ni avec S_{1z} ni avec S_{2z} . $\{\vec{S}_1^2, \vec{S}_2^2, \vec{S}^2, S_z\}$ étant un E.C.O.C., la donnée des valeurs propres de ces opérateurs spécifie complètement le vecteur propre correspondant qu'on note $|s_1, s_2, S, M\rangle$.

Comme $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$, il est plus simple de noter ce vecteur $|S, M\rangle$ en sous-entendant les valeurs propres de \vec{S}_1^2 et \vec{S}_2^2 . Les vecteurs $|S, M\rangle$ sous-tendent donc une nouvelle base de l'espace \mathcal{E}_S qu'on note $\{|S, M\rangle\}$

Le spin total \vec{S} étant un moment cinétique, les valeurs propres de \vec{S}^2 et S_z sont de la forme $S(S+1)\hbar^2$ et $M\hbar$ où M varie par saut d'une unité de $-S$ à $+S$. Les vecteurs de base $|S, M\rangle$ vérifient donc les équations :

$$\vec{S}_1^2 |S, M\rangle = \vec{S}_2^2 |S, M\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |S, M\rangle$$

$$\vec{S}^2 |S, M\rangle = S(S+1)\hbar^2 |S, M\rangle$$

$$S_z |S, M\rangle = M\hbar |S, M\rangle$$

Il s'agit de trouver les valeurs que peuvent prendre S et M et d'exprimer les vecteurs de base $|S, M\rangle$ adaptés au spin total \vec{S} en fonction des vecteurs de base $|m_1, m_2\rangle$ adaptés aux spins individuels \vec{S}_1 et \vec{S}_2 . On va pour ce faire construire et diagonaliser les matrices 4×4 représentant \vec{S}^2 et S_z dans la base $\{|m_1, m_2\rangle\}$.

VI.1.4. Valeurs et vecteurs propres de S_z

Les équations aux valeurs propres de S_z s'écrivent dans la base $\{|m_1, m_2\rangle\}$:

$$\begin{aligned} S_z |m_1, m_2\rangle &= (S_{1z} + S_{2z}) |m_1, m_2\rangle \\ &= S_{1z} |m_1\rangle \otimes |m_2\rangle + |m_1\rangle \otimes S_{2z} |m_2\rangle \\ &= m_1 \hbar |m_1, m_2\rangle + m_2 \hbar |m_1, m_2\rangle \\ &= (m_1 + m_2) \hbar |m_1, m_2\rangle \\ &= M \hbar |m_1, m_2\rangle \end{aligned}$$

$|m_1, m_2\rangle$ est donc état propre de S_z avec la valeur propre $M\hbar$ avec $M = m_1 + m_2$. Comme m_1 et m_2 peuvent être égaux à $\pm \frac{1}{2}$, on en déduit que M peut prendre les valeurs : $+1, 0$ et -1

Addition de deux moments cinétiques de spins

- $M = +1$ correspond à : $\begin{cases} m_1 = \frac{1}{2} \\ m_2 = \frac{1}{2} \end{cases}$
- $M = 0$ correspond à : $\begin{cases} m_1 = \frac{1}{2} \\ m_2 = -\frac{1}{2} \end{cases}$ où $\begin{cases} m_1 = -\frac{1}{2} \\ m_2 = \frac{1}{2} \end{cases}$
- $M = -1$ correspond à : $\begin{cases} m_1 = -\frac{1}{2} \\ m_2 = -\frac{1}{2} \end{cases}$

$M = +1$ et $M = -1$ sont des valeurs non dégénérées de S_z auxquelles correspondent un seul vecteur propre $|++\rangle$ pour $M = +1$ et $|--\rangle$ pour $M = -1$.

$M = 0$ est une valeur propre doublement dégénérée à laquelle sont associés les vecteurs propres orthogonaux $|+-\rangle$ et $|-+\rangle$ ou toute combinaison linéaire $(\alpha|+-\rangle + \beta|-+\rangle)$ de ces vecteurs.

La matrice représentant S_z dans la base : $\{|++\rangle, |--\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle\}$ est donc :

$$S_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

VI.1.5. Matrice représentant \vec{S}^2

$$\text{On a : } \vec{S}^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2$$

Lorsqu'on a deux observables qui agissent sur deux espaces complètement disjoints, alors, elles commutent c.-à.-d. $\vec{S}_1 \vec{S}_2 = \vec{S}_2 \vec{S}_1$.

$$\begin{aligned} \vec{S}^2 &= \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2\vec{S}_1 \vec{S}_2 \\ &= \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2(S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y} + S_{1z}S_{2z}) \end{aligned}$$

L'action de \vec{S}_1^2 , \vec{S}_2^2 , S_{1z} et S_{2z} sur les vecteurs de base $|m_1, m_2\rangle$ est connue mais il n'en est pas de même pour l'action de S_{1x} , S_{2x} , S_{1y} et S_{2y} . On va donc remplacer ces derniers opérateurs par leurs expressions en fonction des opérateurs S_{\pm} . Ce qui donne :

$$\text{Pour } \vec{S}_1, \text{ on a : } \begin{cases} S_{1+} = S_{1x} + i S_{1y} \\ S_{1-} = S_{1x} - i S_{1y} \end{cases} \quad \text{même chose pour } \vec{S}_2, \begin{cases} S_{2+} = S_{2x} + i S_{2y} \\ S_{2-} = S_{2x} - i S_{2y} \end{cases}$$

On obtient :

$$\vec{S}^2 = \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2S_{1z}S_{2z} + S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}$$

Et l'on a :

Addition de deux moments cinétiques de spins

$$\vec{S}^2 |m_1, m_2\rangle = \vec{S}_1^2 |m_1, m_2\rangle + \vec{S}_2^2 |m_1, m_2\rangle + 2S_{1z}S_{2z} |m_1, m_2\rangle + (S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}) |m_1, m_2\rangle$$

Soit pour chacun des termes :

$$\vec{S}_1^2 |m_1, m_2\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |m_1, m_2\rangle$$

$$\vec{S}_2^2 |m_1, m_2\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |m_1, m_2\rangle$$

$$2S_{1z}S_{2z} |m_1, m_2\rangle = 2m_1m_2\hbar^2 |m_1, m_2\rangle$$

$$S_{1\pm}S_{2\mp} |m_1, m_2\rangle = \hbar^2 \sqrt{\frac{3}{4} - m_1(m_1 \pm 1)} \times \sqrt{\frac{3}{4} - m_2(m_2 \mp 1)} |m_1 \pm 1, m_2 \mp 1\rangle$$

Les $m_1 \pm 1, m_2 \mp 1$ ne doivent jamais être supérieures à $\frac{1}{2}$ ou inférieures à $-\frac{1}{2}$, alors on

$$\text{obtient : } \begin{cases} \vec{S}^2 |++\rangle = 2\hbar^2 |++\rangle \\ \vec{S}^2 |+-\rangle = \hbar^2 (|+-\rangle + |-+\rangle) \\ \vec{S}^2 |--\rangle = 2\hbar^2 |--\rangle \end{cases}$$

La matrice représentant \vec{S}^2 dans la base $\{|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle\}$ s'écrit :

$$\vec{S}^2 = \begin{matrix} & |++\rangle & |+-\rangle & |-+\rangle & |--\rangle \\ \begin{matrix} \langle ++| \\ \langle +-| \\ \langle -+| \\ \langle --| \end{matrix} & \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

VI.1.6. Base $\{|SM\rangle\}$

Les valeurs propres de \vec{S}^2 sont $S(S+1)\hbar^2$, comme elles sont égales 0 et $2\hbar^2$, on a :

Pour 0: $S(S+1)\hbar^2 = 0$ soit $S = 0$

Pour $2\hbar^2$: $S(S+1)\hbar^2 = 2\hbar^2$ soit $S = 1$

Le nombre quantique S peut donc prendre deux valeurs $S = 0$ et $S = 1$. La première $S = 0$ correspond au vecteur propre $|\mathbf{u}_4\rangle$ qui est associé au vecteur propre de S_z avec la valeur propre $M = 0$. Notons ce vecteur $|\mathbf{0}, \mathbf{0}\rangle$:

$$|\mathbf{0}, \mathbf{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle)$$

Addition de deux moments cinétiques de spins

La deuxième valeur $S = 1$ correspond aux vecteurs propres $\{| \mathbf{u}_1 \rangle, | \mathbf{u}_2 \rangle, | \mathbf{u}_3 \rangle\}$ associés aux valeurs propres $M = +1, 0, -1$, respectivement.

$$|1, +1\rangle = |++\rangle$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle)$$

$$|1, -1\rangle = |--\rangle$$

La nouvelle base adaptée à l'E.C.O.C. $\{\vec{S}_1^2, \vec{S}_2^2, \vec{S}^2, S_z\}$ est alors : $\{|1, +1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle, |0, 0\rangle\}$, on peut vérifier facilement que cette base est orthonormée.

Les coefficients de Clebsh-Gordan de ce problème sont alors :

$$C_{11}^{++} = 1, C_{1-1}^{--} = 1, C_{10}^{+-} = \frac{1}{\sqrt{2}}, C_{10}^{-+} = \frac{1}{\sqrt{2}}, C_{00}^{+-} = \frac{1}{\sqrt{2}}, C_{00}^{-+} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

Ces coefficients $C_{SM}^{m_1 m_2}$ représentent les amplitudes de probabilité de mesurer les projections de spin individuel m_1 et m_2 dans l'état $|S, M\rangle$.

Lorsqu'on compose deux spins $\frac{1}{2}$ ($s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$), les valeurs propres $S(S+1)\hbar^2$ sont telles que s est égale soit à $s_1 + s_2 = 1$ soit à $s_1 - s_2 = 0$. Les valeurs propres $M\hbar$ de S_z sont telles que M prennent les valeurs comprises entre $+S$ et $-S$.

A chaque valeur de S , une famille de $2S + 1$ vecteurs orthogonaux (trois pour $S = 1$, un pour $S = 0$) correspondant aux $2S + 1$ valeurs possibles de M .

Les trois états $\{|1, +1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle\}$ correspondant à $S = 1$ et $M = +1, 0, -1$ constituent les trois composantes de ce que l'on appelle un triplet. L'état $|0, 0\rangle$ est appelé un singlet.

On remarque que les trois composantes du triplet sont symétriques par rapport à l'échange des deux spins, par contre l'état singlet est antisymétrique par rapport à cet échange.

VI.2. Addition de deux moments cinétiques : cas général

Soit un système à deux moment cinétiques : $\vec{J}_1(j_1)$ et $\vec{J}_2(j_2)$.

$$\begin{aligned} \vec{J}_1 \rightsquigarrow \mathcal{E}_1(k, \vec{J}_1) &\equiv \mathcal{B}_1 = \{|j_1, m_1\rangle\} \\ &= \{|j_1, +j_1\rangle, |j_1, +j_1 - 1\rangle, |j_1, +j_1 - 2\rangle, \dots, |j_1, -j_1 + 1\rangle, |j_1, -j_1\rangle\} \end{aligned}$$

$$\text{Alors : } \dim \mathcal{E}_1(k, \vec{J}_1) = 2j_1 + 1$$

$$\begin{aligned} \vec{J}_2 \rightsquigarrow \mathcal{E}_2(k, \vec{J}_2) &\equiv \mathcal{B}_2 \\ &= \{|j_2, m_2\rangle\} \\ &= \{|j_2, +j_2\rangle, |j_2, +j_2 - 1\rangle, |j_2, +j_2 - 2\rangle, \dots, |j_2, -j_2 + 1\rangle, |j_2, -j_2\rangle\} \end{aligned}$$

Addition de deux moments cinétiques de spins

$$\text{Alors : } \dim \mathcal{E}_2(k, \vec{J}_2) = 2j_2 + 1$$

$$\text{Donc : } \mathcal{E}(k, \vec{J}_1, \vec{J}_2) = \mathcal{E}_1(k, \vec{J}_1) \otimes \mathcal{E}_2(k, \vec{J}_2) \equiv \mathcal{B} = \{|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle\}$$

$$\text{On note aussi : } |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle = |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$$

$$\begin{aligned} \dim \mathcal{E}(k, \vec{J}_1, \vec{J}_2) &= \dim \mathcal{E}_1(k, \vec{J}_1) \times \dim \mathcal{E}_2(k, \vec{J}_2) \\ &= (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \end{aligned}$$

$$\vec{J}^2 = \vec{J}_1^2 + \vec{J}_2^2 + 2\vec{J}_1\vec{J}_2$$

$$\vec{J}^2 = \vec{J}_1^2 + \vec{J}_2^2 + 2J_{1z}J_{2z} + J_{1+}J_{2-} + J_{1-}J_{2+}$$

$$\text{Où : } \begin{cases} J_{1+} = J_{1x} + iJ_{1y} \\ J_{1-} = J_{1x} - iJ_{1y} \end{cases} \quad \text{et : } \begin{cases} \vec{J}_1^2 |k, j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |k, j_1, j_2, m_1, m_2\rangle, \\ J_{1z} |k, j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = m_1\hbar |k, j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \end{cases}$$

même chose pour \vec{J}_2

$$\begin{cases} \vec{J}^2 |k, J, M\rangle = J(J + 1)\hbar^2 |k, J, M\rangle \\ J_z |k, J, M\rangle = M\hbar |k, J, M\rangle \end{cases}$$

$|k, J, M\rangle$ en fonction of $|k, j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$

Un état intriqué est un état que l'on ne peut pas écrire sous forme d'un produit tensoriel de deux états appartenant aux différents bases.

$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$, $|\varphi\rangle$ est intriqué, si $\nexists |\varphi_1\rangle \otimes |\varphi_2\rangle \in \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$, tel que : $|\varphi\rangle = |\varphi_1\rangle \otimes |\varphi_2\rangle$

$$\text{Exemple : } \begin{cases} |\varphi^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|++\rangle \pm |--\rangle) \\ |\varphi^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle \pm |-+\rangle) \end{cases} \quad \text{ces quatre états sont intriqués.}$$

$$\mathcal{E}(k, \vec{J}) = \mathcal{E}_1(k, \vec{J}_1) \otimes \mathcal{E}_2(k, \vec{J}_2) = \bigoplus_{j=j_{\min}}^{j=j_{\max}} \mathcal{E}(k, j)$$

$$\dim \mathcal{E}(k, \vec{J}_1, \vec{J}_2) = \dim \mathcal{E}_1(k, \vec{J}_1) \times \dim \mathcal{E}_2(k, \vec{J}_2) = \sum_{j=j_{\min}}^{j=j_{\max}} \dim \mathcal{E}(k, j) = \sum_{j=j_{\min}}^{j=j_{\max}} (2j + 1)$$

Puisque $j_{\max} = j_1 + j_2$, et $\dim \mathcal{E}(k, \vec{J}_1, \vec{J}_2) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$, alors : $j_{\min} = |j_1 - j_2|$

Donc : $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \Rightarrow j = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2$

Exemple :

$$j_1 = \frac{1}{2}, j_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow j = 0, 1$$

$$j_1 = 2, j_2 = 8 \Rightarrow j = 6, 7, 8, 9, 10$$

On doit construire une base de $\mathcal{E}(k, \vec{J}_1, \vec{J}_2) \equiv \mathcal{B} = \{|J, M\rangle\}$

Addition de deux moments cinétiques de spins

$|J, M\rangle = \sum C_{JM}^{m_1 m_2} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$, tel que $C_{JM}^{m_1 m_2} \in \mathbb{C}$

$|J, M\rangle$ est un vecteur propre commun de \vec{J}^2 et J_z , c.-à.-d.
$$\begin{cases} \vec{J}^2 |J, M\rangle = J(J+1)\hbar^2 |J, M\rangle \\ J_z |J, M\rangle = M\hbar |J, M\rangle \end{cases}$$

$M = m_1 + m_2$. Les $C_{JM}^{m_1 m_2}$ s'appellent les coefficients de Clebsch-Gordan représentent les amplitudes de probabilité de mesurer (m_1, m_2) dans l'état $|J, M\rangle$.

$$\begin{aligned} \vec{J}^2 |J, M\rangle &= \sum_{\substack{m_1=j_1, m_2=j_2 \\ m_1=-j_1, m_2=-j_2 \\ M=m_1+m_2}} C_{JM}^{m_1 m_2} \vec{J}^2 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \\ j(j+1)\hbar^2 |J, M\rangle &= \sum_{\substack{m_1=j_1, m_2=j_2 \\ m_1=-j_1, m_2=-j_2 \\ M=m_1+m_2}} C_{JM}^{m_1 m_2} (\vec{J}_1^2 + \vec{J}_2^2 + 2J_{1z}J_{2z} + J_{1+}J_{2-} + J_{1-}J_{2+}) |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \end{aligned}$$

En projetant sur le Bras $\langle j_1, j_2, m'_1, m'_2|$, on aura :

$$\begin{aligned} j(j+1)C_{JM}^{m'_1 m'_2} &= \sum_{\substack{m_1=j_1, m_2=j_2 \\ m_1=-j_1, m_2=-j_2 \\ M=m_1+m_2}} [j_1(j_1+1) + j_2(j_2+1) + 2m_1 m_2] C_{JM}^{m_1 m_2} \delta_{m_1, m'_1} \delta_{m_2, m'_2} \\ &+ \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1+1)} \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2-1)} C_{JM}^{m_1 m_2} \delta_{m_1+1, m'_1} \delta_{m_2-1, m'_2} \\ &+ \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)} \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2+1)} C_{JM}^{m_1 m_2} \delta_{m_1-1, m'_1} \delta_{m_2+1, m'_2} \\ \\ j(j+1)C_{JM}^{m'_1 m'_2} &= [j_1(j_1+1) + j_2(j_2+1) + 2m'_1 m'_2] C_{JM}^{m'_1 m'_2} \\ &+ \sqrt{j_1(j_1+1) - m'_1(m'_1-1)} \sqrt{j_2(j_2+1) - m'_2(m_2+1)} C_{JM}^{(m'_1-1)(m'_2+1)} \\ &+ \sqrt{j_1(j_1+1) - m'_1(m'_1+1)} \sqrt{j_2(j_2+1) - m'_2(m_2-1)} C_{JM}^{(m'_1+1)(m'_2-1)} \\ \\ [j(j+1) - [j_1(j_1+1) + j_2(j_2+1) + 2m'_1 m'_2]] C_{JM}^{m'_1 m'_2} &= \\ &+ \sqrt{j_1(j_1+1) - m'_1(m'_1-1)} \sqrt{j_2(j_2+1) - m'_2(m_2+1)} C_{JM}^{(m'_1-1)(m'_2+1)} \\ &+ \sqrt{j_1(j_1+1) - m'_1(m'_1+1)} \sqrt{j_2(j_2+1) - m'_2(m_2-1)} C_{JM}^{(m'_1+1)(m'_2-1)} \end{aligned}$$

Addition de deux moments cinétiques de spins

$$A(j, j_1, j_2, m'_1, m'_2) C_{JM}^{m'_1 m'_2} \\ = B(j_1, j_2, m'_1, m'_2) C_{JM}^{(m'_1-1)(m'_2+1)} + D(j_1, j_2, m'_1, m'_2) C_{JM}^{(m'_1+1)(m'_2-1)}$$

A partir de cette dernière expression, on peut établir un algorithme pour calculer les coefficients de Clebsch-Gordan.

Règle :

Un système à deux moments cinétiques j_1 et j_2 tel que : $j_1 < j_2$, on a :

$$-j_1 \leq m_1 \leq +j_1$$

$$-j_2 \leq m_2 \leq +j_2$$

$$\text{Si : } |M| \leq |j_1 - j_2| \rightarrow g_M = 2 \min(j_1, j_2) + 1$$

$$\text{Si : } |M| \geq |j_1 - j_2| \rightarrow g_M = j_1 + j_2 - |M| + 1.$$

Chapitre VI

**Particule dans un
potentiel à symétrie
sphérique et ion
hydrogénoïde**

Chapitre VI : Particule dans un potentiel à symétrie sphérique et ion hydrogénoïde

VI.3. Particule dans un potentiel à symétrie sphérique

VI.3.1. Hamiltonien du problème

Dans un potentiel à symétrie sphérique, l'équation de Schrödinger est :

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}^2 \psi(\vec{r}) + V(r) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Comme le potentiel est central, les coordonnées sphériques sont mieux adaptées et le laplacien $\vec{\nabla}^2$ s'écrit :

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

On a montré dans le chapitre III que l'opérateur \vec{L}^2 s'écrit en coordonnées sphériques :

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

Alors, l'Hamiltonien s'exprime comme suit :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r)$$

Et l'équation de Schrödinger devient :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)$$

VI.3.2. Séparation des variables :

Cette équation montre que toute la dépendance en θ et ϕ est contenue dans l'opérateur \vec{L}^2 . \vec{L}^2 commute avec le premier terme et le dernier terme de H qui n'agissent que sur la variable r , et il commute avec lui-même, on a donc :

$$[H, \vec{L}^2] = 0$$

De même l'opérateur $L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$ qui ne dépend que de ϕ et qui commute avec \vec{L}^2 , commute aussi avec H soit : $[H, L_z] = 0$.

L'ensemble $\{H, \vec{L}^2, L_z\}$ constitue donc un E.C.O.C. et les trois observables H, \vec{L}^2 , et L_z admettent un système commun de fonctions propres de sorte que l'on a :

Particule dans un potentiel à symétrie sphérique et ion hydrogénoïde

$$\begin{cases} H\psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi) \\ \vec{L}^2\psi(r, \theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2\psi(r, \theta, \phi) \\ L_z\psi(r, \theta, \phi) = m\hbar\psi(r, \theta, \phi) \end{cases}$$

On a déjà dans le chapitre précédent que les fonctions propres communs de \vec{L}^2 et L_z et correspondant à des valeurs de l et m fixées sont les harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \phi)$. Les fonctions propres $\psi(r, \theta, \phi)$ sont alors le produit d'une fonction $R(r)$ de la variable r par l'harmonique sphérique $Y_{lm}(\theta, \phi)$, soit :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

En substituant cette fonction dans l'équation aux valeurs propres de l'Hamiltonien, on obtient l'équation radiale du problème:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r)$$

La solution de cette dernière équation peut être séparée en coordonnées sphériques, comme suit :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

L'équation de Schrödinger peut être séparée en trois équations :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} &= -m^2\Phi(\phi) \\ \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta(\theta) &= 0 \\ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r))R(r) - \frac{\lambda}{r^2} R(r) &= 0 \end{aligned}$$

Où m et λ sont les constantes à déterminer, la solution normalisée de deux premières équations sont :

$$\begin{aligned} \Phi(\phi) &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{im\phi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \dots \dots \\ \Theta_l^m(\theta) &= c \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^m(\cos\theta) \quad l = 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

Où $P_l^m(\cos\theta)$ sont les polynômes de Legendre associés et $\lambda = l(l+1)$. Les harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sont le produit de ces deux fonctions, alors :

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \varepsilon \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi}$$

Particule dans un potentiel à symétrie sphérique et ion hydrogénoïde

Où $\varepsilon = (-1)^m$ pour $m \geq 0$; $\varepsilon = 1$ pour $m \leq 0$.

VI.3.3. Equation de Schrödinger radiale

Dans cette équation, l'opérateur différentiel dépend de l mais pas de m , il en sera donc de même pour la fonction radiale et pour l'énergie :

$$R(r) = R_l(r) \text{ et } E = E_l$$

Pour une valeur donnée l , il faut ajouter un indice supplémentaire n pour repérer les différentes valeurs et fonctions propres de H , on les notera alors : E_{nl} et $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$

L'équation radiale s'écrira donc :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_{nl}(r) = E_{nl} R_{nl}(r)$$

Pour simplifier cette équation, il est commode de poser :

$$R_{nl}(r) = \frac{U_{nl}(r)}{r}$$

Où $U_{nl}(r)$ est une fonction de r . En multipliant les deux membres de l'équation par r , on obtient :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] U_{nl}(r) = E_{nl} U_{nl}(r)$$

Cette équation différentielle peut s'interpréter comme une équation de Schrödinger à une dimension relative à une particule de masse μ se déplaçant dans un potentiel effective $V_{eff}(r)$ tel que :

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$$

Où la variable r peut prendre que des valeurs réelles positives ou nulles. Le terme $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$ est toujours positif ou nul et correspondrait à l'énergie potentielle dont dérive la force :

$$\vec{f} = -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \vec{r}$$

Cette force tend toujours à éloigner la particule de l'origine. On appellera ce terme alors « potentiel centrifuge »

La fonction d'onde $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ doit être de carré sommable, elle doit donc être finie pour toute valeur de r . Pour que cela soit réalisable il faut que $U_{nl}(0) = 0$.

Particule dans un potentiel à symétrie sphérique et ion hydrogénoïde

La condition de normalisation de $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ est :

$$\int |\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 d^3r = 1$$

$$\int_0^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = 1$$

Sachant que les harmoniques sphériques sont normées, c.-à.-d. :

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi = 1$$

Alors, on aura :

$$\int_0^{+\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

Soit encore :

$$\int_0^{+\infty} |U_{nl}(r)|^2 dr = 1$$

Afin de considérer l'équation différentielle de $U_{nl}(r)$, comme une véritable équation de Schrödinger, on doit supposer que $U_{nl}(r) = 0$ pour $r < 0$. Ceci s'obtient en prolongeant $V_{eff}(r) = +\infty$ pour $r < 0$. On aura donc :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |U_{nl}(r)|^2 dr = 1$$

VI.3.4. Nombres quantiques :

Les fonctions propres de Hamiltonien H s'expriment comme suit :

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \frac{U_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Les nombres réels n, l, m sont appelés nombres quantiques.

n est le nombre quantique radial.

l est le nombre quantique azimutal.

m est le nombre quantique magnétique.

Les $(2l+1)$ fonctions $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ avec n, l fixes et m variant de $-l$ à $+l$ sont fonctions propres de H avec la même valeur propre E_{nl} . E_{nl} est donc dégénéré au moins $(2l+1)$ fois. Cette dégénérescence qui ne dépend pas de la forme du potentiel est appelée **dégénérescence essentielle**.

Particule dans un potentiel à symétrie sphérique et ion hydrogénoïde

Il peut arriver que pour une certaine forme du potentiel il y ait coïncidence entre deux valeurs propres E_{n_l} et $E_{n_l'}$. Cette coïncidence est alors appelée **dégénérescence accidentelle**.

VI.4. Deux particules en interaction :

On considère un système de deux particules de masses m_1 et m_2 et de positions \vec{r}_1 et \vec{r}_2 . supposons que l'énergie potentiel ne dépend que de la distance entre les deux particules, $V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$. L'étude de mouvement de deux particules est simplifiée en adoptant les coordonnées du centre de masse :

$$\vec{r}_{cm} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2} \text{ et les coordonnées relatives : } \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

De l'équation de Schrödinger du problème, on peut dériver :

$$-\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \Delta \phi(\vec{r}_{cm}) = E_{cm} \phi(\vec{r}_{cm})$$

$$\text{Et } \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(|\vec{r}|) \right) \chi(\vec{r}) = E_r \chi(\vec{r})$$

Où μ est la masse réduite de deux particules : $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

Ces deux équations montrent que le centre de masse se comporte comme une particule libre de masse $(m_1 + m_2)$ et d'énergie E_{cm} . Et le mouvement relative est déterminé par la résolution de la dernière équation qui analogue au mouvement d'une particule de masse μ dans un potentiel central.

VI.5. Atome d'Hydrogène

L'atome d'Hydrogène constitue de deux particules : un proton de masse $m_p = 1.67 \times 10^{-27} \text{ Kg}$ et charge $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, et un électron de masse $m_e = 0.91 \times 10^{-30} \text{ Kg}$ et charge $-e$. L'interaction de ces deux particules est principalement électrostatique, et l'énergie potentielle est :

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}$$

Où r est la distance entre deux particules. Puisque la masse du proton est très grande de la masse d'électron, alors la masse réduite est proche la masse d'électron

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \cong m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p} \right)$$

Ce qui signifie que la position de centre de masse du système est le même que celle du proton, le mouvement relatif peut être identifié comme une bonne approximation, avec l'électron.

Particule dans un potentiel à symétrie sphérique et ion hydrogénoïde

Selon le problème de la particule dans un potentiel central, on peut écrire la fonction décrivant le système dans la forme :

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \frac{U_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

On introduit le rayon de Bohr a_0 , qui caractérise les dimensions atomiques : $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \cong 0.52 \text{ \AA}$, et l'énergie d'ionisation de l'atome d'Hydrogène : $E_I = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \cong 13.6 \text{ eV}$, pour résoudre l'équation radiale de l'atome d'Hydrogène, on définit $\rho = r/a_0$ et $\lambda_{kl} = \sqrt{-E_{kl}/E_I}$. L'équation radiale sera alors :

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda_{kl}^2 \right] U_{kl}(\rho) = 0$$

Dont on utilise l'indice k au lieu de n ($n = k + l$). L'équation est résolue par le changement de fonction :

$$U_{kl}(\rho) = e^{-\rho \lambda_{kl}} \xi_{kl}(\rho)$$

Et en développant $\xi_{kl}(\rho)$ en puissances de ρ :

$$\xi_{kl}(\rho) = \rho^s \sum_{q=1}^{+\infty} C_q \rho^q$$

Les coefficients C_q peuvent être obtenus de la relation de récurrence :

$$C_q = (-1)^q \left(\frac{2}{k+1} \right)^q \frac{(k-1)!}{(k-q-1)!} \frac{(2l+1)!}{q!(q+2l+1)!} C_0$$

La solution $R_{nl}(\rho)$ peut s'écrire sous la forme :

$$R_{nl}(\rho) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0} \right)^3 - \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

Où $L_p^q(\rho)$ sont les polynôme de Laguerre associés. Quelques exemples des fonctions radiales sont :

$$R_{n=1,l=0}(r) = 2(a_0)^{-3/2} e^{-r/a_0}$$

$$R_{n=2,l=0}(r) = 2(2a_0)^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-r/a_0}$$

$$R_{n=2,l=1}(r) = (2a_0)^{-3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/a_0}$$

VI.5.1. Niveaux d'énergie de l'atome d'Hydrogène

Pour l fixe, il existe un nombre fini des valeurs possibles d'énergie:

$$E_{kl} = -\frac{E_I}{(k+l)^2}, \quad k = 1, 2, 3, \dots \dots \dots$$

Chaque valeur d'énergie est dégénéré au moins $(2l+1)$ fois. Cette dégénérescence résulte de que l'équation radiale dépend du nombre quantique m . E_{kl} ne dépend pas séparément de k et l mais seulement de leur somme $n=k+l$. et alors :

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$$

Le niveau d'énergie est caractérisé par le nombre quantique principal n qui contient n sous-niveaux, correspondant au nombre quantique azimutal l :

$$l = 0, 1, \dots \dots n - 1.$$

La dégénérescence du niveau d'énergie E_n est :

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

Si on prend en considération le spin d'électron (qui peut être dans une de deux directions), alors le nombre g_n doit être multiplié par 2.

$$l = 0 \leftrightarrow s$$

$$l = 1 \leftrightarrow p$$

$$l = 2 \leftrightarrow d$$

$$l = 3 \leftrightarrow f$$

$$l = 4 \leftrightarrow g$$

VI.6. Expressions utiles des valeurs moyennes :

Les valeurs moyennes, utilisées dans plusieurs problèmes, sont :

$$\langle r^k \rangle = \int_0^{+\infty} r^{k+2} |R_{nl}(r)|^2 dr$$

$$\langle r \rangle = \frac{a_0}{2} [3n^2 - l(l+1)]$$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{a_0^2 n^2}{2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)]$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{a_0 n^2}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{1}{a_0^2 n^3 (l + 1)}$$

VI.7. Ion hydrogénoïde :

Les résultats obtenus ci-dessus proviennent des calculs pour des systèmes de deux particule avec une énergie d'attraction inversement proportionnelle à la distance entre eux. Il existe plusieurs systèmes satisfaisant cette condition, Deutérium, Tritium, Positronium, Ion qui contient un seul électron. Les résultats sont applicables à ces systèmes.

Par exemple, la charge du noyau d'un ion hydrogénoïde est Ze , alors, $e^2 \rightarrow Ze^2$, dans tous les calculs.

Chapitre VII

Méthodes d'approximations

Chapitre VII : Méthodes d'approximations

VII.1. Théorie de perturbation indépendante du temps

L'énergie potentielle de la plupart des systèmes réels est différente de celle considérée et une solution exacte n'est pas possible. Différentes méthodes approximatives ont donc été développées pour obtenir des solutions approximatives de systèmes. Une de ces méthodes est la perturbation indépendante du temps.

VII.1.1. Correction sur un niveau d'énergie non-dégénéré :

Dans l'approximation de perturbation indépendante du temps, l'opérateur Hamiltonien s'écrit :

$$H = H_0 + H'$$

Où H_0 est l'Hamiltonien du système non-perturbé, dont leur valeurs propres $E_n^{(0)}$, $n = 1, 2, \dots$ et leur fonctions propres $\psi_n^{(0)}$ sont connues. Les fonctions $\psi_n^{(0)}$, $n = 1, 2, \dots$, forment une base orthonormée. L'opérateur indépendant du temps H' est la perturbation. Les corrections du premier ordre sur l'énergie et sur la fonction d'onde de $n^{\text{ème}}$ état sont données par :

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle = \langle n | H' | n \rangle$$

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | H' | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle$$

La correction de second ordre de l'énergie est :

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | H' | n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

VII.1.2. Correction sur un niveau d'énergie dégénéré :

Si une dégénérescence existe, une combinaison linéaire des fonctions d'onde dégénérées peut être considérée comme la fonction d'onde non perturbée. Par exemple, on considère le cas dans lequel $E_n^{(0)}$ est doublement dégénéré. Soient $\psi_n^{(0)}$ et $\psi_l^{(0)}$ les fonctions correspondant aux valeurs propres : $E_n^{(0)} = E_l^{(0)}$ et soit la combinaison linéaire :

$$\phi = C_n \psi_n^{(0)} + C_l \psi_l^{(0)}$$

Où C_n et C_l sont des constantes. La correction du premier ordre sur l'énergie $E_n^{(0)}$ sont les solutions de l'équation exprimée par le déterminant :

Méthodes d'approximations

$$\begin{vmatrix} H'_{nn} - E_n^{(1)} & H'_{nl} \\ H'_{nl} & H'_{ll} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

Les corrections sur l'énergie sont :

$$E_n = E_n^{(0)} + E_{n+}^{(1)} \text{ et } E_n = E_n^{(0)} + E_{n-}^{(1)}$$

VII.2. Méthode variationnelle :

La méthode variationnelle est généralement appliquée pour obtenir la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental des systèmes de la mécanique quantique. L'extension aux états excités est également possible.

L'idée essentielle de la méthode est d'évaluer la valeur moyenne de l'opérateur Hamiltonien H du système l'état représenté par une fonction d'onde d'essai ϕ . Le principe variationnel calcule l'énergie de l'état fondamental.

$$E_1 \leq \langle H \rangle_{|\phi\rangle} = \langle \phi | H | \phi \rangle$$

En pratique, la fonction d'essai est choisie en fonction d'un ou plusieurs paramètres et la valeur $\langle H \rangle_{|\phi\rangle}$ est évaluée. La valeur $\langle H \rangle_{|\phi\rangle}$ est alors minimisée par rapport à chacun de ces paramètres. La valeur obtenue est l'estimation la plus proche possible avec la fonction d'essai choisie. Si la fonction d'essai n'est pas normalisée, alors

$$\langle H \rangle_{|\phi\rangle} = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$$

VII.3. Méthode WKB :

La méthode WKB est basée sur le développement de la fonction d'onde en puissance de \hbar . La méthode WKB est basée sur le développement de la fonction d'onde en puissances de \hbar . Cette méthode est appropriée lorsque le potentiel $V(x)$ varie lentement. Quand $E > V(x)$, l'équation de Schrödinger pour un système unidimensionnel est donné par :

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi + k^2 \psi = 0 \quad k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)]$$

La solution est donnée par :

$$\psi = \frac{A}{\sqrt{k}} \exp\left(\pm i \int k dx\right)$$

Où A est une constante. La solution générale sera donc une combinaison linéaire de ces deux solutions Et pour $E < V(x)$, l'équation de base devient :

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi - \gamma^2 \psi = 0 \text{ où } \gamma^2 = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E]$$

Méthodes d'approximations

Alors, la solution est donc :

$$\psi = \frac{B}{\sqrt{\gamma}} \exp\left(\pm \int \gamma dx\right)$$

Où B est une constante.