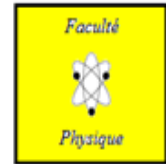




UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE D'ORAN  
MOHAMED BOUDIAF USTOM.B  
FACULTE DE PHYSIQUE  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE ENERGÉTIQUE



# POLYCOPIÉ DE COURS

## *MATIÈRE: MÉCANIQUE QUANTIQUE II*

*DESTINÉ AUX ÉTUDIANTS EN 3<sup>ÈME</sup> ANNÉE LICENCE*

*DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIÈRE, FILIÈRE : PHYSIQUE*

*SPECIALITÉ : PHYSIQUE APPLIQUÉE SCIENCES ET VIE (PASV) ET PHYSIQUE DES  
RAYONNEMENTS*

*RÉDIGÉ par :*

*Dr DJERABA Aïcha Maitre de Conférence B USTO M-B*

*Année Universitaire 2017/2018*

# Sommaire

Préface.....	6
Introduction Générale .....	7
<b>Chapitre I : Oscillateur harmonique unidimensionnel.....</b>	<b>8</b>
I-1 Introduction .....	10
I-2 Etude classique .....	10
I-3 Etude quantique.....	10
I-3-1 Calcul des valeurs propres.....	11
a- Définition des opérateurs d'annihilation $\hat{a}$ , création $\hat{a}^+$ et nombre de particules $\hat{N}$ .....	12
b- Vecteurs propres et valeurs propres de $\hat{N}$ .....	13
c- Détermination du spectre de $\hat{N}$ .....	13
I-3-2 Calcul des vecteurs propres .....	16
a- Représentation $ \varphi_n\rangle$ .....	16
b- Action des opérateurs $\hat{X}$ et $\hat{P}$ sur $ \varphi_n\rangle$ .....	17
I-3-3 Fonctions d'ondes associées aux états stationnaires .....	20
a- Calcul de $\varphi_0(x)$ et $\varphi_n(x)$ .....	20
<b>Chapitre II: Moment cinétique et spin.....</b>	<b>22</b>
II-1 Théorie générale du moment cinétique en mécanique quantique .....	24
II-1-1 introduction .....	24
II-1 -2 Le moment angulaire ou orbital $\hat{L}$ .....	24
II-1-3 Relations de commutations .....	25

II-2 Formalisme générale du moment cinétique $\hat{j}$ .....	25
II-2-1 Définition.....	25
II-2-2 Relations de commutations.....	25
II-2-3 Vecteurs propres, valeurs propres- règles de sélections.....	26
a- Définition des opérateurs d'échelle.....	26
b- Déterminations des vecteurs propres et valeurs propres de $\hat{j}^2$ et $\hat{j}_z$ .....	27
c- Règle de sélection sur $m$ .....	28
d- Règle de sélection sur $j$ .....	29
e- Action de $\hat{j}_+$ et $\hat{j}_-$ sur $j, m$ .....	29
II-2-4 Représentation matricielle de $\hat{j}$ .....	30
II-3 Application : Moment orbital et les harmoniques sphériques.....	32
II-3-1 Calcul des harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$ .....	34
a- Calcul de $\phi_m(\varphi)$ .....	34
b- Calcul de $F_l^m(\theta)$ .....	35
II-4 Le moment cinétique de spin $s = \frac{1}{2}$ .....	38
II-4-1 Introduction.....	38
II-4-2 Expérience de Stern et Gerlach (1921-1922).....	39
a-Explication de l'expérience.....	39
II-4-3 Théorie générale du spin.....	42
a- Relations de commutations.....	42
b- Spin $\frac{1}{2}$ et matrices de Pauli.....	43

II-5 Addition de deux moments cinétiques, Coefficient de Clebsch-Gordan.....	43
II-5-1 Principe .....	43
II-5-2 Détermination de la matrice de passage, calcul des coefficients de Clebsch-Gordan .....	45
a- Règle de sélection de $J$ et $M$ .....	46
II-5-3 Application : addition de deux spin $\frac{1}{2}$ .....	47
<b>Chapitre III : Etude de l'atome d'hydrogène</b> .....	51
III-1 Introduction.....	52
III-2 Potentiel central.....	52
III-2-1 Définition .....	52
III-2-2 Détermination de l'équation Schrödinger pour l'atome d'hydrogène .....	53
III-3 Méthode de résolution.....	54
III-3-1 Séparation du mouvement de centre de masse .....	54
III-3-2 Mouvement relatif de l'électron .....	55
III-3-3 Résolution de l'équation radiale.....	57
a- Dégénérescence de l'état .....	62
b- Densité de probabilité.....	62
<b>Chapitre IV: Théorie de perturbations stationnaires</b> .....	65
IV-1 Introduction .....	65
IV-2 Cas des niveaux d'énergie non dégénérés .....	66
a- Terme d'ordre zéro.....	67
b- Terme du premier ordre.....	67

c- Terme du deuxième ordre.....	67
IV-2-1 Correction du premier ordre.....	67
a- Calcul de l'énergie .....	67
b- Calcul du vecteur propre .....	68
IV-2-2 Correction du deuxième ordre .....	69
a- Calcul de l'énergie .....	69
IV-3 Cas des niveaux d'énergie dégénérés .....	70
IV-3-1 A l'ordre zéro .....	70
IV-3-2 Correction du premier ordre.....	71
IV-4 Application de la théorie de perturbations stationnaires.....	72
Exemple 1 : (oscillateur harmonique chargé dans un champ électrique) .....	72
Exemple 2 : (effet d'un champ électrique sur l'atome d'hydrogène : Effet Stark).....	75
<b>Bibliographie</b> .....	79

## ***Préface***

Ce polycopié est issu du cours de Mécanique Quantique II, que j'enseigne à l'université des Sciences et Technologie d'Oran M-Boudiaf depuis l'année 2012 à 2018, il est destiné aux étudiants de la troisième année Domaine: Licence Sciences de la Matière- Filière: Physique- Spécialité: Physique Appliquée Science et Vie (PASV) et Physique des Rayonnements.

La structure de ce cours a été pour l'essentiel imposée afin de respecter le programme national.

### **Les objectifs de ce cours:**

- Approfondir les concepts de base et se familiariser avec les outils mathématiques de la mécanique quantique.
- Compléter sa connaissance des concepts de base de la mécanique quantique I et les approfondir en les appliquant à des systèmes quantiques concrets.
- S'initier aux méthodes de calcul de la mécanique quantique par des applications détaillées dans chaque chapitre du polycopié.

### **Connaissances préalables recommandées :**

Notions acquises de Mécanique Quantique I étudiée en deuxième année Domaine : Licence Sciences de la Matière.

***Dr DJERABA Aicha***

*Maitre de Conférence B*

*Département de Physique Energétique Faculté de Physique*

*Université des Sciences et de la Technologie d'Oran USTOM-Boudiaf*

*e-mail : djeraba.a1@gmail.com*

## ***Introduction Générale***

Jusqu'à l'année 1900, les prédictions des théories de la physique (Mécanique, Electromagnétisme et Thermodynamique) ont toujours été en accord avec les résultats expérimentaux. Ces théories traduisaient par des modèles ce que l'on observait directement du monde macroscopique. A partir de cette date, les techniques expérimentales ont permis d'atteindre l'aspect microscopique de la matière et les phénomènes mis en jeu sortent du domaine de la perception directe. Les théories existantes étaient insuffisantes pour expliquer les résultats mis en évidence et sont qualifiées depuis de "classiques". Ainsi, s'affirme la nécessité d'une nouvelle théorie permettant de comprendre les effets microscopiques, rebelles aux théories classiques. Cette théorie, la MÉCANIQUE QUANTIQUE, est dans son formalisme actuel le fruit collectif d'une conjonction exceptionnelle de physiciens et de mathématiciens. Une vingtaine d'années fut nécessaire pour que l'on donne une forme précise à cette théorie basée sur la mécanique ondulatoire de Louis de Broglie et Schrödinger et sur le formalisme de Dirac unifiant la méthode matricielle d'Heisenberg et la mécanique ondulatoire. Tous les phénomènes nouveaux que l'on a pu découvrir au cours de ces cinquante dernières années n'ont jamais remis en cause la validité de la théorie quantique. Ses concepts ont permis non seulement l'interprétation des phénomènes atomiques (dont les distances caractéristiques sont de l'ordre de l'Angström et les énergies typiques de l'ordre de quelques électron-Volt) mais aussi, ils s'appliquent avec le même succès à l'étude de particules élémentaires constituantes des noyaux et des atomes (pour lesquelles les distances caractéristiques sont 10<sup>6</sup> fois plus petites et les énergies 10<sup>9</sup> fois plus élevées).

Aujourd'hui, on considère que la mécanique quantique est universelle, c'est à dire utilisable pour comprendre tous les phénomènes physiques. C'est une description du comportement de la matière et de la lumière dans tous leurs détails. Toute fois la mécanique quantique n'est que de principe car dans de très nombreux domaines la théorie classique suffit pour interpréter de façon satisfaisante les observations. Donc la mécanique classique apparaît comme une approximation de la mécanique quantique. En fait, le champ d'application de cette nouvelle théorie couvre un vaste domaine:

- dans le domaine macroscopique (échelle  $> \text{Å}$ ), équivalente à la physique classique.

- dans le domaine microscopique, où la physique classique n'est plus valable (échelle  $< \mu m$ ), elle permet de justifier les résultats expérimentaux.

Il ne faut d'ailleurs pas croire que la théorie quantique ne serve qu'à interpréter des phénomènes étranges, éloignés du quotidien. Ainsi, on assiste également à une invasion de notre monde quotidien par des dispositifs dont le principe de fonctionnement repose sur des phénomènes quantiques. Les sources laser qui sont utilisées pour la lecture des disques compacts, l'ophtalmologie ou les télécommunications optiques, sont basées sur l'amplification de lumière par des systèmes atomiques dont les populations sont inversées. La résonance magnétique des noyaux des atomes est couramment utilisée dans les hôpitaux pour prendre des images de plus en plus précises des organes du corps humain. Des millions de transistors sont inclus dans les puces qui permettent à nos ordinateurs d'effectuer des opérations à des vitesses prodigieuses.

Il est donc clair qu'un enseignement moderne de la physique quantique doit tenir compte de ces développements, pour donner à l'étudiant ou au chercheur qui désire s'instruire une image plus précise des progrès réalisés et pour accroître sa motivation de mieux comprendre des phénomènes physiques dont l'importance conceptuelle et pratique est de plus en plus évidents.



# ***Chapitre I :***

## ***Oscillateur harmonique***

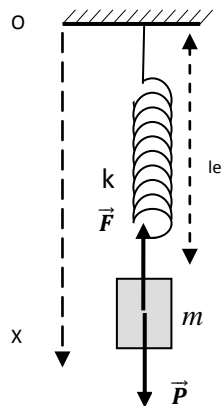
### ***unidimensionnel***

**I-1 Introduction**

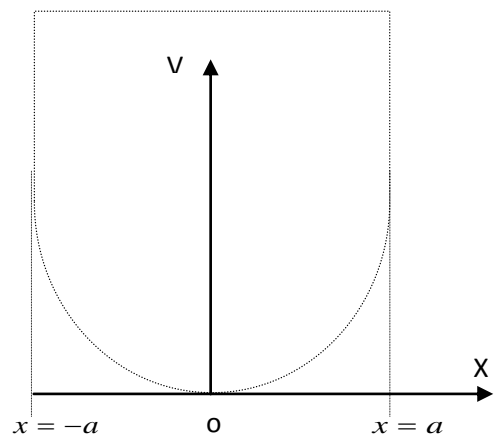
Le problème de l'oscillateur harmonique est très important en physique, d'abord par ce qu'on peut résoudre l'équation de Schrödinger correspondante et plusieurs problèmes physiques (exemples : vibrations des atomes d'une molécule, réseau cristallin,..... ) se ramenant à celui d'un oscillateur harmonique.

**I-2 Etude classique**

L'oscillateur harmonique classique a été étudié de manière détaillée en ondes et vibrations, en mécanique classique le problème d'un oscillateur harmonique est celui, par exemple, d'un point matériel M de masse m soumis à une force de rappel  $\vec{F}$ .



Système oscillatoire masse-ressort



Profil du potentiel oscillateur harmonique

- L'équation de mouvement:  $\ddot{x}(t) + \omega^2 x(t) = 0$  avec  $\omega^2 = \frac{k}{m}$

- La solution :  $x(t) = x_0 \sin(\omega t + \varphi)$

- L'énergie totale :  $E = E_c + E_p = T + V(x) = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k x^2 = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$

Avec  $p_x = mv = m\dot{x}(t)$

**I-3 Etude quantique**

En mécanique quantique, le problème correspondant est celui d'une particule de masse m à une dimension d'hamiltonien  $\hat{H}$ .

Règles de correspondance

L'énergie  $E \rightarrow$  l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$

La position  $x \rightarrow$  l'opérateur position  $\hat{X}$

La quantité de mouvement  $p_x \rightarrow$  l'opérateur quantité de mouvement  $\hat{P}_x$

On obtient l'hamiltonien  $\hat{H} = \frac{\hat{P}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{X}^2$  (I-1)

L'hamiltonien  $\hat{H}$  est indépendant du temps, le système est conservatif ( $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$ ).

Par conséquent, l'étude quantique de l'oscillateur harmonique se ramène à la résolution de l'équation aux valeurs propres :  $\hat{H}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$  (I-2)

En représentation  $\{|X\rangle\}$  (Base de Dirac) :  $\langle X|\hat{H}|\varphi_n\rangle = \langle X|\frac{\hat{P}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{X}^2|\varphi_n\rangle = \langle X|E_n|\varphi_n\rangle$

Sachant que  $\hat{P}_x = -i\hbar\nabla_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dX^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 X^2\right) \varphi_n(X) = E_n \varphi_n(X)$  (I-3)

I-3-1 Calcul des valeurs propres

Par commodité de calculs, considérons les opérateurs sans dimension  $\tilde{X}$ ,  $\tilde{P}_x$  et  $\tilde{H}$  :

$$\tilde{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} X, \tilde{P}_x = \frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}} P_x \text{ et } \tilde{H} = \frac{1}{\hbar\omega} H$$

On divise l'équation (I-1) par  $\hbar\omega$  :  $\frac{H}{\hbar\omega} = \frac{P_x^2}{2m\hbar\omega} + \frac{1}{2\hbar\omega} m\omega^2 X^2$

$$\Rightarrow \tilde{H} = \frac{1}{2}(\tilde{X}^2 + \tilde{P}_x^2) \quad \text{(I-4)}$$

Le problème est de chercher les solutions de l'équation :

$\tilde{H}|\varphi_n\rangle = \varepsilon_n|\varphi_n\rangle$  (I-5)

Avec  $\varepsilon_n = \frac{E_n}{\hbar\omega}$  sont les valeurs propres de  $\tilde{H}$  sans dimension.

- Calcul du commutateur  $[\tilde{X}, \tilde{P}_x]$  :

En général le commutateur de deux opérateurs  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  :  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$

$$[\tilde{X}, \tilde{P}_x] = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}} [X, P_x] = \frac{1}{\hbar} i\hbar = i \quad (\text{On a } [X, P_x] = i\hbar).$$

**a- Définition des opérateurs d'annihilation  $\hat{a}$ , création  $\hat{a}^+$  et nombre de particules  $N$**

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{X} + i\tilde{P}) , \quad \hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{X} - i\tilde{P}) \text{ d'où } \tilde{X} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{a}^+) \text{ et } \tilde{P} = \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{a}^+ - \hat{a})$$

$\hat{a}$  et  $\hat{a}^+$  sont non hermitiques mais adjoints l'un de l'autre.

- Calculons le commutateur  $[\hat{a}, \hat{a}^+]$  :

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^+] &= \frac{1}{2} [\tilde{X} + i\tilde{P}, \tilde{X} - i\tilde{P}] = \frac{1}{2} [\tilde{X} + i\tilde{P}, \tilde{X}] - [\tilde{X} + i\tilde{P}, -i\tilde{P}] \\ &= \frac{1}{2} ([[\tilde{X}, \tilde{X}] + [i\tilde{P}, \tilde{X}]] - ([\tilde{X}, -i\tilde{P}] + [i\tilde{P}, \tilde{X}])) \\ &= \frac{1}{2} (i[\tilde{P}, \tilde{X}] - i[\tilde{X}, \tilde{P}] + i[\tilde{P}, \tilde{X}]) \\ &= \frac{1}{2} (-i[\tilde{X}, \tilde{P}] - i[\tilde{X}, \tilde{P}] + i[\tilde{X}, \tilde{P}]) = 1 \Rightarrow [\hat{a}, \hat{a}^+] = 1 \end{aligned}$$

Avec  $[\tilde{X}, \tilde{X}] = 0$ ,  $[\tilde{P}, \tilde{X}] = -[\tilde{X}, \tilde{P}]$  et  $[\tilde{X}, \tilde{P}] = i$

On calcule  $\hat{a}\hat{a}^+$  et  $\hat{a}^+\hat{a}$ :

$$\begin{aligned} \hat{a}\hat{a}^+ &= \frac{1}{2}(\tilde{X} + i\tilde{P})(\tilde{X} - i\tilde{P}) \\ &= \frac{1}{2}(\tilde{X}^2 + i\tilde{P}\tilde{X} - i\tilde{X}\tilde{P} + \tilde{P}^2) \\ &= \frac{1}{2}(\tilde{X}^2 + \tilde{P}^2) - \frac{1}{2}(i\tilde{X}\tilde{P} + i\tilde{P}\tilde{X}) \\ &= \frac{1}{2}(\tilde{X}^2 + \tilde{P}^2) + \frac{i}{2}[\tilde{P}, \tilde{X}] \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2}(\tilde{X}^2 + \tilde{P}^2) - \frac{i}{2}[\tilde{X}, \tilde{P}]$$

$$\hat{a}\hat{a}^+ = \frac{1}{2}(\tilde{X}^2 + \tilde{P}^2) + \frac{1}{2}$$

De même pour  $\hat{a}^+\hat{a}$  :

$$\hat{a}^+\hat{a} = \frac{1}{2}(\tilde{X}^2 + \tilde{P}^2) - \frac{1}{2}$$

On peut écrire (I-4)  $\tilde{H} = \frac{1}{2}(\tilde{X}^2 + \tilde{P}_x^2) = \hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2} = \hat{a}\hat{a}^+ - \frac{1}{2}$

Posons  $N = \hat{a}^+\hat{a}$  opérateur nombre de particules donc  $\tilde{H} = N + \frac{1}{2}$

Les vecteurs propres de  $\tilde{H}$  sont vecteurs propres de  $N$  et vice versa

On a  $[N, \hat{a}] = -\hat{a}$  et  $[N, \hat{a}^+] = \hat{a}^+$

**b- Vecteurs propres et valeurs propres de  $N$**

Soit  $|\varphi_n\rangle$  valeurs propres de  $N$  avec la valeur propre  $n$ , on a alors :  $N|\varphi_n\rangle = n|\varphi_n\rangle$

$$\tilde{H}|\varphi_n\rangle = (N + \frac{1}{2})|\varphi_n\rangle = N|\varphi_n\rangle + \frac{1}{2}|\varphi_n\rangle = n|\varphi_n\rangle + \frac{1}{2}|\varphi_n\rangle = (n + \frac{1}{2})|\varphi_n\rangle = \varepsilon_n|\varphi_n\rangle$$

D'où  $\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})$  de plus  $E_n = \hbar\omega\varepsilon_n$

$$\Rightarrow E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \text{ avec } n \in \mathbb{N} \text{ (} n=0,1,2,3\dots \text{)} \quad \text{(I-6)}$$

**c- Détermination du spectre de  $N$**

**Théorèmes**

- 1- Le spectre de  $N$  est  $n \in \mathbb{N}$ .
- 2- Si  $|\varphi_n\rangle$  est un vecteur propre de  $N$  associé à la valeur propre  $n$ , alors  $\hat{a}^+|\varphi_n\rangle$  est un vecteur propre de  $N$  avec la valeur propre  $n + 1$ .

3- Si  $|\varphi_n\rangle$  est un vecteur propre de  $N$  associé à la valeur propre  $n$ , alors  $\hat{a}|\varphi_n\rangle$  est un vecteur propre de  $N$  avec la valeur propre  $n - 1$ , si  $n = 0$   $\hat{a}|\varphi_0\rangle = 0$

**Démonstration**

1- Calculons la norme de  $\hat{a}|\varphi_n\rangle$ ,  $\|\hat{a}|\varphi_n\rangle\|^2 \geq 0 \Rightarrow \langle \varphi_n | \hat{a}^+ \hat{a} | \varphi_n \rangle \geq 0$

$$\Rightarrow \langle \varphi_n | N | \varphi_n \rangle \geq 0 \Rightarrow n \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle \geq 0 \Rightarrow n \geq 0$$

(On a  $\langle \varphi_n | \varphi_n \rangle = 1$  états propres normalisés de  $\hat{H}$ )

En particulier  $\|\hat{a}|\varphi_0\rangle\|^2 = 0 \Rightarrow \hat{a}|\varphi_0\rangle = 0$

$$2- N\hat{a}^+|\varphi_n\rangle = \hat{a}^+\hat{a}\hat{a}^+|\varphi_n\rangle = \hat{a}^+(N + 1)|\varphi_n\rangle = n\hat{a}^+|\varphi_n\rangle + \hat{a}^+|\varphi_n\rangle = (n + 1)\hat{a}^+|\varphi_n\rangle$$

D'où

$$N\hat{a}^+|\varphi_n\rangle = (n + 1)\hat{a}^+|\varphi_n\rangle \quad (\text{I-7})$$

$$3- N\hat{a}|\varphi_n\rangle = \hat{a}^+\hat{a}\hat{a}|\varphi_n\rangle = (\hat{a}\hat{a}^+ - 1)\hat{a}|\varphi_n\rangle = \hat{a}N|\varphi_n\rangle - \hat{a}|\varphi_n\rangle = (n - 1)\hat{a}|\varphi_n\rangle$$

D'où

$$N\hat{a}|\varphi_n\rangle = (n - 1)\hat{a}|\varphi_n\rangle \quad (\text{I-8})$$

**Remarque :**

$$\hat{a}^+|\varphi_n\rangle \neq 0$$

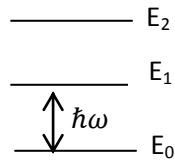
Calculons  $\|\hat{a}^+|\varphi_n\rangle\|^2$

$$\begin{aligned} \|\hat{a}^+|\varphi_n\rangle\|^2 &= \langle \varphi_n | \hat{a}\hat{a}^+ | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_n | (\hat{a}^+\hat{a} + 1) | \varphi_n \rangle \\ &= \langle \varphi_n | (N + 1) | \varphi_n \rangle = (n + 1)\langle \varphi_n | \varphi_n \rangle > 0 \end{aligned}$$

**Conclusion**

$|\varphi_n\rangle$  est vecteur propre de  $N$  avec la valeur propre  $n$ , il en résulte que  $|\varphi_n\rangle$  est vecteur propre de  $H$  avec la valeur propre  $\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$  avec  $n \in \mathbb{N}$  donc :

- L'énergie de l'oscillateur harmonique est quantifiée, le niveau le plus bas est différent de zéro  $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ . S'il était nul, il serait en contradiction avec le principe d'incertitude de Heisenberg.
- Les niveaux d'énergie sont équidistants de  $\hbar\omega$



- On a  $[N, \hat{a}]|\varphi_n\rangle = -\hat{a}|\varphi_n\rangle \Leftrightarrow (N\hat{a} - \hat{a}N)|\varphi_n\rangle = -\hat{a}|\varphi_n\rangle$   
 $N(\hat{a}|\varphi_n\rangle) = (n - 1)\hat{a}|\varphi_n\rangle$   
 et

$$\begin{aligned} H(\hat{a}|\varphi_n\rangle) &= \left( (n - 1) + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega(\hat{a}|\varphi_n\rangle) \\ &= \left( \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega - \hbar\omega \right) (\hat{a}|\varphi_n\rangle) \\ &= (E_n - \hbar\omega)(\hat{a}|\varphi_n\rangle) \end{aligned}$$

L'application de l'opérateur  $\hat{a}$  fait baisser l'énergie d'un quantum  $\hbar\omega$ , pour cette raison  $\hat{a}$  est appelé opérateur d'annihilation.

- On a  $[N, \hat{a}^+] = \hat{a}^+ \Leftrightarrow (N\hat{a}^+ - \hat{a}^+N)|\varphi_n\rangle = \hat{a}^+|\varphi_n\rangle$   
 $N(\hat{a}^+|\varphi_n\rangle) = (n + 1)\hat{a}^+|\varphi_n\rangle$   
 et

$$\begin{aligned} H(\hat{a}^+|\varphi_n\rangle) &= \left( (n + 1) + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega(\hat{a}^+|\varphi_n\rangle) \\ &= \left( \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega + \hbar\omega \right) (\hat{a}^+|\varphi_n\rangle) \\ &= (E_n + \hbar\omega)(\hat{a}^+|\varphi_n\rangle) \end{aligned}$$

L'application de l'opérateur  $\hat{a}^+$  fait augmenter l'énergie d'un quantum  $\hbar\omega$ , pour cette raison  $\hat{a}^+$  est appelé opérateur de création.

I-3-2 Calcul des vecteurs propres

a- Représentation  $\{|\varphi_n\rangle\}$

- ✓  $H$  et  $N$  sont des observables avec des valeurs propres non dégénérées par conséquent  $\{H\}$  (ou  $\{N\}$ ) constitue un *ECOC* dans l'espace des états.
- ✓ On peut exprimer tous les vecteurs de base  $\{|\varphi_n\rangle\}$  en fonction de  $|\varphi_0\rangle$

**Démonstration**

Sachant que  $N\hat{a}^+|\varphi_n\rangle = (n+1)\hat{a}^+|\varphi_n\rangle$  on peut écrire  $\hat{a}^+|\varphi_n\rangle = c|\varphi_{n+1}\rangle$  (les valeurs propres sont non dégénérées) d'où

$$\begin{cases} \|\hat{a}^+|\varphi_n\rangle\|^2 = \langle\varphi_n|\hat{a}\hat{a}^+|\varphi_n\rangle = c^2\langle\varphi_{n+1}|\varphi_{n+1}\rangle \\ \langle\varphi_n|(N+1)|\varphi_n\rangle = (n+1)\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle \Rightarrow c^2 = n+1 \Rightarrow c = \sqrt{n+1} \end{cases}$$

d'où :

$$\hat{a}^+|\varphi_n\rangle = \sqrt{n+1}|\varphi_{n+1}\rangle \quad \text{(I-9)}$$

Même démonstration pour l'opérateur  $\hat{a}$  :

$$\hat{a}|\varphi_n\rangle = \sqrt{n}|\varphi_{n-1}\rangle \quad \text{(I-10)}$$

On tire  $|\varphi_{n+1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n+1}}\hat{a}^+|\varphi_n\rangle$

Pour  $n = 0 \Rightarrow |\varphi_1\rangle = \hat{a}^+|\varphi_0\rangle$

Pour  $n = 1 \Rightarrow |\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{a}^+|\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{a}^+\hat{a}^+|\varphi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}^+)^2|\varphi_0\rangle$

Pour  $n = 2 \Rightarrow |\varphi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{a}^+|\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3 \times 2}}(\hat{a}^+)^3|\varphi_0\rangle$

On généralise pour

$$|\varphi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^+)^n|\varphi_0\rangle \quad \text{(I-11)}$$

D'où

$$|\varphi_{n+1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{(n+1)!}}(\hat{a}^+)^{n+1}|\varphi_0\rangle \quad \text{(I-12)}$$



**b- Action des opérateurs  $X$  et  $P$  sur  $|\varphi_n\rangle$**

Les opérateurs  $X$  et  $P$  s'expriment en fonction de  $\hat{a}$  et  $\hat{a}^+$  :

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^+) \quad \text{et} \quad P = i \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (\hat{a}^+ - \hat{a})$$

$$X|\varphi_n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}^+|\varphi_n\rangle + \hat{a}|\varphi_n\rangle) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n+1}|\varphi_{n+1}\rangle + \sqrt{n}|\varphi_{n-1}\rangle)$$

$$P|\varphi_n\rangle = i \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (\hat{a}^+|\varphi_n\rangle - \hat{a}|\varphi_n\rangle) = i \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (\sqrt{n+1}|\varphi_{n+1}\rangle - \sqrt{n}|\varphi_{n-1}\rangle)$$

**Application**

- 1- Trouver les éléments de matrice des opérateurs  $\hat{H}$ ,  $\hat{a}$ ,  $\hat{a}^+$ ,  $X$  et  $P$  en représentation  $\{|\varphi_n\rangle\}$ .
- 2- Calculer les valeurs moyennes suivantes :  $\langle X \rangle, \langle P \rangle, \langle X^2 \rangle, \langle P^2 \rangle$
- 3- Calculer les écarts quadratiques moyens :  $\Delta X$  et  $\Delta P$ , conclure.

**Solution**

- 1- On a  $H|\varphi_n\rangle = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) |\varphi_n\rangle \Rightarrow \langle \varphi_n | H | \varphi_m \rangle = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \delta_{mn}$  avec  $m, n = 0, 1, 2, \dots$

La forme matricielle de  $H$  :  $H = \hbar\omega \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{3}{2} & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & 0 & \frac{5}{2} & 0 & \vdots \\ \vdots & \vdots & 0 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & n + \frac{1}{2} \end{pmatrix}$

$$\hat{a}|\varphi_n\rangle = \sqrt{n}|\varphi_{n-1}\rangle \Rightarrow \langle\varphi_m|\hat{a}|\varphi_n\rangle = \sqrt{n}\langle\varphi_m|\varphi_{n-1}\rangle = \sqrt{n}\delta_{m,n-1}$$

$$\text{et } \hat{a}^+|\varphi_n\rangle = \sqrt{n+1}|\varphi_{n+1}\rangle \Rightarrow \langle\varphi_m|\hat{a}^+|\varphi_n\rangle = \sqrt{n+1}\langle\varphi_m|\varphi_{n+1}\rangle = \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}$$

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & \dots & 0 \\ \vdots & 0 & 0 & \sqrt{3} & \vdots \\ \vdots & \vdots & 0 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \sqrt{n} \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et } \hat{a}^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \vdots \\ \vdots & 0 & \sqrt{3} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \sqrt{n} & 0 \end{pmatrix}$$

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^+) \Rightarrow \langle\varphi_m|X|\varphi_n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\langle\varphi_m|\hat{a} + \hat{a}^+|\varphi_n\rangle$$

$$\text{et } P = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(\hat{a}^+ - \hat{a}) \Rightarrow \langle\varphi_m|P|\varphi_n\rangle = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}\langle\varphi_m|\hat{a}^+ - \hat{a}|\varphi_n\rangle$$

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & \dots & 0 \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & \dots & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \vdots \\ \vdots & 0 & \sqrt{3} & \ddots & 0 \\ \vdots & \vdots & 0 & \ddots & \sqrt{n} \\ 0 & \dots & 0 & \sqrt{n} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{et } P = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & \dots & 0 \\ -\sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & \dots & 0 \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \vdots \\ \vdots & 0 & -\sqrt{3} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \sqrt{n} \\ 0 & \dots & 0 & -\sqrt{n} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} 2- \langle X \rangle &= \langle\varphi_n|X|\varphi_n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\langle\varphi_n|\hat{a} + \hat{a}^+|\varphi_n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\langle\varphi_n|\hat{a}|\varphi_n\rangle + \langle\varphi_n|\hat{a}^+|\varphi_n\rangle) = \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\sqrt{n}\langle\varphi_n|\varphi_{n-1}\rangle + \sqrt{n+1}\langle\varphi_n|\varphi_{n+1}\rangle) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\sqrt{n}\delta_{n,n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{n,n+1}) = 0 \\ &\Rightarrow \langle X \rangle = 0 \end{aligned}$$

$$\langle P \rangle = \langle\varphi_n|P|\varphi_n\rangle = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}\langle\varphi_n|\hat{a}^+ - \hat{a}|\varphi_n\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= i \sqrt{\frac{\hbar m \omega}{2}} (\langle \varphi_n | \hat{a}^+ | \varphi_n \rangle - \langle \varphi_n | \hat{a} | \varphi_n \rangle) \\
&= i \sqrt{\frac{\hbar m \omega}{2}} (\sqrt{n+1} \langle \varphi_n | \varphi_{n+1} \rangle + \sqrt{n} \langle \varphi_n | \varphi_{n-1} \rangle) \\
&= i \sqrt{\frac{\hbar m \omega}{2}} (\sqrt{n+1} \delta_{n,n+1} + \sqrt{n} \delta_{n,n-1}) \\
&= 0
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle P \rangle = 0$$

$$\langle X^2 \rangle = \langle \varphi_n | X^2 | \varphi_n \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle \varphi_n | (\hat{a} + \hat{a}^+)^2 | \varphi_n \rangle \\
&= \frac{\hbar}{2m\omega} (\langle \varphi_n | \hat{a}^2 | \varphi_n \rangle + \langle \varphi_n | \hat{a}^{+2} | \varphi_n \rangle + \langle \varphi_n | \hat{a}^+ \hat{a} | \varphi_n \rangle + \langle \varphi_n | \hat{a} \hat{a}^+ | \varphi_n \rangle)
\end{aligned}$$

- $\langle \varphi_n | \hat{a}^2 | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_n | \hat{a} \hat{a} | \varphi_n \rangle = \sqrt{n} \sqrt{n-1} \langle \varphi_n | \varphi_{n-2} \rangle = \sqrt{n} \sqrt{n-1} \delta_{n,n-2} = 0$
- $\langle \varphi_n | \hat{a}^{+2} | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_n | \hat{a}^+ \hat{a}^+ | \varphi_n \rangle$ 

$$\begin{aligned}
&= \sqrt{n+1} \sqrt{n+2} \langle \varphi_n | \varphi_{n+2} \rangle \\
&= \sqrt{n+1} \sqrt{n+2} \delta_{n,n+2} \\
&= 0
\end{aligned}$$
- $\langle \varphi_n | \hat{a}^+ \hat{a} | \varphi_n \rangle + \langle \varphi_n | \hat{a} \hat{a}^+ | \varphi_n \rangle = \sqrt{n} \sqrt{n} \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle + \sqrt{n+1} \sqrt{n+1} \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle = 2n + 1$

$$\Rightarrow \langle X^2 \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\langle P^2 \rangle = \langle \varphi_n | P^2 | \varphi_n \rangle = -\frac{\hbar m \omega}{2} \langle \varphi_n | (\hat{a}^+ - \hat{a})^2 | \varphi_n \rangle$$

$$= -\frac{\hbar m \omega}{2} (\langle \varphi_n | \hat{a}^{+2} | \varphi_n \rangle + \langle \varphi_n | \hat{a}^2 | \varphi_n \rangle - \langle \varphi_n | \hat{a}^+ \hat{a} | \varphi_n \rangle - \langle \varphi_n | \hat{a} \hat{a}^+ | \varphi_n \rangle)$$

$$\langle P^2 \rangle = -\frac{\hbar m \omega}{2} (-2n - 1) = \hbar m \omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\mathbf{3-} \Delta X = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2} = \sqrt{\left( n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{m\omega}} \quad , \quad \Delta P = \sqrt{\langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2} = \sqrt{\left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar m \omega}$$

$\Delta X \times \Delta P = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \geq \frac{\hbar}{2}$  on retrouve le principe d'incertitude de Heisenberg

### I-3-3 Fonctions d'ondes associées aux états stationnaires

#### a- Calcul de $\varphi_0(x)$ et $\varphi_n(x)$

On a  $\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{X} + i\tilde{P}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} X + i \frac{P}{\sqrt{m\hbar\omega}} \right)$

$\hat{a}|\varphi_0\rangle = 0$  en représentation  $\{|X\rangle\}$ ,  $\langle X|\hat{a}|\varphi_0\rangle = 0 \Rightarrow \left\langle X \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} X + i \frac{P}{\sqrt{m\hbar\omega}} \right) \right| \varphi_0 \right\rangle = 0$

avec  $p = -i\hbar \frac{d}{dx}$

$\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \varphi_0(x) + \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \varphi_0(x) \right) = 0 \Rightarrow \frac{m\omega}{\hbar} x \varphi_0(x) + \frac{d}{dx} \varphi_0(x) = 0$

$\frac{d\varphi_0(x)}{\varphi_0(x)} = -\frac{m\omega}{\hbar} x dx \Rightarrow \varphi_0(x) = A e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2}$

On normalise  $\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi_0(x)|^2 dx = 1 \rightarrow A^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\omega}{\hbar} x^2} dx = 1$

Sachant que  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \Rightarrow A^2 \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}} = 1 \Rightarrow A = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}$

$\varphi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2} \quad \text{(I-13)}$

$|\varphi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^+)^n |\varphi_0\rangle$  avec  $\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{X} - i\tilde{P}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} X - i \frac{P}{\sqrt{m\hbar\omega}} \right)$

$\langle X|\varphi_n\rangle = \varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n! 2^n}} \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{n/2} \left\{ \frac{m\omega}{\hbar} x - \frac{d}{dx} \right\}^n \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2}$   
 $= \frac{1}{\sqrt{n! 2^n}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{n/2} \left\{ \frac{m\omega}{\hbar} x - \frac{d}{dx} \right\}^n e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2}$

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!2^n}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{n/2} \left\{\frac{m\omega}{\hbar}x - \frac{d}{dx}\right\}^n e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2} \quad (\text{I-14})$$

D'où  $\varphi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2} \left(\frac{m\omega}{\hbar}x - \frac{d}{dx}\right) e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2} \left(2\frac{m\omega}{\hbar}x\right) e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}$$

$$\varphi_1(x) = \left\{\left(\frac{4}{\pi}\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)\right)^3\right\}^{1/4} x e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2} \quad (\text{I-15})$$

Et  $\varphi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{2!2^2}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right) \left\{\frac{m\omega}{\hbar}x - \frac{d}{dx}\right\}^2 e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}$

En développant  $\left\{\frac{m\omega}{\hbar}x - \frac{d}{dx}\right\}^2 = \left\{\left(\frac{m\omega}{\hbar}x\right)^2 + \frac{d^2}{dx^2} - 2\left(\frac{m\omega}{\hbar}x\right)\frac{d}{dx}\right\} e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}$

On obtient

$$\varphi_2(x) = \left(\frac{m\omega}{4\pi\hbar}\right)^{1/4} \left(2\frac{m\omega}{\hbar}x^2 - 1\right) e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2} \quad (\text{I-16})$$

$\varphi_n(x)$  se met sous la forme suivante :

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!2^n}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right) e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2} \quad (\text{I-17})$$

où  $H_n$  sont les polynômes d'Hermite donnés par  $H_n(z) = (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n}{dz^n} e^{-z^2}$  (I-18)

avec  $z = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$

$H_0(z) = 1, H_1(z) = 2z, H_2(z) = 4z^2 - 1$

Ci-dessous, les fonctions d'ondes associées aux trois premiers niveaux de l'oscillateur harmonique en mécanique quantique ( $n = 0,1,2$ ).

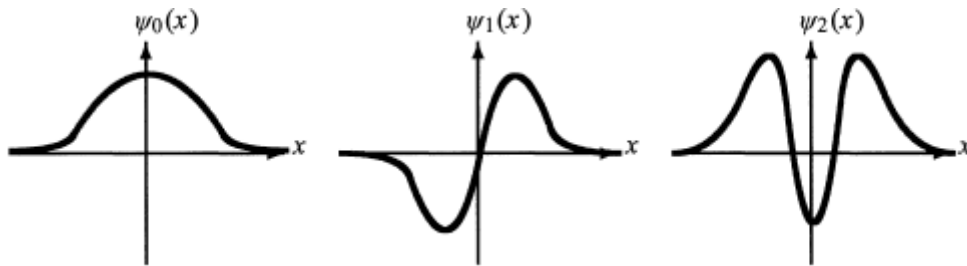
Le nombre de zéros dans  $\varphi_n(x)$  est égal à  $n$ , en effet:

$\varphi_0(x)$  ne s'annule jamais

$\varphi_1(x)$  s'annule 1 fois

$\varphi_2(x)$  s'annule 2 fois

$\varphi_p(x)$  s'annule  $p$  fois.



# ***Chapitre II :***

## ***Moment cinétique et spin***

## II-1 Théorie générale du moment cinétique en mécanique quantique

### II-1-1 introduction

Le moment orbital permet d'étudier la dynamique des systèmes en mouvement soumis à un potentiel central ou à symétrie sphérique  $V(\vec{r}) = V(r)$ . Comme en mécanique classique le moment orbital est conservé pour ces systèmes en mécanique quantique.

Le moment orbital joue un rôle important pour l'étude de la rotation moléculaire, le mouvement des électrons dans les atomes et ainsi que le mouvement des nucléons dans les noyaux.

La théorie du moment orbital est pré-requise pour étudier les systèmes moléculaires, atomiques et nucléaires.

### II-1 -2 Le moment angulaire ou orbital $\hat{L}$

En mécanique classique le moment orbital est noté  $\vec{l}$  :

$$\vec{l} = \vec{r} \wedge \vec{p} = (yp_z - zp_y)\vec{i} + (zp_x - xp_z)\vec{j} + (xp_y - yp_x)\vec{k} \quad (\text{II-1})$$

En mécanique quantique, on détermine l'opérateur moment orbital  $\hat{L}$  par la correspondance

$$l_x \rightarrow L_x, l_y \rightarrow L_y, l_z \rightarrow L_z, \vec{r} \rightarrow \hat{R} \text{ et } \vec{p} \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla} \text{ avec } \vec{\nabla} = \begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \hat{L} = \hat{R} \wedge \hat{P} = -i\hbar\hat{R} \wedge \vec{\nabla}$$

Les composantes de  $\hat{L}$  :

$$\begin{cases} L_x = YP_z - ZP_y = -i\hbar \left( Y \frac{\partial}{\partial z} - Z \frac{\partial}{\partial y} \right) & (\text{II-2}) \\ L_y = ZP_x - XP_z = -i\hbar \left( Z \frac{\partial}{\partial x} - X \frac{\partial}{\partial z} \right) & (\text{II-3}) \\ L_z = XP_y - YP_x = -i\hbar \left( X \frac{\partial}{\partial y} - Y \frac{\partial}{\partial x} \right) & (\text{II-4}) \end{cases}$$



**II-1-3 Relations de commutations**

Sachant que  $[R_i, R_j] = 0, [P_i, P_j] = 0$  et  $[R_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij}$

Avec  $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$  où  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kroneker et  $i, j = x, y, z$

En remplaçant  $L_x, L_y$  et  $L_z$  par leurs expressions et en utilisant les résultats de commutations des opérateurs  $\hat{R}$  et  $\hat{P}$  on trouve :

$$[L_x, L_y] = -i\hbar Y P_x + i\hbar X P_y = i\hbar(X P_y - Y P_x) = i\hbar L_z$$

Les calculs sont identiques pour  $[L_y, L_z]$  et  $[L_z, L_x]$

Donc  $[L_x, L_y] = i\hbar L_z, [L_y, L_z] = i\hbar L_x, [L_z, L_x] = i\hbar L_y$  (II-5)

**Remarque :**

Les opérateurs  $L_x, L_y$  et  $L_z$  ne commutent car  $[L_x, L_y] \neq 0, [L_y, L_z] \neq 0, [L_z, L_x] \neq 0$

Donc il est impossible de mesurer simultanément les composantes de l'opérateur  $\hat{L}$ .

**II-2 Formalisme générale du moment cinétique  $\hat{J}$**

**II-2-1 Définition**

On appelle moment cinétique quantique l'opérateur vectoriel  $\hat{J}$  l'ensemble des trois composantes  $J_x, J_y$  et  $J_z$  qui vérifient entre elles les relations de commutations analogues au moment orbital  $\hat{L}$  défini à partir du moment orbital classique (notons que c'est une définition abstraite).

**II-2-2 Relations de commutations**

On a

$[J_x, J_y] = i\hbar J_z, [J_y, J_z] = i\hbar J_x, [J_z, J_x] = i\hbar J_y \quad \text{(II-6)}$
---

Par suite, il est impossible de mesurer simultanément les différentes composantes du moment cinétique quantique donc elles ne possèdent pas des états propres communs.

Il est cependant possible d'introduire l'opérateur  $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$  carré du moment cinétique qui commute avec toutes les composantes de  $\hat{j}$  :

$$[J^2, J_i] = 0 \quad (\text{II-7}) \quad \text{avec } i = x, y, z$$

Calculons  $[J^2, J_x]$

$$[J^2, J_x] = [J_x^2 + J_y^2 + J_z^2, J_x] = [J_x^2, J_x] + [J_y^2, J_x] + [J_z^2, J_x]$$

$$\text{On a } [J_x^2, J_x] = 0 \Rightarrow [J^2, J_x] = [J_y^2, J_x] + [J_z^2, J_x] = J_y[J_y, J_x] + [J_y, J_x]J_y + J_z[J_z, J_x] + [J_z, J_x]J_z = J_y(-i\hbar J_z) + (-i\hbar J_z)J_y + J_z(i\hbar J_y) + (i\hbar J_y)J_z = 0$$

**Remarques**

- $J^2$  est un scalaire, c'est un opérateur hermitique donc une observable.
- En mécanique quantique, on s'intéresse à mesurer simultanément  $J^2$  et  $J_z$  (qui est la projection du vecteur moment cinétique sur l'axe  $oz$ ).
- En mécanique quantique, le moment cinétique est lié aux rotations dans l'espace ordinaire, il se « conserve » autrement dit il commute (pour certaines de ces composantes) avec l'hamiltonien du système qui est lié à l'existence de certaines symétries de l'hamiltonien. Dans ce cas les états propres de l'hamiltonien sont communs avec ceux des opérateurs  $J^2$  et  $J_z$ .

**II-2-3 Vecteurs propres, valeurs propres- règles de sélections**

**a- Définition des opérateurs d'échelle**

Pour les deux composantes  $J_x$  et  $J_y$ , il est utile de définir les opérateurs d'échelle  $J_+$  et  $J_-$  adjoints l'un de l'autre :

$$J_+ = J_x + iJ_y \quad (\text{II-8}) \quad \text{et} \quad J_- = J_x - iJ_y \quad (\text{II-9}) \quad \Rightarrow J_x = \frac{(J_+ + J_-)}{2} \quad \text{et} \quad J_y = \frac{(J_+ - J_-)}{2i}$$

- Utilité de  $J_+$  et  $J_-$  ce sont des opérateurs intermédiaires de calcul, très utiles dans la théorie du moment cinétique.

$$D'où : J_+J_- = (J_x + iJ_y)(J_x - iJ_y) = J_x^2 + J_y^2 - i[J_x, J_y] = J^2 - J_z^2 + \hbar J_z$$

$$J_-J_+ = (J_x - iJ_y)(J_x + iJ_y) = J_x^2 + J_y^2 + i[J_x, J_y] = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z$$

Par somme, on en déduit :

$$J^2 = \frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+) + J_z^2 = \frac{(J_+J_- + J_-J_+)}{2} + J_z^2 \quad (\text{II-10})$$

Compte tenu des relations précédentes de  $\hat{J}$ ,  $J_x, J_y, J_z$  et  $J^2$ , les relations de commutations suivantes sont vérifiées :

$$[J_+, J_-] = 2\hbar J_z \quad (\text{II-11}), [J^2, J_\pm] = 0 \quad (\text{II-12}), [J_z, J_\pm] = \pm\hbar J_\pm \quad (\text{II-13})$$

Ces différentes relations permettent de déterminer les états propres communs aux opérateurs  $J^2$  et  $J_z$ .

**b- Déterminations des vecteurs propres et valeurs propres de  $J^2$  et  $J_z$**

On sait que  $J^2$  commute avec  $J_x, J_y, J_z$  et chaque composante de  $\hat{J}$  peut être mesurée avec  $J^2$  mais  $J_x, J_y$  et  $J_z$  ne commutent pas entre eux. On cherche les vecteurs propres communs à  $J^2$  et  $J_z$  pour former une base afin de représenter les opérateurs du moment cinétique. Pour cela on travaille dans un sous espace  $\xi(j)$  dans le quel  $J^2$  et  $J_z$  forment un ECOG.

- Les valeurs propres de  $J^2$  sont réelles positives et sont notées  $\hbar^2 j(j + 1)$  avec  $j \in \mathbb{R}^+$
- Les valeurs propres de  $J_z$  sont notées  $m\hbar$  avec  $m \in \mathbb{R}$
- Les vecteurs propres communs à  $J^2$  et  $J_z$  sont notés  $|j, m\rangle$

D'où

$$J^2|j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1)|j, m\rangle \text{ et } J_z|j, m\rangle = m\hbar|j, m\rangle \quad (\text{II-14})$$

Notons que  $j$  et  $m$  sont des nombres quantiques dont les valeurs sont restreintes à des valeurs précises.

**c- Règle de sélection sur  $m$**

Nous allons démontrer quelles sont les valeurs possibles de  $m$  ( $m \in \mathbb{R}$ ).

On a :

$$J_+J_- = (J_x + iJ_y)(J_x - iJ_y) = J_x^2 + J_y^2 - i[J_x, J_y] = J^2 - J_z^2 + \hbar J_z$$

$$J_-J_+ = (J_x - iJ_y)(J_x + iJ_y) = J_x^2 + J_y^2 + i[J_x, J_y] = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z$$

Sachant que la norme de  $J_+$  est positive ou nulle c'est-à-dire  $\|J_+|j, m\rangle\|^2 \geq 0$

$$\Rightarrow \langle j, m | J_-J_+ | j, m \rangle = \langle j, m | J^2 - J_z^2 + \hbar J_z | j, m \rangle$$

$$= \langle j, m | J^2 | j, m \rangle - \langle j, m | J_z^2 | j, m \rangle + \hbar \langle j, m | J_z | j, m \rangle \geq 0$$

$$\Rightarrow \hbar^2 j(j+1) \langle j, m | j, m \rangle - m^2 \hbar^2 \langle j, m | j, m \rangle + \hbar^2 m \langle j, m | j, m \rangle \geq 0$$

On a  $\langle j, m | j, m \rangle = 1$

$$\Rightarrow \hbar^2 j(j+1) - m^2 \hbar^2 + m \hbar^2 \geq 0 \Rightarrow j(j+1) - m^2 + m \geq 0 \Rightarrow j^2 + j - m^2 + m \geq 0$$

$$\Rightarrow (j-m)(j+m) + j + m \geq 0 \Rightarrow \begin{cases} (j-m)(j+m+1) \geq 0 \\ \text{ou} \\ (j+m)(j-m+1) \geq 0 \end{cases}$$

Ces deux conditions sont vérifiées simultanément si  $-j \leq m \leq +j$

$$\Rightarrow m = \{-j, -(j-1), -(j-2), \dots, \dots, 0, \dots, \dots, +j-1, +j\}$$

**d- Règle de sélection sur  $j$**

Sachant que  $|j, m\rangle$  sont les vecteurs propres de  $J^2$  et  $J_z$ .

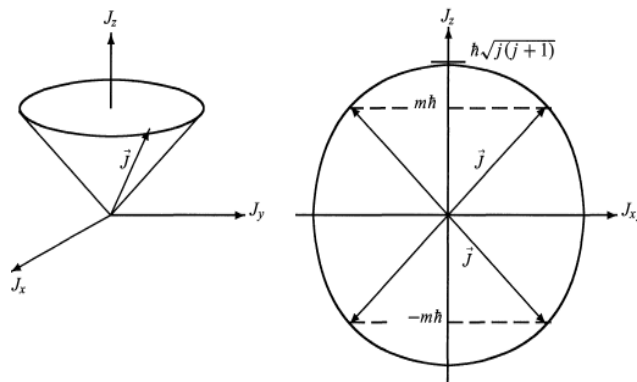
Si on applique  $p$  fois  $J_-$  sur  $|j, m\rangle$  on obtient  $|j, -j\rangle$  avec  $m - p = -j$  où  $p$  est un entier.

De même si on applique  $q$  fois  $J_+$  sur  $|j, m\rangle$  on obtient  $|j, +j\rangle$  avec  $m + q = +j$  où  $q$  est un entier.

En faisant la différence :  $p + q = 2j$  (entier)  $\Rightarrow j = \frac{p+q}{2}$  d'où  $j$  est un entier ou demi-entier

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

**Remarque :** Pour chaque valeur de  $j$  on a  $2j + 1$  valeurs de  $m$ .



**Représentation géométrique du moment cinétique  $\hat{J}$**

**e- Action de  $J_+$  et  $J_-$  sur  $|j, m\rangle$**

$J^2$  et  $J_z$  forme un ECOOC donc  $J_+|j, m\rangle = c|j, m + 1\rangle$

$$\|J_+|j, m\rangle\|^2 = c^2 \quad \text{et} \quad \|J_+|j, m\rangle\|^2 = \langle j, m|J_-J_+|j, m\rangle = \langle j, m|J^2 - J_z^2 - \hbar J_z|j, m\rangle = \hbar^2 j(j + 1) - m^2 \hbar^2 - m \hbar^2 \langle j, m|j, m\rangle$$

$$\Rightarrow \hbar^2 j(j + 1) - m^2 \hbar^2 - m \hbar^2 = \hbar^2 (j(j + 1) - m(m + 1)) = c^2$$

$$\Rightarrow c = \hbar \sqrt{j(j + 1) - m(m + 1)}$$

D'où  $J_+ |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m+1\rangle$  (II-15)

$\Rightarrow J_+ |j, j\rangle = 0$

De même  $J_- |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle$  (II-16)

**II-2-4 Représentation matricielle de  $\hat{J}$**

Sachant que  $J^2$  et  $J_z$  commute et  $\{|j, m\rangle\}$  base discrète orthogonale complète.

Donc  $\{|j, m\rangle\}$  vérifient les relations d'ortho-normalisation et de fermeture :

$\langle j, m | j', m' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'}$  et  $\sum_{jm} |j, m\rangle \langle j, m| = \mathbb{I}$

Les opérateurs  $J^2$  et  $J_z$  sont diagonales dans la base  $\{|j, m\rangle\}$

$\langle j', m' | J^2 | j, m \rangle = \hbar^2 j(j+1) \delta_{j'j} \delta_{m'm}$  et  $\langle j', m' | J_z | j, m \rangle = m \hbar \delta_{j'j} \delta_{m'm}$

Les opérateurs  $J_{\pm}$  ne commutent pas avec  $J_z$ , ils sont représentés par des matrices non diagonales.

$\langle j', m' | J_{\pm} | j, m \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \delta_{j'j} \delta_{m'm \pm 1}$

On a  $J_x = \frac{(J_+ + J_-)}{2}$  et  $J_y = \frac{(J_+ - J_-)}{2i}$

D'où

$\langle j', m' | J_x | j, m \rangle = \frac{\hbar}{2} (\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \delta_{j'j} \delta_{m'm+1} + \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \delta_{j'j} \delta_{m'm-1})$

$\langle j', m' | J_y | j, m \rangle = \frac{\hbar}{2i} (\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \delta_{j'j} \delta_{m'm+1} - \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \delta_{j'j} \delta_{m'm-1})$

**Application**

Trouver les matrices qui représentent  $J_z$  et  $J_+$  dans la base  $\{|j, m\rangle\}$  pour  $j = \frac{1}{2}$  et  $j = 1$

- Pour  $j = \frac{1}{2}$ ,  $m = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$  donc la base  $\{|j, m\rangle\} = \left\{ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right\}$

On calcule les éléments de matrice  $\langle j', m' | J_z | j, m \rangle = m \hbar \delta_{j'j} \delta_{m'm}$

On a une matrice (2 × 2)

$$\left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left| J_z \right| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} \hbar \delta_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \delta_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = \frac{\hbar}{2}, \quad \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left| J_z \right| \frac{1}{2}, \frac{-1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} \hbar \delta_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \delta_{\frac{1}{2}, \frac{-1}{2}} = 0$$

$$\left\langle \frac{1}{2}, \frac{-1}{2} \left| J_z \right| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} \hbar \delta_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \delta_{\frac{-1}{2}, \frac{1}{2}} = 0, \quad \left\langle \frac{1}{2}, \frac{-1}{2} \left| J_z \right| \frac{1}{2}, \frac{-1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} \hbar \delta_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \delta_{\frac{-1}{2}, \frac{-1}{2}} = \frac{-\hbar}{2}$$

$$J_z^{(1/2)} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

On calcule les éléments de matrice

$$\langle j', m' | J_+ | j, m \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \delta_{j'j} \delta_{m'm+1}$$

$$\left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left| J_+ \right| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \hbar \sqrt{\frac{3}{4} - \frac{3}{4}} \delta_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \delta_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}} = 0, \quad \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left| J_+ \right| \frac{1}{2}, \frac{-1}{2} \right\rangle = \hbar \sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}} \delta_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \delta_{\frac{1}{2}, \frac{-1}{2}} = \hbar$$

$$\left\langle \frac{1}{2}, \frac{-1}{2} \left| J_+ \right| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \hbar \sqrt{\frac{3}{4} - \frac{3}{4}} \delta_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \delta_{\frac{-1}{2}, \frac{3}{2}} = 0, \quad \left\langle \frac{1}{2}, \frac{-1}{2} \left| J_+ \right| \frac{1}{2}, \frac{-1}{2} \right\rangle = \hbar \sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}} \delta_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \delta_{\frac{-1}{2}, \frac{-1}{2}} = 0$$

$$J_+^{(1/2)} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

- Pour  $j = 1$ ,  $m = -1, 0, +1$  donc la base  $\{|j, m\rangle\} = \{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle\}$

On calcule les éléments de matrice  $\langle j', m' | J_z | j, m \rangle = m \hbar \delta_{j'j} \delta_{m'm}$

On a une matrice (3 × 3)

Les calculs sont identiques aux précédents

$$J_z^{(1)} = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

On calcule les éléments de matrice  $\langle j', m' | J_+ | j, m \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \delta_{j'j} \delta_{m'm+1}$

Les calculs sont identiques aux précédents

$$J_+^{(1)} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

### II-3 Application : Moment orbital et les harmoniques sphériques

Le moment orbital a été introduit au début du chapitre, il est donné par les trois composantes de l'opérateur  $\hat{L}$  :

$$\begin{cases} L_x = YP_z - ZP_y = -i\hbar \left( Y \frac{\partial}{\partial z} - Z \frac{\partial}{\partial y} \right) & \text{(II - 17)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} L_y = ZP_x - XP_z = -i\hbar \left( Z \frac{\partial}{\partial x} - X \frac{\partial}{\partial z} \right) & \text{(II - 18)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} L_z = XP_y - YP_x = -i\hbar \left( X \frac{\partial}{\partial y} - Y \frac{\partial}{\partial x} \right) & \text{(II - 19)} \end{cases}$$

Ces opérateurs obéissent aux relations de commutations définissant le moment cinétique en mécanique quantique.

Les états propres communs à  $L^2$  et  $L_z$  sont notés  $|l, m\rangle$  de valeurs propres  $\hbar^2 l(l+1)$  et  $m\hbar$  :

$$L^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle \text{ et } L_z |l, m\rangle = m\hbar |l, m\rangle$$

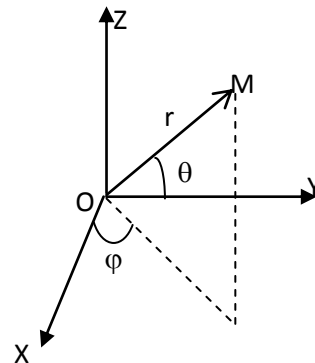
Toutefois,  $l$  ne peut prendre que des valeurs entières positives ou nulle. Les coordonnées cartésiennes sont mal adaptées à la résolution de ce problème et les coordonnées sphériques

sont le meilleur choix. 
$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

et  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ,

$$\frac{z}{r} = \cos \theta \Rightarrow \theta = \cos^{-1} \frac{z}{r}$$

$$\frac{y}{x} = \tan \varphi \Rightarrow \varphi = \tan^{-1} \frac{y}{x}$$





Sachant que  $(\cos^{-1} x)' = \frac{-1}{\sqrt{1-x^2}}$  et  $(\tan^{-1} x)' = \frac{1}{1+x^2}$

D'où les expressions de  $\frac{\partial}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial}{\partial y}$  et  $\frac{\partial}{\partial z}$  en coordonnées sphériques.

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\cos \varphi \cos \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \quad \frac{\partial}{\partial y} = \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}$$

En remplaçant  $\frac{\partial}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial}{\partial y}$  et  $\frac{\partial}{\partial z}$  dans  $L_x, L_y$  et  $L_z$  on obtient :

$$L_x = i\hbar \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (\text{II-20})$$

$$L_y = i\hbar \left( -\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (\text{II-21})$$

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (\text{II-22})$$

On peut aussi écrire les opérateurs d'échelle  $L_+$  et  $L_-$  en coordonnées sphériques.

$$L_+ = L_x + iL_y = \hbar e^{i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$L_- = L_x - iL_y = \hbar e^{-i\varphi} \left( \frac{-\partial}{\partial \theta} + i \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

Sachant que :  $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = \frac{1}{2}(L_+L_- + L_-L_+) + L_z^2$

$$\Rightarrow L^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (\text{II-23})$$

La partie angulaire de  $L^2$  représente la partie angulaire du Laplacien en coordonnées sphériques.

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (\text{II-24})$$

$$\Rightarrow \Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \quad (\text{II-25})$$

Le terme  $\frac{L^2}{\hbar^2 r^2}$  représente l'énergie de rotation.

Les opérateurs  $L^2$  et  $L_z$  ne font intervenir que les variables  $\theta$  et  $\varphi$  et pas  $r$ .

Le moment cinétique orbital est celui d'une particule dans l'espace des états, dont l'état est décrit par  $\psi(\vec{r}) = \psi(x, y, z) = \psi(r, \theta, \varphi)$ .

Les fonctions propres communes à  $L^2$  et  $L_z$  associées aux valeurs propres  $\hbar^2 l(l+1)$  et  $m\hbar$  sont notées  $|l, m\rangle$ . En représentation position  $\{|r\rangle\}$ , les états propres communs à  $L^2$  et  $L_z$  sont les harmoniques sphériques  $Y_l^m(\theta, \varphi) = \langle \theta, \varphi | l, m \rangle$ .

### II-3-1 Calcul des harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$

$L_z$  dépend uniquement de  $\varphi$  donc  $Y_l^m(\theta, \varphi) = F_l^m(\theta) \phi_m(\varphi)$  (II-26)

a- Calcul de  $\phi_m(\varphi)$

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Rightarrow L_z Y_l^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \varphi) \Rightarrow -i\hbar F_l^m(\theta) \frac{\partial \phi_m(\varphi)}{\partial \varphi} = m\hbar F_l^m(\theta) \phi_m(\varphi)$$

$$\Rightarrow -i\hbar \frac{\partial \phi_m(\varphi)}{\partial \varphi} = m\hbar \phi_m(\varphi) \Rightarrow \frac{d\phi_m(\varphi)}{\phi_m(\varphi)} = im d\varphi \Rightarrow \phi_m(\varphi) = C e^{im\varphi}$$

Par normalisation  $\langle \phi_m | \phi_m \rangle = 1 \Rightarrow C^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

$$\Rightarrow \phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (\text{II-27})$$

$\phi_m(\varphi)$  doit être périodique en  $\varphi$  de période  $2\pi$  :  $\phi_m(\varphi) = \phi_m(\varphi + 2\pi)$

$$\Rightarrow e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi} \Rightarrow e^{im2\pi} = 1 \Rightarrow \cos 2\pi m + i \sin 2\pi m = 1$$

Cette équation est vérifiée si  $m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \dots$  donc  $-l \leq m \leq +l$  avec  $l$  un entier.

Pour le moment orbital  $\hat{L}$ ,  $l$  et  $m$  sont des entiers.

**b- Calcul de  $F_l^m(\theta)$**

En prenant  $m = l$  sachant que  $L_+ Y_l^l(\theta, \varphi) = 0$

$$L_+ = \hbar e^{i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \Rightarrow \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cotg \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) F_l^l(\theta) e^{il\varphi} = 0$$

$$\Rightarrow \hbar e^{i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cotg \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) F_l^l(\theta) e^{il\varphi} = 0 \Rightarrow \left( \frac{d}{d\theta} - l \cotg \theta \right) F_l^l(\theta) = 0$$

$$\Rightarrow dF_l^l(\theta) = l \cotg \theta F_l^l(\theta) d\theta$$

Or  $\frac{d \sin \theta}{d\theta} = \cos \theta \Rightarrow \frac{d \sin \theta}{\sin \theta} = \frac{\cos \theta d\theta}{\sin \theta} = \cotg \theta d\theta$

$$\Rightarrow \frac{dF_l^l(\theta)}{F_l^l(\theta)} = l \frac{d \sin \theta}{\sin \theta} \Rightarrow \ln F_l^l(\theta) = \ln(\sin \theta)^l \Rightarrow F_l^l(\theta) = C_l (\sin \theta)^l \quad (\text{II-28})$$

Donc  $Y_l^l(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} C_l (\sin \theta)^l e^{il\varphi}$

Par normalisation de  $Y_l^l(\theta, \varphi)$  on trouve  $C_l = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{2}}$

D'où :

$$Y_l^l(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} (\sin \theta)^l e^{il\varphi} \quad (\text{II-29})$$

L'action de  $L_- Y_l^l(\theta, \varphi) = \sqrt{2l} Y_l^{l-1}(\theta, \varphi)$

Et  $L_- Y_l^{l-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{2(2l-1)} Y_l^{l-2}(\theta, \varphi)$

Par application répétée de  $L_-$  on peut construire toutes les  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  jusqu'à  $m = -l$

On obtient :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)!}{4\pi(l-m)!}} e^{im\varphi} \frac{1}{(\sin \theta)^m} \frac{d^{l-m}}{d(\cos \theta)^{l-m}} (\sin \theta)^{2l} \quad (\text{II-30})$$

D'où :

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4}} \cos \theta$$

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta$$

$$Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta \cos \theta$$

$$Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{\pm 2i\varphi} \sin^2 \theta$$

Il est aussi possible d'écrire les harmoniques sphériques sous la forme suivante obtenue par application de  $L^2$  aux  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  avec

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

Et  $Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} F_l^m(\theta) e^{im\varphi}$

$$\begin{aligned} L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) &= \frac{-\hbar^2}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) F_l^m(\theta) e^{im\varphi} \\ &= \frac{\hbar^2 l(l+1)}{\sqrt{2\pi}} F_l^m(\theta) e^{im\varphi} \end{aligned}$$

En éliminant la dépendance en  $\varphi$ , on obtient l'équation différentielle de Legendre :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{dF_l^m(\theta)}{d\theta} \right) + \left( l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) F_l^m(\theta) = 0$$

dont la solution est donnée par :

$$F_l^m(\theta) = C_l^m P_l^m(\cos \theta)$$

Avec  $P_l^m(\cos \theta)$  sont les fonctions de Legendre associées :  $P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x)$

Avec  $x = \cos \theta$  ,  $P_l^{-m}(x) = P_l^m(x)$  et  $C_l^m = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}}$

Par normalisation

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_l^{m'}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \langle l', m' | \theta, \varphi \rangle \langle \theta, \varphi | l, m \rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

$P_l(x)$  est le polynôme de Legendre  $P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$

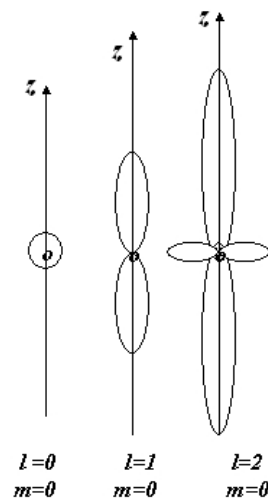
Pour  $l = 0: P_0(x) = 1$ ,  $l = 1: P_1(x) = x$ ,  $l = 2: P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$ ,

$l = 3: P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$

Polynôme de Legendre $P_l(\cos \theta)$	Fonction de Legendre associée $P_l^m(\cos \theta)$
$P_0(\cos \theta) = 1$	$P_1^0(\cos \theta) = \cos \theta$
$P_1(\cos \theta) = \cos \theta$	$P_1^1(\cos \theta) = \sin \theta$
$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2 \theta - 1)$	$P_2^1(\cos \theta) = 3 \cos \theta \sin \theta$
$P_3(\cos \theta) = \frac{1}{2}(5\cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$	$P_2^2(\cos \theta) = 3\sin^2 \theta$
	$P_3^1(\cos \theta) = 3 \sin \theta \left( \frac{5\cos^3 \theta - 1}{2} \right)$

**Remarque**

Les harmoniques sphériques forment une base hilbertienne, de carré sommable sur la sphère de rayon unité. Ils ont un rôle important en physique atomique et moléculaire. Leurs combinaisons linéaires donnent les orbitales atomiques des électrons externes des atomes monovalents et en particulier de l'atome d'hydrogène  $H$  que l'on va étudier par la suite.



Représentation des harmonique sphériques pour  $l=0,1,2$  avec  $m=0$ .

## II-4 Le moment cinétique de spin $S=1/2$

### II-4-1 Introduction

Les observables étudiées jusqu'à présent ont toutes un équivalent classique et c'est d'ailleurs à partir de la définition des grandeurs classiques qui leur sont associées que nous avons trouvé leur forme. Comme ces observables s'expriment en fonction des opérateurs position et impulsion  $\hat{R}$  et  $\hat{P}$ , Elles correspondent à des degrés de liberté externes. Cette restriction quantique pour les grandeurs classiques a donné beaucoup de succès et semblait répondre à toutes les exigences de la physique, mais un grand nombre de faits expérimentaux (expérience de Stern et Gerlach, effet Zeeman anormal, clivages des raies spectrales,...) n'ont pu être interprétés dans le cadre de ce formalisme et il a fallu introduire une grandeur correspondant à un degré de liberté interne et qui n'a pas d'équivalent classique : le spin

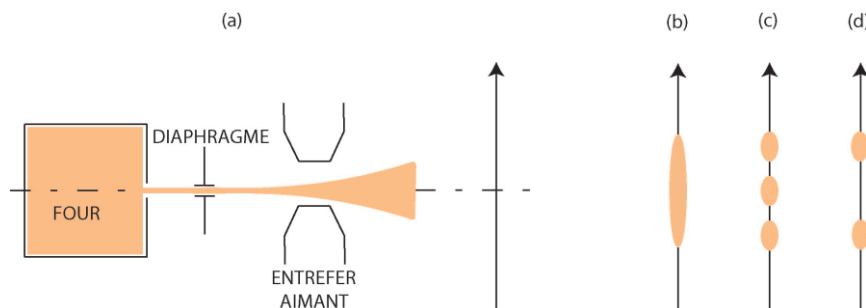
On peut comprendre l'origine de ce degré de liberté dans le cadre d'une théorie quantique relativiste mais, à ce niveau nous postulerons son existence.

En faisant remarquer quand même que le mot spin, venant de l'anglais "to spin" qui signifie tourner autour de soi-même, introduit un degré de rotation de la particule ponctuelle autour d'elle même qui vient s'ajouter aux trois degrés de liberté de translation qu'on a considéré jusqu'à présent. C'est à partir de nombreux résultats expérimentaux incompris, que Goudsmit et Uhlenbeck ont, en 1925, fait l'hypothèse de l'existence d'un degré de liberté interne pour

l'électron, qui est son moment cinétique propre ou moment cinétique intrinsèque caractérisé par un nombre quantique  $s = \frac{1}{2}$ .

### II-4-2 Expérience de Stern et Gerlach (1921-1922)

L'expérience consiste à faire passer des atomes d'Argent dans un champ magnétique non uniforme de direction verticale. Le schéma de l'expérience est présenté sur la figure ci-dessous. Des atomes d'argent issus d'un four sont collimatés à l'aide de diaphragme puis passent à travers un aimant. Celui-ci crée un gradient de champ magnétique. Or, si les atomes ont un moment cinétique, ils ont aussi un moment dipolaire magnétique (ces deux quantités sont mathématiquement proportionnelles, leur rapport s'appelant le rapport gyromagnétique). L'interaction avec un gradient de champ magnétique conduit donc à une force dirigée ici perpendiculairement au jet atomique (normale aux faces de l'aimant). Le jet est donc dévié suivant le signe du moment cinétique, la déviation est vers le haut ou vers le bas.



(a) Schéma de l'expérience de Stern et Gerlach.

Les figures de droite représentent les résultats attendus: (b) pour un comportement classique, (c) pour un comportement quantique en tenant compte du moment cinétique orbital (d) en tenant compte du moment cinétique de spin.

#### a-Explication de l'expérience

##### - Prédiction en mécanique classique

Les atomes d'Ag possèdent 47 électrons, la couche 5s possède un électron. Le moment cinétique des 46 électrons internes est nul  $l = 0$ . Le moment cinétique de l'atome est celui de l'électron le moins lié. Cela se passe comme si l'atome ne possède qu'un seul électron.

Sur l'écran on doit avoir une seule tache au lieu de deux.

**- Prédiction en mécanique quantique**

Si l'atome possède un moment magnétique dipolaire  $M$ , l'énergie potentielle correspondante est  $U = -\vec{B} \cdot \vec{M} = -B M$ , l'atome est soumis à une force  $F = -\frac{\partial U}{\partial z} = M_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$ .

De plus un électron de moment cinétique orbital  $L$  possède un moment magnétique :

$$\vec{M}_L = g \left( \frac{-e}{2m} \right) \vec{L} \text{ où } g \text{ est le facteur gyromagnétique avec } M_z = g \left( \frac{-e}{2m} \right) L_z$$

Le moment cinétique orbital est quantifié, le moment cinétique sur un axe a des valeurs discrètes  $m\hbar$  avec  $m \in \mathbb{Z}$  symétriques par rapport à 0. On s'attend donc à un nombre impair de taches, le nombre de tache est  $2l + 1$  avec  $l$  le moment cinétique de l'atome.

**- Résultat de l'expérience - Nécessité d'introduire un autre moment cinétique, le spin**

Expérimentalement Stern et Gerlach ont observé deux taches !

Cela ressemble donc à un comportement quantique, mais on associe à l'électron un moment cinétique interne : le spin.

Sa projection sur  $\vec{Oz}$  prend 2 valeurs (2 taches) tel que :  $2s + 1 = 2 \Rightarrow s = \frac{1}{2}$  ce qui est impossible pour un moment cinétique orbital.

Ce nouveau moment cinétique, qui n'a pas d'analogue classique a été appelé spin. Historiquement le spin a été découvert avant cette expérience pour expliquer l'apparition de raies spectrales supplémentaires pour une vapeur dans un champ magnétique intense.

Donc si on admet que l'électron possède un moment magnétique dipolaire intrinsèque. Uhlenbeck et Goudsmit en 1925 ont représenté l'électron par une sphère chargée qui pivote autour d'un de ses axes, d'où le nom de « spin » cette hypothèse expérimentale s'est ensuite montrée comme une conséquence de la théorie quantique relativiste développée par Dirac en 1927.



Si l'électron a un moment de spin  $\vec{S}$ , l'opérateur quantique correspondant doit suivre les mêmes règles de quantifications que le moment orbital  $\vec{L}$  :

Pour  $S^2$  on associe les valeurs propres  $\hbar^2 s(s + 1)$  avec  $s = \frac{1}{2}$

Pour  $S_z$  on associe les valeurs propres  $m_s \hbar$  avec  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Par analogie on a le moment dipolaire magnétique de spin :

$$\vec{M}_s = \vec{\mu}_s = g_s \left( \frac{-e}{2m} \right) \vec{S} = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (\text{II-31})$$

Avec  $\mu_B$  le magnéton de Bohr ( $\mu_B = 0,27 \cdot 10^{-27} \text{ J/Tesla}$ )

$g_s$  le facteur gyromagnétique de spin ( $g_s = 2$ )

**Généralisation**

$$\vec{M} = \vec{\mu} = g \left( \frac{q}{2m} \right) \vec{J} \quad (\text{II-32}) \quad \text{avec } g = \begin{cases} 1 \text{ pour } \vec{L} \\ 2 \text{ pour } \vec{S} \end{cases}$$

Dans un champ magnétique extérieur, une particule de spin  $S$  possède une énergie potentielle :  $U_s = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_{ext} = g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B}_{ext} = g_s \frac{\mu_B}{\hbar} S_z B_z = g_s \frac{\mu_B}{\hbar} m_s \hbar B_z = g_s m_s \mu_B B_z$

- **Exemple de valeur de spin**

Si on utilise  $\hat{L}$  pour le moment cinétique orbital, c'est  $\hat{S}$  pour le spin et  $s$  pour le nombre (entier ou demi-entier) qui le caractérise.

Ce moment cinétique n'a pas d'équivalent classique et n'agit pas dans l'espace réel à trois dimensions. On définit un espace vectoriel spécifique, l'espace vectoriel de spin. Toutes les particules possèdent un spin.

Par exemple, électron, proton et neutron ont un spin  $s$  de  $\frac{1}{2}$ .

La valeur entière ou demi-entière du spin est en fait liée à la notion de bosons et de fermions :

- **Notation**

Le spin est une grandeur purement quantique qui n'a pas d'équivalent classique. Il agit donc dans un espace vectoriel différent de l'espace des fonctions d'onde qu'on vient juste d'étudier. On est ainsi amené à utiliser les notations de Dirac pour décrire l'état de spin.

### II-4-3 Théorie générale du spin

#### a- Relations de commutations

La théorie du spin est identique à la théorie générale du moment angulaire, le spin est aussi représenté par l'opérateur  $\hat{S}$  de composantes  $\hat{S}_x, \hat{S}_y$  et  $\hat{S}_z$  qui obéissent aux relations de commutation :

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, [S_y, S_z] = i\hbar S_x \text{ et } [S_z, S_x] = i\hbar S_y \quad (\text{II-33})$$

De plus  $S^2$  et  $S_z$  commutent, les vecteurs propres communs sont notés  $|s, m_s\rangle$

$$S^2 |s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle \text{ et } S_z |s, m_s\rangle = m_s \hbar |s, m_s\rangle \quad (\text{II-34})$$

avec  $-s \leq m_s \leq +s$

Les opérateurs d'échelle  $S_{\pm}$  s'écrivent :

$$S_{\pm} |s, m_s\rangle = \hbar \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)} |s, m_s \pm 1\rangle \quad (\text{II-35})$$

Avec  $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$  et  $s^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$

Les états propres  $|s, m_s\rangle$  forment une base complète :

$$\langle s', m'_s | s, m_s \rangle = \delta_{s's} \delta_{m'_s m_s} \text{ et } \sum_{m_s=-s}^{m_s=+s} |s, m_s\rangle \langle s, m_s| = \mathbb{I}$$

**b- Spin  $\frac{1}{2}$  et matrices de Pauli**

Pour une particule de spin  $\frac{1}{2}$  (électron)  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Les états propres de la particule de spin  $\frac{1}{2}$  sont  $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$

Les matrices associées aux opérateurs :  $S^2, S_z, S_+, S_-, S_x$  et  $S_y$

$$S^2 = \frac{3}{4} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad S_z = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_x = \frac{1}{2} (S_+ + S_-) = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et } S_y = \frac{i}{2} (S_+ - S_-) = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

Pour  $s = \frac{1}{2}$  on introduit les matrices de Pauli  $\sigma_x, \sigma_y$  et  $\sigma_z$  données par :

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

Ces matrices obéissent aux propriétés suivantes :

$$\hat{\sigma}_j^2 = \mathbb{I} \text{ avec } (j = x, y, z) \quad \text{et } \sigma_j \sigma_k + \sigma_k \sigma_j = 0 \quad \text{pour } j \neq k$$

$$\text{Et } [\sigma_x, \sigma_y] = i\hbar \sigma_z, [\sigma_y, \sigma_z] = i\hbar \sigma_x, [\sigma_z, \sigma_x] = i\hbar \sigma_y$$

**II-5 Addition de deux moments cinétiques. Coefficient de Clebsch-Gordan**

**II-5-1 Principe**

Soient  $\mathcal{E}(1)$  l'espace des états de moment cinétique  $J_1$  et  $\mathcal{E}(2)$  l'espace des états de moment cinétique  $J_2$ .

$\mathcal{E}$  est l'espace des états de moment cinétique total  $J = J_1 + J_2$ , formé par la réunion de  $\mathcal{E}(1)$  et  $\mathcal{E}(2)$  tel que :  $\mathcal{E} = \mathcal{E}(1) \oplus \mathcal{E}(2)$

Dans l'espace  $\mathcal{E}(1)$  :  $\{|j_1, m_1\rangle\}$  base formée par les vecteurs propres communs à  $J_1^2$  et  $J_{1z}$

Dans l'espace  $\mathcal{E}(2)$  :  $\{|j_2, m_2\rangle\}$  base formée par les vecteurs propres communs à  $J_2^2$  et  $J_{2z}$

Dans l'espace  $\mathcal{E}$ , on peut former la base suivante :  $\{|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle\}$  ou simplement  $\{|m_1, m_2\rangle\}$  car  $j_1$  et  $j_2$  sont constants ou fixés.

Donc on se fixe deux bases :

**Base 1** :  $\mathbf{B}_1 = \{|m_1, m_2\rangle\}$  formée par les vecteurs propres communs à  $\{J_1^2, J_2^2, J_{1z}, J_{2z}\}$

$$\text{Avec } J_1^2 |m_1, m_2\rangle = \hbar^2 j_1(j_1 + 1) |m_1, m_2\rangle$$

$$J_2^2 |m_1, m_2\rangle = \hbar^2 j_2(j_2 + 1) |m_1, m_2\rangle$$

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

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

$$\text{Où } J_1^2 = J_{1x}^2 + J_{1y}^2 + J_{1z}^2 \quad \text{et } J_2^2 = J_{2x}^2 + J_{2y}^2 + J_{2z}^2$$

**Base 2** :  $\mathbf{B}_2 = \{|J, M\rangle\}$  formée par les vecteurs propres communs à  $\{J_1^2, J_2^2, J^2, J_z\}$

$$\text{Avec } J_1^2 |J, M\rangle = \hbar^2 j_1(j_1 + 1) |J, M\rangle$$

$$J_2^2 |J, M\rangle = \hbar^2 j_2(j_2 + 1) |J, M\rangle$$

$$J^2 |J, M\rangle = \hbar^2 J(J + 1) |J, M\rangle$$

$$J_z |J, M\rangle = \hbar M |J, M\rangle$$

$$\text{Où } J^2 = J_1^2 + J_2^2 \quad \text{et } J_z = J_{1z} + J_{2z}$$

Le problème est de trouver  $\{|J, M\rangle\}$  en fonction de  $\{|m_1, m_2\rangle\}$  c'est-à-dire exprimer les vecteurs de la base  $B_2$  en fonction des vecteurs de la base  $B_1$ . On désigne par P la matrice de passage de  $B_2$  à  $B_1$ , les éléments de cette matrice sont appelés coefficient de Clebsh-Gordan.

**Remarque :** intérêt de la base  $B_2$

Pour la base  $B_1 : \{J_1^2, J_2^2, J_{1z}, J_{2z}\}$   $J_1$  et  $J_2$  ne sont pas constantes de mouvement ( $[H, J_1] \neq 0$  et  $[H, J_2] \neq 0$ ) alors que  $J^2$  et  $J_z$  sont des constantes de mouvement ( $[H, J^2] = 0$  et  $[H, J_z] = 0$ ). Par conséquent, on construit la base  $B_2$  formée de vecteurs propres communs à  $J^2$  et  $J_z$  à partir des vecteurs de base de  $B_1$ . L'intérêt est de déterminer les états stationnaires du système, c'est-à-dire les états propres de  $H$ , car il est plus simple de diagonaliser la matrice représentant  $H$  dans la base  $B_2$  comme  $[H, J^2] = 0$  et  $[H, J_z] = 0$ . La matrice est diagonale par blocs.

### II-5-2 Détermination de la matrice de passage, calcul des coefficients de Clebsh-Gordan

En introduisant la relation de fermeture  $\sum_{m_1=-j_1}^{+j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{+j_2} |m_1, m_2\rangle \langle m_1, m_2| = \mathbb{I}$  sur  $|J, M\rangle$  :

$$\begin{aligned}
 |J, M\rangle = \mathbb{I}|J, M\rangle &= \sum_{m_1=-j_1}^{+j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{+j_2} |m_1, m_2\rangle \langle m_1, m_2| J, M\rangle \\
 &= \sum_{m_1=-j_1}^{+j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{+j_2} \langle m_1, m_2| J, M\rangle |m_1, m_2\rangle \quad \text{(II-36)}
 \end{aligned}$$

avec  $\langle m_1, m_2| J, M\rangle$  un scalaire qui représente les coefficients de Clebsh-Gordan.

Réciproquement :

$$\begin{aligned}
 |m_1, m_2\rangle = \mathbb{I}|m_1, m_2\rangle &= \sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^{+J} |J, M\rangle \langle J, M| m_1, m_2\rangle \\
 &= \sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^{+J} \langle J, M| m_1, m_2\rangle |J, M\rangle \quad \text{(II-37)}
 \end{aligned}$$

avec  $\langle J, M | m_1, m_2 \rangle$  un scalaire qui représente les coefficients de Clebsh-Gordan

**a- Règle de sélection de J et M :** quelles sont les valeurs possibles de J et M ?

Pour  $J_1$  et  $J_{1z}$  on a  $(2j_1 + 1)$  états avec  $-j_1 \leq m_1 \leq +j_1$

Pour  $J_2$  et  $J_{2z}$  on a  $(2j_2 + 1)$  états avec  $-j_2 \leq m_2 \leq +j_2$

On  $J_z = J_{1z} + J_{2z}$  et  $M = m_1 + m_2$

Avec  $m_{1max} = +j_1$ ,  $m_{2max} = +j_2$

D'où  $M_{max} = m_{1max} + m_{2max} = j_1 + j_2 = j_{max}$

Or  $\mathcal{E}$  est l'espace des états de moment cinétique total  $J = J_1 + J_2$ , formé par la réunion de  $\mathcal{E}(1)$  et  $\mathcal{E}(2)$  tel que :  $\mathcal{E} = \mathcal{E}(1) \oplus \mathcal{E}(2)$  :

$$\begin{aligned} \sum_{J=J_{min}}^{J=J_{max}=J_1+J_2} (2j + 1) &= (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \\ &= (2j_{min} + 1) + (2j_{min+1} + 1) \dots \dots \dots + (2(j_1 + j_2) + 1) \end{aligned}$$

$$\sum_{J=J_{min}}^{J=J_{max}} (2j + 1) = 2 \sum_{j_{min}}^{j_{max}} j + \sum_{j_{min}}^{j_{max}} 1$$

Calculons  $\sum_{j_{min}}^{j_{max}} 1$  :

Exemple  $\sum_4^{10} 1 = 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 = 7 = (10 - 4) + 1 = 7$

Donc  $\sum_{j_{min}}^{j_{max}} 1 = j_{max} - j_{min} + 1$

Calculons  $\sum_{j_{min}}^{j_{max}} j$  :

Pour cela démontrons que  $\sum_{j_{min}}^{j_{max}} j = \frac{(j_{max}+j_{min})(j_{max}-j_{min}+1)}{2}$  ?

Exemple  $\sum_4^{10} j = 4 + 5 + 6 + 7 + 8 + 9 + 10 = 49$

$$10 \quad 9 \quad 8 \quad 7 \quad 6 \quad 5 \quad 4 = 49$$

$$\parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel$$

$$14 \quad 14 \quad 14 \quad 14 \quad 14 \quad 14 \quad 14$$

$$\sum_4^{10} j = \frac{(10+4)(10-4+1)}{2} = 49$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \sum_{j_{min}}^{j_{max}} 2j + 1 &= 2 \sum_{j_{min}}^{j_{max}} j + \sum_{j_{min}}^{j_{max}} 1 = \frac{(j_{max} + j_{min})(j_{max} - j_{min} + 1)}{2} + j_{max} - j_{min} + 1 \\ &= (j_{max} + j_{min} + 1)(j_{max} - j_{min} + 1) = j_{max}^2 - j_{min}^2 + 2j_{max} + 1 \\ &= (j_{max} + 1)^2 - j_{min}^2 \end{aligned}$$

$$(j_{max} + 1)^2 - j_{min}^2 = (j_1 + j_2 + 1)^2 - j_{min}^2 = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$$

$$\Rightarrow j_{min}^2 = (j_1 + j_2 + 1)^2 - (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = j_1^2 + j_2^2 - 2j_1j_2 = (j_1 - j_2)^2$$

$$\Rightarrow j_{min} = |j_1 - j_2|$$

$$\Rightarrow |j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$$

### II-5-3 Application : addition de deux spin $\frac{1}{2}$

$$S = S_1 + S_2$$

$$S_1 = \frac{1}{2} \Rightarrow -\frac{1}{2} \leq m_{s_1} \leq +\frac{1}{2} \quad \text{et} \quad S_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow -\frac{1}{2} \leq m_{s_2} \leq +\frac{1}{2}$$

$$\epsilon_1: \{|s_1, m_{s_1}\rangle\} = \left\{ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right\}, \quad \epsilon_2: \{|s_2, m_{s_2}\rangle\} = \left\{ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right\}$$

$$\text{Puisque } s_1 = s_2 = \frac{1}{2} \text{ on peut noter } \left\{ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right\} = \left\{ \left| \frac{1}{2} \right\rangle, \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right\} = \{|+\rangle, |-\rangle\}$$

$$\Rightarrow \epsilon_1: \{|+\rangle, |-\rangle\} \quad \text{et} \quad \epsilon_2: \{|+\rangle, |-\rangle\}$$

Les bases  $B_1$  et  $B_2$  :

$$B_1: \{S_1^2, S_2^2, S_{1z}, S_{2z}\} \Rightarrow \{|s_1, s_2, m_{s_1}, m_{s_2}\rangle\} = \{|m_{s_1}, m_{s_2}\rangle\}$$

$$B_2: \{S_1^2, S_2^2, S^2, S_z\} \Rightarrow \{|s_1, s_2, S, M\rangle\} = \{|S, M\rangle\}$$

$$\text{Avec } |s_1 - s_2| \leq S \leq s_1 + s_2 \Rightarrow 0 \leq S \leq 1 \Rightarrow S = 0, S = 1$$

$$S = 0 \Rightarrow M = 0$$

$$S = 1 \Rightarrow M = +1, 0, -1$$

$$\text{La nouvelle base qui est } B_2: \{|S, M\rangle\} = \{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle, |0, 0\rangle\}$$

On écrit maintenant les vecteurs de la nouvelle base  $\{|S, M\rangle\}$  en fonction de l'ancienne base  $\{|m_{s_1}, m_{s_2}\rangle\}$  :

**Pour le vecteur  $|1, 1\rangle$  :** le moyen d'avoir  $|1, 1\rangle$ , c'est d'avoir les deux spins vers le haut

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

**Pour le vecteur  $|1, 0\rangle$  :** on applique l'opérateur d'échelle  $S_-$

$$S_-|1, 1\rangle = \hbar\sqrt{S(S+1) - M(M-1)}|1, 0\rangle = \sqrt{2}\hbar|1, 0\rangle$$

$$\text{On fait le calcul en considérant que } S = S_1 + S_2 \Rightarrow S_- = S_{1-} + S_{2-}$$

$$S_-|1, 1\rangle = S_{1-}|1, 1\rangle + S_{2-}|1, 1\rangle = (S_{1-} + S_{2-})|+, +\rangle = S_{1-}|+, +\rangle + S_{2-}|+, +\rangle$$

$$= \hbar\sqrt{s_1(s_1+1) - m_{s_1}(m_{s_1}-1)}|-, +\rangle + \hbar\sqrt{s_2(s_2+1) - m_{s_2}(m_{s_2}-1)}|+, -\rangle$$

$$= \hbar(|-, +\rangle + |+, -\rangle)$$

D'où par égalité des deux expressions (1) et (2) de  $S_-|1, 1\rangle$  :

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



On tire  $|1,0\rangle$  :

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

**Pour le vecteur  $|1,-1\rangle$  :** on applique l'opérateur d'échelle  $S_-$

$$S_-|1,0\rangle = \hbar\sqrt{S(S+1) - M(M-1)}|1,0\rangle = \sqrt{2}\hbar|1,-1\rangle$$

On fait le calcul en considérant que  $S = S_1 + S_2 \Rightarrow S_- = S_{1-} + S_{2-}$

$$\begin{aligned} S_-|1,0\rangle &= S_{1-}|1,0\rangle + S_{2-}|1,0\rangle = (S_{1-} + S_{2-})\frac{1}{\sqrt{2}}(|-,+\rangle + |+,-\rangle) \\ &= S_{1-}\frac{1}{\sqrt{2}}(|-,+\rangle + |+,-\rangle) + S_{2-}\frac{1}{\sqrt{2}}(|-,+\rangle + |+,-\rangle) \\ &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\sqrt{s_1(s_1+1) - m_{s_1}(m_{s_1}-1)}|+,+\rangle + \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\sqrt{s_1(s_1+1) - m_{s_1}(m_{s_1}-1)}|-, -\rangle \\ &\quad + \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\sqrt{s_2(s_2+1) - m_{s_2}(m_{s_2}-1)}|-, -\rangle \\ &\quad + \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\sqrt{s_2(s_2+1) - m_{s_2}(m_{s_2}-1)}|+,+\rangle \\ &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{3}{4}-\frac{3}{4}}|+,+\rangle\right) + \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{3}{4}+\frac{1}{4}}|-, -\rangle\right) + \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{3}{4}+\frac{1}{4}}|-, -\rangle\right) + \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{3}{4}-\frac{3}{4}}|+,+\rangle\right) = \\ &= \frac{2\hbar}{\sqrt{2}}|-, -\rangle \end{aligned}$$

D'où par égalité des deux expressions précédentes de  $S_-|1,0\rangle$  :  $\sqrt{2}\hbar|1,-1\rangle = \frac{2\hbar}{\sqrt{2}}|-, -\rangle$

On tire  $|1,-1\rangle$  :  $|1,-1\rangle = |-, -\rangle$

**Pour le vecteur  $|0,0\rangle$  :** on l'écrit comme combinaison linéaire de  $|-,+\rangle, |+,-\rangle$

$$|0,0\rangle = \alpha|-,+\rangle + \beta|+,-\rangle$$

$|1,0\rangle$  et  $|0,0\rangle$  sont orthogonaux

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

$$\Rightarrow |0,0\rangle = \alpha(|-,+\rangle - |+,-\rangle)$$

On calcule  $\alpha$  par normalisation

$$\langle 0,0|0,0\rangle = \alpha^2(\langle -,+| - \langle +,-|)(|-,+\rangle - |+,-\rangle) = 1$$

$$\Rightarrow 2\alpha^2 = 1 \Rightarrow \alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

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

Le changement de base s'écrit sous la forme matricielle suivante:

$$\begin{pmatrix} |1,1\rangle \\ |1,0\rangle \\ |1,-1\rangle \\ |0,0\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |+,+\rangle \\ |+,-\rangle \\ |-,+\rangle \\ |-,-\rangle \end{pmatrix}$$

# ***Chapitre III :***

## ***Etude de l'atome d'hydrogène***

**III-1 Introduction**

L'étude de l'atome d'hydrogène a une grande importance historique. Ce fut Bohr qui décrit, dès 1910, un premier modèle semi-empirique de l'atome d'hydrogène permettant de trouver les niveaux d'énergie de l'électron dans cet atome et d'en déduire les longueurs d'onde du spectre expérimental. En 1926, Erwin Schrödinger écrivit sa fameuse équation pour l'atome d'hydrogène. Il montra que les solutions de cette équation permettaient de retrouver les valeurs des niveaux d'énergie obtenus par Bohr. L'équation de Schrödinger allait rapidement servir de fondement à la mécanique quantique en étant généralisée à tous les systèmes tel que les atomes hydrogénoïdes qui sont des atomes avec  $Z$  électrons mais ionisés  $(Z - 1)$  fois, possédant ainsi un électron interagissant avec un noyau de charge  $Ze$  via un potentiel en grande partie assimilable à  $\frac{1}{r}$ .

**III-2 Potentiel central****III-2-1 Définition**

Soit  $r$  la distance séparant un électron de charge  $-q$ , d'un noyau de charge  $+q$ . Les deux particules sont soumises au potentiel coulombien attractif qui ne dépend que de la distance  $r$  :

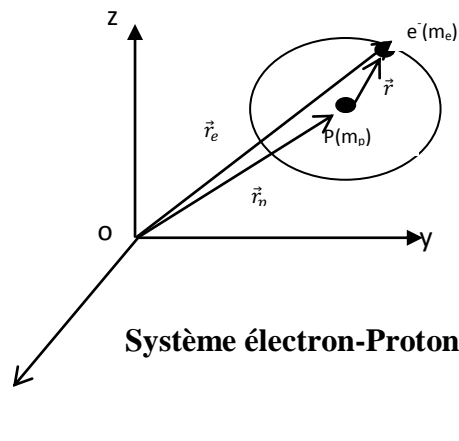
$$V(\vec{r}) = V(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}, \quad \epsilon_0 \text{ est la permittivité du vide.}$$

L'énergie potentielle  $V(r)$  est de type potentiel central à symétrie sphérique. Le système électron-noyau correspond à un problème à 6 dimensions, que nous allons scinder en deux problèmes à 3 dimensions, celui d'une particule libre (le centre de masse du système) et celui d'une particule dans un potentiel dépendant de la position relative  $r$  de l'électron par rapport au noyau.

Dans le système du centre de masse (SCM) l'étude du mouvement de deux particules en interaction peut se ramener à celui d'une seule particule de masse réduite  $\mu$  autour du centre de masse qui est un noyau fictif stationnaire et de masse infinie.

III-2-2 Détermination de l'équation Schrödinger pour l'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène est formé d'un proton portant une charge positive  $e$  et d'un électron chargé négativement, gravitant autour du noyau. Notons  $m_p$  la masse du proton et  $m_e$  celle de l'électron ; on a :  $m_p \approx 1836m_e$ . Soit  $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$  la masse réduite du système formé par l'électron et le proton. La masse  $m_p$  étant importante par rapport à  $m_e$ , la masse réduite est peu différente de  $m_e$  ( $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx \frac{m_e m_p}{m_p} \approx m_e$  car  $m_p \gg m_e$ ), le centre de masse est proche du proton. Soit le référentiel  $oxyz$



On a :

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \quad \text{(III-1)} \quad \text{avec } k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p \Rightarrow r = |\vec{r}_e - \vec{r}_p| \quad \text{avec } \vec{r}_e = \begin{pmatrix} x_e \\ y_e \\ z_e \end{pmatrix} \quad \text{et } \vec{r}_p = \begin{pmatrix} x_p \\ y_p \\ z_p \end{pmatrix}$$

L'équation de Schrödinger dépendante du temps s'écrit :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 + V(r) \right) \Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_p, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_p, t) \quad \text{(III-2)}$$

$$\text{Avec } \nabla_e^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \quad , \quad \nabla_p^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_p^2}$$

or  $V(r) = -\frac{e^2}{r}$  ne dépend pas du temps alors  $\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_p, t) = \chi(\vec{r}_e, \vec{r}_p) e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$

$$\Rightarrow \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 + V(r) \right) \chi(\vec{r}_e, \vec{r}_p) = E \chi(\vec{r}_e, \vec{r}_p)$$

$$\Rightarrow \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}_e - \vec{r}_p|} \right) \chi(\vec{r}_e, \vec{r}_p) = E \chi(\vec{r}_e, \vec{r}_p) \quad \text{(III-3)}$$

On ne peut pas séparer les variables.

### III-3 Méthode de résolution

#### III-3-1 Séparation du mouvement de centre de masse

On fait le changement de variable :  $(\vec{r}_e, \vec{r}_p) \rightarrow (\vec{R}, \vec{r})$

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p \quad \text{et} \quad \vec{R} = \overrightarrow{OG} = \frac{m_p \overrightarrow{OM}_p + m_e \overrightarrow{OM}_e}{m_p + m_e}$$

$$\nabla_R^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \quad \text{et} \quad \nabla_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\text{On a } \frac{1}{m_e} \nabla_e^2 + \frac{1}{m_p} \nabla_p^2 = \frac{1}{\mu} \nabla_r^2 + \frac{1}{M} \nabla_R^2 \quad \text{avec } M = m_e + m_p \quad \text{et} \quad \mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{r} \right) \chi(\vec{R}, \vec{r}) = E \chi(\vec{R}, \vec{r}) \quad \text{(III-4)}$$

$$\text{Pour séparer les variables, on pose : } \chi(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) \psi(\vec{r}) \quad \text{(III-5)}$$

Après substitution dans l'équation différentielle (III-4) et division par  $\chi$ , on obtient :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\Delta_R \Phi(\vec{R})}{\Phi(\vec{R})} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\Delta_r \psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} - \frac{e^2}{r} \right) = E \quad \text{(III-6)}$$

Par conséquent les fonctions  $\Phi(\vec{R})$  et  $\psi(\vec{r})$  satisfont respectivement aux équations séparées :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r\psi(\vec{r}) - \frac{e^2}{r}\psi(\vec{r}) = E_r\psi(\vec{r}) \quad \text{(III-7)}$$

et

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R\Phi(\vec{R}) = E_R\Phi(\vec{R}) \quad \text{(III-8)}$$

L'énergie totale du système est :  $E = E_r + E_R$  (III-9)

On a  $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{kg}$  ,  $m_p = 1,6 \cdot 10^{-27} \text{kg}$   $\Rightarrow \frac{m_p}{m_e} \approx 10^3$

D'où  $M = m_e + m_p$  comme  $m_p \gg m_e \Rightarrow M \approx m_p$  et  $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx \frac{m_e m_p}{m_p} \approx m_e$

L'équation (III-8) montre que le centre de masse du système évolue comme une particule libre de masse  $M$  et d'énergie  $E_R$  non quantifiée.

La solution de l'équation (III-8) :  $\Phi(\vec{R}) = A e^{i\vec{K}\vec{R}} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{K}\vec{R}}$  (III-10)

et  $E_R = \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2M}$  (III-11)

L'équation (III-7) montre que le mouvement relatif de l'électron, soumis à un potentiel central  $V(r)$  par rapport au noyau, est décrit par le mouvement d'une particule de masse réduite  $\mu$ , plongée dans le potentiel  $V(r)$  ayant une énergie  $E_r$ .

Le traitement du problème de deux corps est ramené à l'étude d'une particule de masse réduite.

### III-3-2 Mouvement relatif de l'électron

Après réduction du système au centre de masse, l'équation de Schrödinger indépendante du temps, décrivant le mouvement relatif d'un électron par rapport au noyau pour une interaction coulombienne est donnée par l'équation (III-7). Le potentiel  $V(r)$  est un potentiel central, ce

dernier impose une symétrie sphérique dont l'avantage est l'utilisation des coordonnées sphériques.

Sachant que le Laplacien en coordonnées sphériques s'écrit :

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \quad \text{(III-12)}$$

Puisque  $L^2$  agit que sur les variables  $\theta$  et  $\varphi$ , ses fonctions propres communes avec l'hamiltonien sont de la forme  $R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$ .

Les solutions de l'équation (III-7) sont sous la forme (séparation des variables radiales et angulaires) :

$$\psi(\vec{r}) = \psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \text{(III-13)}$$

Les fonctions angulaires sont les harmoniques sphériques données par (Voir chapitre II moment cinétique):

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} F_l^m(\theta) e^{im\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} C_l^m P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad \text{(III-14)}$$

Les  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  vérifient l'équation :  $L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi)$  (III-15)

Substituant (III-13) et (III -15) dans l'équation (III -7) on obtient l'équation radiale pour la fonction  $R(r)$  :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) \right) - \frac{e^2}{r} R(r) = E_r R(r) \quad \text{(III-16)}$$

En divisant (III-16) par  $-\frac{\hbar^2}{2\mu}$  :

Il faut déterminer  $R(r)$  :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E_r + \frac{e^2}{r} \right) R(r) = 0 \quad \text{(III-17)}$$



L'équation (III-17) possède pour  $E \geq 0$  une solution physiquement acceptable, le spectre d'énergie est continu, ce qui correspond à un électron libre effectuant une collision (diffusion) avec un noyau de charge  $+q$  (phénomènes de diffusion coulombienne).

Nous étudions le cas  $E < 0$ , pour trouver les différents états possibles de l'électron lié au noyau et le spectre discret de l'énergie associée.

### III-3-3 Résolution de l'équation radiale

Effectuons le changement  $R_{nl}(r) = \frac{U_{nl}(r)}{r}$  dans l'équation (III-17), on obtient :

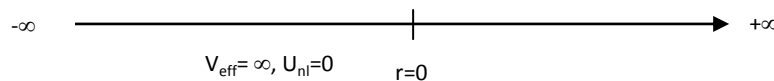
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 U_{nl}(r)}{dr^2} + \left( \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \right) U_{nl}(r) = E_r U_{nl}(r) \quad \text{(III-18)}$$

L'équation (III-18) problème unidimensionnel à une seule variable. Cette dernière équation représente l'équation de Schrödinger du mouvement à une dimension d'une particule de masse  $\mu$  dans un potentiel effectif :

$$V_{\text{effectif}}(r) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \quad \text{pour } r \geq 0 \quad \text{(III-19)}$$

Pour que  $\psi(r, \theta, \varphi)$  soit une fonction d'onde « acceptable » il faut que  $R(r)$  reste finie en

$$r = 0 \quad (\lim_{r \rightarrow 0} U_{nl}(r) = \lim_{r \rightarrow 0} r R_{nl}(r) = 0) \quad \text{avec } V_{\text{eff}} = \begin{cases} \infty & \text{si } r < 0 \\ V_{\text{eff}}(r) & \text{si } r \geq 0 \end{cases}$$



Le problème d'une particule dans un potentiel central à symétrie sphérique se ramène à l'étude d'un mouvement unidimensionnel sur une demi-droite limitée par  $r = 0$ .

- Comportement de  $U_{nl}(r)$  au voisinage de zéro :  $\lim_{r \rightarrow 0} U_{nl}(r) = U_{nl}(0) = 0$

Pour les petites valeurs de  $r$  :  $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 U_{nl}(r)}{dr^2} + \left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right) U_{nl}(r) = 0$

La solution mathématique est de la forme :  $U_{nl}(r) = Ar^{l+1} + Br^{-l}$

La solution physique est :  $U(r) = Ar^{l+1}$  (III-20)

D'après la condition de finitude  $\lim_{r \rightarrow 0} B r^{-l} = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{B}{r^l} = \infty$

Pour les grandes valeurs de  $r$  :  $\frac{d^2 U_{nl}(r)}{dr^2} = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} U_{nl}(r)$

Parce que  $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} = 0 \rightarrow 0$  pour  $r \gg$

La solution mathématique est de la forme :  $U_{nl}(r) = Ce^{\lambda r} + De^{-\lambda r}$  avec  $\lambda = \sqrt{\frac{2\mu(-E)}{\hbar^2}}$

La solution physique est :  $U_{nl}(r) = De^{-\lambda r}$  (III-21)

D'après la condition de finitude  $\lim_{r \rightarrow +\infty} Ce^{\lambda r} = \infty$

La solution générale s'écrit :  $U_{nl}(r) = r^{l+1} f(r) e^{-\lambda r}$  (III-22)

On remplace  $U_{nl}(r)$  dans l'équation (18), on obtient l'équation suivante :

$$\frac{d^2 f(r)}{dr^2} + 2 \left( \frac{l+1}{r} - \lambda \right) \frac{df(r)}{dr} + 2 \left[ \frac{-\lambda(l+1) + \mu e^2 / \hbar^2}{r} \right] f(r) = 0 \quad \text{(III-23)}$$

$f(r)$  est solution polynomiale :  $f(r) = \sum_{n=0}^{\infty} b_k r^k$

$$\frac{df(r)}{dr} = \sum_{n=0}^{\infty} b_k k r^{k-1} \quad \text{et} \quad \frac{d^2 f(r)}{dr^2} = \sum_{n=0}^{\infty} b_k k(k-1) r^{k-2}$$

On remplace les dérivées dans l'équation (23), on obtient :

$$\sum_{k=0}^{\infty} \{k(k+2l+1)b_k r^{k-2} + 2[-\lambda(k+l+1) + \mu e^2 / \hbar^2] b_k r^{k-1}\} = 0$$

- Pour  $k = 0$   $2[-\lambda(l + 1) + \mu e^2/\hbar^2]b_0 r^{-1}$
- Pour  $k = 1$   $(2 + 2l)b_1 r^{-1} + 2[-\lambda(l + 2) + \mu e^2/\hbar^2]b_1$
- Pour  $k = 2$   $2(2l + 3)b_2 + 2[-\lambda(l + 3) + \mu e^2/\hbar^2]b_2 r$

Par récurrence :

$$(\dots)r^{-1} + (\dots) + (\dots)r + (\dots)r^2 + \dots = 0 \quad (\text{pour de fortes valeurs de } r).$$

Donc tous les coefficients sont nuls :

$$2(l + 1)b_1 + 2[-\lambda(l + 1) + \mu e^2/\hbar^2]b_0 = 0$$

$$2(l + 3)b_2 + 2[-\lambda(l + 2) + \mu e^2/\hbar^2]b_1 = 0$$

$$\text{En générale : } \mathbf{k(k + 2l + 1)b_k + 2[-\lambda(l + k) + \mu e^2/\hbar^2]b_{k-1} = 0 \quad \text{(III-24)}}$$

$$\text{Donc } f(r) = b_0 + b_1 r + b_2 r^2 + \dots + b_N r^N$$

$$\text{On pose } b_{N+1} = b_{N+2} = \dots = 0$$

On remplace  $k = N + 1$  dans l'équation (III-24) :

$$(N + 1)(2l + N + 2)b_{N+1} + 2[-\lambda(l + N + 1) + \mu e^2/\hbar^2]b_N = 0$$

$$\Rightarrow -\lambda(l + N + 1) + \mu e^2/\hbar^2 \quad \text{avec } \lambda = \sqrt{\frac{2\mu(-E)}{\hbar^2}}$$

$$\Rightarrow \sqrt{\frac{2\mu(-E)}{\hbar^2}} (N + 1 + l) = \frac{\mu e^2}{\hbar^2} \quad \text{on pose } n = N + 1 + l$$

$$\text{On trouve l'énergie } E : \quad \boxed{E_n = -\left(\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\right) \frac{1}{n^2} \quad \text{(III-25)}}$$

Pour  $\mu = m_e \Rightarrow E_n = -\left(\frac{m_e e^4}{2\hbar^2}\right) \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (eV)}$  **c'est l'énergie de liaison pour l'électron de l'atome d'hydrogène trouvée par Bohr.**

On a :  $n = N + l + 1, = 0,1,2 \dots, n = 1,2,3, \dots$  et  $l = 0,1,2,3 \dots, n - 1$

L'énergie  $E$  dépend de  $n$  : 
$$E_n = -\left(\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\right)\frac{1}{n^2} = -\left(\frac{e^2}{2a_0}\right)\frac{1}{n^2} \quad (\text{III-26})$$

avec  $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$  rayon de Bohr, d'où  $\lambda = \sqrt{\frac{2\mu(-E)}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{1}{a_0^2 n^2}} = \frac{1}{a_0 n} \quad (\text{III-27})$

D'où la fonction radiale :

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r} U_{nl}(r) = \frac{A_{nl}}{r} r^{l+1} f(r) e^{-\lambda r} = A_{nl} r^l e^{-\frac{1}{a_0 n} r} \sum_{k=0}^N b_k r^k \quad (\text{III-28})$$

**Remarque :**

La fonction radiale est aussi donnée par l'équation suivante :

$$R_{nl}(r) = A_{nl} \left(-\frac{2r}{a_0 n}\right)^l e^{-\frac{1}{a_0 n} r} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{a_0 n}\right)$$

$L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{a_0 n}\right)$  sont les polynômes de Laguerre donnés par  $L_k^N(r) = \frac{d^N}{dr^N} L_k(r)$

avec  $L_k(r) = e^r \frac{d^k}{dr^k} (r^k e^{-r})$

- Pour  $n = 1 \Rightarrow N + l + 1 = 1 \Rightarrow l = 0$  et  $N = 0 \Rightarrow R_{10}(r) = A_{10} e^{-\frac{r}{a_0}} b_0$

Calcul de la constante de normalisation :  $\int_0^{+\infty} R_{10}^2(r) r^2 dr = 1$

$$\Rightarrow \int_0^{+\infty} A_{10}^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} b_0^2 r^2 dr = 1 \Rightarrow A_{10}^2 b_0^2 \int_0^{+\infty} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = 1$$

Sachant que  $\int_0^{+\infty} r^n e^{-\alpha r} dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$

On trouve  $A_{10}^2 b_0^2 \frac{2}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^3} = 1 \Rightarrow A_{10}^2 b_0^2 = \frac{4}{a_0^3}$  on pose  $A_{10} = 1 \Rightarrow b_0 = 2 (a_0)^{-\frac{3}{2}}$

D'où  $R_{10}(r) = 2 (a_0)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (\text{III-29})$

- Pour  $n = 2 \Rightarrow N + l + 1 = 2 \Rightarrow N + l = 1, l = 0, 1$  et  $N = 0, 1$

$$\Rightarrow R_{20}(r) = A_{20} e^{-\frac{r}{2a_0}} (b_0 + b_1 r)$$

D'après l'équation (III-24) : 
$$\frac{b_k}{b_{k-1}} = -\frac{2[-\lambda(l+k) + \mu e^2 / \hbar^2]}{k(k+2l+1)}$$

avec  $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$  et  $\lambda = \sqrt{\frac{2\mu(-E)}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{1}{a_0^2 n^2}} = \frac{1}{a_0 n}$

On trouve  $\frac{b_1}{b_0} = -\frac{1}{2a_0}$

Calcul de la constante de normalisation :  $\int_0^{+\infty} R_{20}^2(r) r^2 dr = 1$

$$\int_0^{+\infty} A_{20}^2 e^{-\frac{r}{a_0}} (b_0 + b_1 r)^2 r^2 dr = 1 \Rightarrow \int_0^{+\infty} A_{20}^2 e^{-\frac{r}{a_0}} (b_0^2 + b_1^2 r^2 + 2b_0 b_1 r) r^2 dr = 1$$

$$\Rightarrow A_{20}^2 b_0^2 \left( \int_0^{+\infty} r^2 e^{-\frac{r}{a_0}} dr + \frac{1}{4a_0^2} \int_0^{+\infty} r^4 e^{-\frac{r}{a_0}} dr - \frac{1}{a_0} \int_0^{+\infty} r^3 e^{-\frac{r}{a_0}} dr \right) = 1$$

$$\Rightarrow A_{20}^2 b_0^2 \left( \frac{2!}{\left(\frac{1}{a_0}\right)^3} + \frac{1}{4a_0^2} \frac{4!}{\left(\frac{1}{a_0}\right)^5} - \frac{1}{a_0} \frac{3!}{\left(\frac{1}{a_0}\right)^4} \right) = 1$$

$$\Rightarrow A_{20}^2 b_0^2 (2a_0^3 + 6a_0^3 - 6a_0^3) = 1 \Rightarrow A_{20}^2 b_0^2 2a_0^3 = 1 \Rightarrow A_{20}^2 4a_0^{-3} 2a_0^3 = 1 \Rightarrow 8A_{20}^2 = 1$$

On trouve  $A_{20} = \frac{1}{\sqrt{8}} = \frac{1}{2\sqrt{2}}$

D'où :  $R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_0)^{-\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{1}{2a_0} r\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} = 2(2a_0)^{-\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{1}{2a_0} r\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$  (III-30)

La solution générale s'écrit :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) = A_{nl} r^l e^{-\frac{1}{a_0 n} r} \sum_{k=0}^N b_k r^k Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \text{(III-31)}$$

Avec  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  les harmoniques sphériques données par l'équation

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)!}{4\pi(l-m)!}} e^{im\varphi} \frac{1}{(\sin \theta)^m} \frac{d^{l-m}}{d(\cos \theta)^{l-m}} (\sin \theta)^{2l} \quad \text{(III-32)}$$

Avec  $n = 1, 2, 3, \dots, l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$  et  $-l \leq m \leq +l$

**Exemples :**

✓ Pour le niveau 1s on a  $n = 1, l = 0$  et  $m = 0$

$$\Rightarrow \psi_{100}(r, \theta, \varphi) = R_{10}(r)Y_0^0(\theta, \varphi) \Rightarrow \psi_{100}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (\text{III-33})$$

✓ Pour le niveau 2s : on a  $n = 2, l = 0$  et  $m = 0$

$$\Rightarrow \psi_{200}(r, \theta, \varphi) = R_{20}(r)Y_0^0(\theta, \varphi) \Rightarrow \psi_{200}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad (\text{III-34})$$

✓ Pour le niveau 2p on a  $n = 2, l = 1$  et  $m = +1, 0, -1$

$$\psi_{211}(r, \theta, \varphi) = R_{21}(r)Y_1^1(\theta, \varphi) \Rightarrow \psi_{211}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{i\varphi} \quad (\text{III-35})$$

$$\psi_{210}(r, \theta, \varphi) = R_{21}(r)Y_1^0(\theta, \varphi) \Rightarrow \psi_{210}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta \quad (\text{III-36})$$

$$\psi_{21-1}(r, \theta, \varphi) = R_{21}(r)Y_1^{-1}(\theta, \varphi) \Rightarrow \psi_{21-1}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{-i\varphi} \quad (\text{III-37})$$

### a- Dégénérescence de l'état

Pour chaque nombre quantique  $n$ , il existe  $g_n$  fonctions d'onde qui correspondent à la même énergie  $E_n$  (donnée par  $E_n = -\left(\frac{m_e e^4}{2\hbar^2}\right) \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2}$  (eV)) :

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n(n - 1) + n = n^2 \quad (\text{III-38})$$

Notons que cette dégénérescence peut être levée par l'application d'un champ magnétique extérieur (Effet Zeeman)

### b- Densité de probabilité

Il est intéressant de déterminer la probabilité de présence de l'électron entre les sphères de rayon  $r$  et  $r + dr$ . La probabilité de présence de l'électron dans un volume  $dV$  est donnée par :

$$dP_{nlm}(r, \theta, \varphi) = |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV$$

En coordonnées sphériques  $dV = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi$

$$\begin{aligned} P_{nlm}(r, \theta, \varphi) &= \iiint_{000}^{+\infty \pi 2\pi} |R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \\ &= \int_0^{+\infty} r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr \iint_{00}^{\pi 2\pi} |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi \end{aligned}$$

Les harmoniques sphériques  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  vérifient la relation d'ortho normalisation :

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_l^{m'}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \langle l', m' | \theta, \varphi \rangle \langle \theta, \varphi | l, m \rangle \\ &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \end{aligned}$$

Par conséquent :  $P_{nlm}(r, \theta, \varphi) = P_{nl}(r) = \int_0^{+\infty} r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr$

Donc  $\frac{dP_{nl}(r)}{dr} \approx r^2 |R_{nl}(r)|^2$  (III-39)

Par exemple pour l'état 1s la densité de probabilité de présence de l'électron est :

$r^2 R_{10}^2(r) \approx r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}$ , cette fonction passe par un maximum pour  $r = a_0$  c'est la valeur du rayon de Bohr. On retrouve ainsi la première orbite sur laquelle devait se déplacer l'électron dans le modèle de Bohr.

Lorsque  $n$  augmente, les maxima les plus prononcés de la densité de probabilité de présence ont lieu pour les valeurs de  $r$  croissantes. L'électron s'éloigne, de plus en plus du proton lorsque les niveaux d'énergie augmentent.

# ***Chapitre IV :***

## ***Théorie de perturbations stationnaires***



## IV-1 Principe

La théorie de perturbations est un outil important pour la description des systèmes quantiques réels, car trouver des solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour des hamiltoniens complexes peut être difficile. Les hamiltoniens pour les quelles on connait les solutions exactes comme ceux de l'atome d'hydrogène de l'oscillateur harmonique et d'une particule dans une boîte de potentiel sont très idéalisées pour décrire les systèmes physique ils ne visent que des systèmes à une seule particule. En utilisant la théorie de perturbation, on peut utiliser les solutions connues de ces hamiltoniens simples comme premières approximations des solutions pour des systèmes plus complexes ainsi en ajoutant un champ électrique, on peut calculer les déplacements faibles des raies spectrales de l'atome d'hydrogène (effet Stark).

La méthode des perturbations est utilisée lorsque dans une équation de Schrödinger figurent des quantités suffisamment petites pour pouvoir être négligées lors d'un premier calcul, permettant ainsi d'obtenir une certaine solution, notée  $|\psi_n^{(0)}\rangle$ .

Un second calcul, qui constitue la méthode des perturbations proprement dite, consiste alors à déterminer approximativement par étapes successives les corrections à différentes ordres, à partir de la solution  $|\psi_n^{(0)}\rangle$ .

Soit un système physique décrit par l'hamiltonien suivant :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p \quad (\text{IV-1})$$

$\hat{H}_0$  : hamiltonien du système non perturbé

$\hat{H}_p$  : hamiltonien de perturbation avec  $\hat{H}_p = \lambda \hat{W}$  (IV-2)

$\hat{W}$  : perturbation dont les éléments de matrices sont petits ou faibles par rapport à ceux de  $\hat{H}_0$ .

$\lambda$  : paramètre de perturbation ( $\lambda \ll 1$ ).

Si  $\hat{H}_0$  et  $\hat{W}$  sont indépendants du temps donc l'hamiltonien  $\hat{H}$  du système est aussi indépendant du temps (système stationnaire  $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$ ).

On suppose connus les vecteurs propres  $|\psi_n^{(0)}\rangle = |\phi_n\rangle$  et que les énergies propres  $E$  de l'hamiltonien non perturbé  $\hat{H}_0$  forment un spectre discret noté  $E_n^{(0)}$ .

Le problème à résoudre par la méthode des perturbations consiste à trouver de manière approchée les solutions de l'équation :

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda\hat{W})|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad \text{(IV-3)}$$

Donc on va déterminer les valeurs propres  $E_n$  et les vecteurs propres  $|\psi_n\rangle$  de l'hamiltonien perturbé  $\hat{H}$ .

**IV-2 Cas des niveaux d'énergie non dégénérés**

On suppose que toutes les valeurs propres  $E_n^{(0)}$  sont non dégénérées et que les vecteurs propres  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  sont normés. La perturbation étant supposée faible, nous allons chercher les valeurs propres et les vecteurs propres de  $\hat{H}$  sous forme de série (série de puissance du paramètre  $\lambda$ ).

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad \text{(IV-4)}$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad \text{(IV-5)}$$

Pour  $\lambda = 0$  pas de perturbation  $\Rightarrow E_n = E_n^{(0)}$  et  $|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle = |\phi_n\rangle$ .

Substituant (IV-4) et (IV-5) dans (IV-3) :

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W}) (|\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots) =$$

$$(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (|\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots) \quad (\text{IV-6})$$

Regroupons les termes selon les puissances successives de  $\lambda$  :

$$\begin{aligned} & \hat{H}_0 |\phi_n\rangle + \lambda (\hat{H}_0 |\psi_n^{(1)}\rangle + \widehat{W} |\phi_n\rangle) + \lambda^2 (\hat{H}_0 |\psi_n^{(2)}\rangle + \widehat{W} |\psi_n^{(1)}\rangle) + \dots = E_n^{(0)} |\phi_n\rangle + \\ & \lambda (E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\phi_n\rangle) + \lambda^2 (E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\phi_n\rangle) + \dots \quad (\text{IV-7}) \end{aligned}$$

Pour que l'égalité soit vérifiée quelque soit  $\lambda$ , on identifie les termes de même puissance en  $\lambda$ .

**a- Terme d'ordre zéro**

$$\hat{H}_0 |\phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n\rangle \quad (\text{IV-8})$$

**b- Terme du premier ordre**

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(1)}\rangle + \widehat{W} |\phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\phi_n\rangle \quad (\text{IV-9})$$

**c- Terme du deuxième ordre**

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(2)}\rangle + \widehat{W} |\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\phi_n\rangle \quad (\text{IV-10})$$

On se limite à déterminer  $E_n^{(1)}$ ,  $E_n^{(2)}$  et  $|\psi_n^{(1)}\rangle$

Puisque  $\lambda \ll 1 \Rightarrow |\phi_n\rangle \equiv |\psi_n\rangle$  et  $\langle \phi_n | \psi_n \rangle = 1$  (IV-11)

**IV-2-1 Correction du premier ordre**

**a- Calcul de l'énergie**

On remplace  $|\psi_n\rangle$  dans (IV-11) donc (IV-5) dans (IV-11)

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_n | \psi_n \rangle &= \langle \phi_n | (|\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots) \\
 &= \langle \phi_n | \phi_n \rangle + \lambda \langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \phi_n | \psi_n^{(2)} \rangle + \dots = 1 \\
 &\Rightarrow \lambda \langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \phi_n | \psi_n^{(2)} \rangle + \dots = 0 \tag{IV-12}
 \end{aligned}$$

Donc les coefficients des puissances en  $\lambda$  s'annulent :

$$\Rightarrow \langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \phi_n | \psi_n^{(2)} \rangle = \dots = 0 \tag{IV-13}$$

Afin de déterminer  $E_n^{(1)}$ , on multiplie (IV-9) par  $\langle \phi_n |$

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_n | H_0 | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \phi_n | \widehat{W} | \phi_n \rangle &= E_n^{(0)} \langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \phi_n | \phi_n \rangle \\
 \Rightarrow E_n^{(1)} \langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \phi_n | \widehat{W} | \phi_n \rangle &= E_n^{(1)} \quad \text{Avec } \langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle = 0 \text{ et } \langle \phi_n | \phi_n \rangle = 1
 \end{aligned}$$

D'où :

$E_n^{(1)} = \langle \phi_n   \widehat{W}   \phi_n \rangle \tag{IV-14}$
---

On injecte l'équation (IV-14) dans l'équation (IV-4)

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \lambda \langle \phi_n | \widehat{W} | \phi_n \rangle$$

$E_n = E_n^{(0)} + \langle \phi_n   \widehat{H}_p   \phi_n \rangle \tag{IV-15}$
---

**b- Calcul du vecteur propre**

$\{|\phi_n\rangle\}$  base orthonormée,  $|\psi_n^{(1)}\rangle$  s'écrit en fonction des  $|\phi_n\rangle$

On introduit la relation de fermeture  $\sum_m |\phi_m\rangle \langle \phi_m| = 1$

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = (\sum_m |\phi_m\rangle \langle \phi_m|) |\psi_n^{(1)}\rangle$$

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle |\phi_m\rangle \quad (\text{IV-16})$$

Si  $n = m$   $\langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$

Les coefficients  $\langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle$  s'obtiennent en multipliant (IV-9) par  $\langle \phi_m |$

$$\langle \phi_m | H_0 | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \phi_m | \widehat{W} | \phi_n \rangle = E_n^{(0)} \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \phi_m | \phi_n \rangle$$

$$\Rightarrow E_m^{(0)} \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \phi_m | \widehat{W} | \phi_n \rangle = E_n^{(0)} \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle \quad \text{avec } \langle \phi_m | \phi_n \rangle = 0$$

$$\Rightarrow \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \phi_m | \widehat{W} | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (\text{IV-17})$$

On injecte (IV-17) dans (IV-16)

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | \widehat{W} | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle \quad (\text{IV-18})$$

La fonction propre  $|\psi_n\rangle$  de  $\widehat{H}$  au 1<sup>er</sup> ordre s'écrit en remplaçant  $|\psi_n^{(1)}\rangle$  équation (IV-18) dans (IV-5) :

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{m \neq n} \lambda \frac{\langle \phi_m | \widehat{W} | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | \widehat{H}_p | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle \quad (\text{IV-19})$$

### IV-2-2 Correction du deuxième ordre

#### a- Calcul de l'énergie

Pour déterminer  $E_n^{(2)}$ , on multiplie (IV-10) par  $|\phi_n\rangle$

$$\langle \phi_n | H_0 | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \phi_n | \widehat{W} | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \phi_n | \psi_n^{(2)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} \langle \phi_n | \phi_n \rangle$$

$$E_n^{(0)} \langle \phi_n | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \phi_n | \widehat{W} | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(2)} \quad \text{avec } \langle \phi_n | \psi_n^{(2)} \rangle = 0, \langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle = 0 \text{ et } \langle \phi_n | \phi_n \rangle = 1$$

$$E_n^{(2)} = \langle \phi_n | \widehat{W} | \psi_n^{(1)} \rangle \quad \text{(IV-20)}$$

On remplace  $|\psi_n^{(1)}\rangle$  c'est-à-dire équation (IV-18) dans (IV-20).

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \langle \phi_n | \widehat{W} \left( \frac{\langle \phi_m | \widehat{W} | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} | \phi_m \rangle \right) = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_n | \widehat{W} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \widehat{W} | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m | \widehat{W} | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad \text{(IV-21)}$$

L'énergie propre avec correction au 2<sup>ème</sup> ordre est obtenue en substituant l'équation (IV-20) et (IV-14) dans l'équation (IV-4)

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle \phi_n | \widehat{H}_p | \phi_n \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m | \widehat{H} | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad \text{(IV-22)}$$

**Remarque :** on peut calculer les termes à tout ordre, mais cela devient lent et compliqué.

### IV-3 Cas des niveaux d'énergie dégénérés

Considérons à présent le cas d'une valeur propre  $E_n^{(0)}$  qui est f fois dégénérées, il lui correspond f vecteurs propres orthonormés :  $|\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle = |\phi_{n\alpha}\rangle$  avec  $\alpha = 1, 2, \dots, f$

#### IV-3-1 A l'ordre zéro (système non perturbé)

$$\widehat{H}_0 |\phi_{n\alpha}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_{n\alpha}\rangle \quad \text{(IV-23)}$$

$E_n^{(0)}$  est indépendante de  $\alpha$

IV-3-2 Correction du premier ordre

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^f a_\alpha |\phi_{n\alpha}\rangle \quad \text{(IV-24)}$$

On injecte l'équation (IV-24) dans l'équation (IV-3)

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^f (\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}) a_\alpha |\phi_{n\alpha}\rangle &= E_n \sum_{\alpha=1}^f a_\alpha |\phi_{n\alpha}\rangle \\ \Rightarrow \sum_{\alpha=1}^f (E_n^{(0)} |\phi_{n\alpha}\rangle + \hat{H}_p |\phi_{n\alpha}\rangle) a_\alpha &= E_n \sum_{\alpha=1}^f a_\alpha |\phi_{n\alpha}\rangle \end{aligned} \quad \text{(IV-25)}$$

On multiplie (IV-25) par  $\langle \phi_{n\beta} |$  :

$$\sum_{\alpha=1}^f (E_n^{(0)} \langle \phi_{n\beta} | \phi_{n\alpha} \rangle + \langle \phi_{n\beta} | \hat{H}_p | \phi_{n\alpha} \rangle) a_\alpha = E_n \sum_{\alpha=1}^f a_\alpha \langle \phi_{n\beta} | \phi_{n\alpha} \rangle$$

Avec  $\langle \phi_{n\beta} | \phi_{n\alpha} \rangle = \delta_{\alpha\beta}$

$$\Rightarrow \sum_{\alpha=1}^f (E_n^{(0)} \delta_{\alpha\beta} + \langle \phi_{n\beta} | \hat{H}_p | \phi_{n\alpha} \rangle) a_\alpha = E_n \sum_{\alpha=1}^f a_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad \text{(IV-26)}$$

Pour  $\alpha = \beta \Rightarrow \sum_{\alpha=1}^f a_\alpha \delta_{\alpha\beta} = a_\beta$

$$a_\beta E_n = a_\beta E_n^{(0)} + \sum_{\alpha=1}^f a_\alpha \langle \phi_{n\beta} | \hat{H}_p | \phi_{n\alpha} \rangle \quad \text{(IV-27)}$$

Avec  $\langle \phi_{n\beta} | \hat{H}_p | \phi_{n\alpha} \rangle = \hat{H}_{p\alpha\beta}$

$$\sum_{\alpha=1}^f (\hat{H}_{p\alpha\beta} - E_n^{(1)} \delta_{\alpha\beta}) a_\alpha = 0 \quad \text{(IV-28)}$$

Avec  $E_n^{(1)} = E_n - E_n^{(0)}$

On obtient un système de  $f$  équations linéaires homogènes de coefficients  $a_\alpha$ .

Les coefficients ne sont pas tous nuls quand le déterminant :  $|\hat{H}_{p\alpha\beta} - E_n^{(1)} \delta_{\alpha\beta}| = 0$

$$\begin{vmatrix} \hat{H}_{p11} - E_n^{(1)} & \hat{H}_{p12} & \dots & \hat{H}_{p1f} \\ \hat{H}_{p21} & \hat{H}_{p22} - E_n^{(1)} & \dots & \hat{H}_{p2f} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{H}_{pf1} & \hat{H}_{pf1} & \dots & \hat{H}_{pff} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{IV-29})$$

Ce déterminant fournit une équation de degré  $f$  en  $E_n^{(1)}$ , qui détermine les corrections d'énergie au 1<sup>er</sup> ordre. L'équation (IV-29) est appelée équation séculaire. Les racines de cette équation peuvent être simples ou multiples.

- Cas extrême, les racines sont distinctes, donc les  $f$  valeurs propres de  $\hat{H}$  sont non dégénérées. Donc la perturbation lève complètement la dégénérescence.
- Cas extrême, une racine d'ordre  $f$ , la dégénérescence n'est pas modifiée.
- Cas intermédiaire, c'est la levée partielle de la dégénérescence du niveau non perturbé.

L'énergie et la fonction propre au 1<sup>er</sup> ordre sont données par :

$$E_{n\alpha} = E_n^{(0)} + E_{n\alpha}^{(1)} \quad (\text{IV-30})$$

$$|\psi_{n\alpha}\rangle = \sum_{\beta=1}^f a_{\alpha\beta} |\psi_{n\beta}\rangle \quad (\text{IV-31})$$

#### IV-4 Application de la théorie de perturbations stationnaires

##### Exemple 1 : (oscillateur harmonique chargé dans un champ électrique)

Soit une particule de masse  $m$  et de charge  $q$  en mouvement dans un potentiel harmonique 1D de pulsation  $\omega$ , soumise à un champ électrique faible  $\mathcal{E}$ .

- 1- Trouver l'expression exacte de l'énergie  $E_n$ .
- 2- Calculer l'énergie au 1<sup>er</sup> ordre avec la méthode de perturbation et comparer avec le résultat exact obtenu question 1.

**Solution :**



1- L'interaction entre la particule chargée et le champ électrique extérieur donne un terme de

perturbation  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dX^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 + q\mathcal{E}X$ .

Les énergies propres de  $\hat{H}$  peuvent être obtenues exactement sans utiliser la théorie de perturbation. Pour cela on développe le terme  $\frac{1}{2}m\omega^2 X^2 + q\mathcal{E}X$  comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 + q\mathcal{E}X &= \frac{1}{2}m\omega^2 \left( X^2 + \frac{2q\mathcal{E}}{m\omega^2} X + \frac{q^2\mathcal{E}^2}{m^2\omega^4} \right) - \frac{1}{2}m\omega^2 \frac{q^2\mathcal{E}^2}{m^2\omega^4} \\ &= \frac{1}{2}m\omega^2 \left( X + \frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2} \right)^2 - \frac{1}{2} \frac{q^2\mathcal{E}^2}{m\omega^2} \end{aligned}$$

On fait le changement de variable :  $Y = X + \frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2} \Rightarrow dY = dX$  et  $\frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2} = \text{constante}$

On remplace dans  $\hat{H}$

D'où  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dY^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 Y^2 - \frac{1}{2} \frac{q^2\mathcal{E}^2}{m\omega^2}$

$$\hat{H}|\phi_n\rangle = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dY^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 Y^2 \right) |\phi_n\rangle - \frac{1}{2} \frac{q^2\mathcal{E}^2}{m\omega^2} |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle$$

$$\begin{aligned} \hat{H}|\phi_n\rangle &= \hat{H}_0|\phi_n\rangle - \frac{1}{2} \frac{q^2\mathcal{E}^2}{m\omega^2} |\phi_n\rangle = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega |\phi_n\rangle - \frac{1}{2} \frac{q^2\mathcal{E}^2}{m\omega^2} |\phi_n\rangle \\ &= \left( \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega - \frac{1}{2} \frac{q^2\mathcal{E}^2}{m\omega^2} \right) |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega - \frac{1}{2} \frac{q^2\mathcal{E}^2}{m\omega^2}$$

2- En utilisant la théorie de perturbation,  $\mathcal{E}$  est faible avec  $\hat{H}_p = q\mathcal{E}X$

Au 1<sup>er</sup> ordre, la correction de l'énergie est  $E_n^{(1)}$  :

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | \hat{W} | \phi_n \rangle = q\mathcal{E} \langle \phi_n | \hat{X} | \phi_n \rangle = 0$$

Sachant que  $\hat{X} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^+)$  et  $\hat{a}|\phi_n\rangle = \sqrt{n} |\phi_{n-1}\rangle, \hat{a}^+|\phi_n\rangle = \sqrt{n+1} |\phi_{n+1}\rangle$

Donc la valeur moyenne de  $\hat{X}$  :  $\langle \phi_n | \hat{X} | \phi_n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle \phi_n | \hat{a} + \hat{a}^+ | \phi_n \rangle$

$$\begin{aligned}
 &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\langle \phi_n | \hat{a} | \phi_n \rangle + \langle \phi_n | \hat{a}^+ | \phi_n \rangle) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n} \langle \phi_n | \phi_{n-1} \rangle + \sqrt{n+1} \langle \phi_n | \phi_{n+1} \rangle) \\
 &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n} \delta_{n,n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{n,n+1}) = 0 \quad \text{car } (\delta_{n,n-1} = \delta_{n,n+1} = 0)
 \end{aligned}$$

Au 2<sup>ème</sup> ordre, la correction de l'énergie est  $E_n^{(2)}$  :

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m | \hat{W} | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_m | \hat{W} | \phi_n \rangle &= q\mathcal{E} \langle \phi_m | \hat{X} | \phi_n \rangle = q\mathcal{E} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\langle \phi_m | \hat{a} | \phi_n \rangle + \langle \phi_m | \hat{a}^+ | \phi_n \rangle) \\
 &= q\mathcal{E} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n} \langle \phi_m | \phi_{n-1} \rangle + \sqrt{n+1} \langle \phi_m | \phi_{n+1} \rangle) \\
 &= q\mathcal{E} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n} \delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{m,n+1})
 \end{aligned}$$

$$E_n^{(2)} = \frac{|\langle \phi_{n+1} | \hat{W} | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}} + \frac{|\langle \phi_{n-1} | \hat{W} | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}}$$

Calculons chaque terme de la sommation :

$$\left\{ \begin{aligned}
 \langle \phi_{n+1} | \hat{W} | \phi_n \rangle &= q\mathcal{E} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n} \delta_{n+1,n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{n+1,n+1}) = q\mathcal{E} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \sqrt{n+1} \\
 E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)} &= \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega \left( n + \frac{3}{2} \right) = -\hbar\omega
 \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned}
 \langle \phi_{n-1} | \hat{W} | \phi_n \rangle &= q\mathcal{E} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n} \delta_{n-1,n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{n-1,n+1}) = q\mathcal{E} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \sqrt{n} \\
 E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)} &= \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega \left( n - \frac{1}{2} \right) = +\hbar\omega
 \end{aligned} \right.$$

$$D'où E_n^{(2)} = \frac{q^2 \mathcal{E}^2}{-2m\omega^2} (n+1) + \frac{q^2 \mathcal{E}^2}{2m\omega^2} n = -\frac{q^2 \mathcal{E}^2}{2m\omega^2}$$

L'énergie du système perturbé est :

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) - \frac{q^2 \mathcal{E}^2}{2m\omega^2} \quad \text{Même résultat que la question 1}$$

Pour la fonction d'onde :

$$\begin{aligned} |\psi_n^{(1)}\rangle &= \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | \widehat{W} | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle = \frac{\langle \phi_{n+1} | \widehat{W} | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}} |\phi_{n+1}\rangle + \frac{\langle \phi_{n-1} | \widehat{W} | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}} |\phi_{n-1}\rangle \\ &= -\frac{q\mathcal{E}}{\hbar\omega} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \sqrt{n+1} |\phi_{n+1}\rangle + \frac{q\mathcal{E}}{\hbar\omega} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \sqrt{n} |\phi_{n-1}\rangle \\ &= \frac{q\mathcal{E}}{\hbar\omega} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n} |\phi_{n-1}\rangle - \sqrt{n+1} |\phi_{n+1}\rangle) \end{aligned}$$

La fonction d'onde du système perturbé est :

$$|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle = |\phi_n\rangle + \frac{q\mathcal{E}}{\hbar\omega} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n} |\phi_{n-1}\rangle - \sqrt{n+1} |\phi_{n+1}\rangle)$$

**Exemple 2 : (effet d'un champ électrique sur l'atome d'hydrogène : Effet Stark)**

Nous allons étudier l'effet d'un champ électrique uniforme et faible suivant  $\vec{OZ}$ ,  $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}\vec{k}$  sur l'état fondamental de l'atome d'hydrogène en négligeant le spin.

**Solution :**

L'effet d'un champ électrique externe sur les énergies d'un atome est appelé effet Stark.

En absence de champ électrique, l'hamiltonien non perturbé de l'atome d'hydrogène s'écrit:

$$\widehat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}.$$

Les fonctions propres :  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi) = \langle r, \theta, \varphi | n, l, m \rangle$

Pour l'état fondamental  $n = 1, l = m = 0$

$$|\psi_{nlm}\rangle = |n, l, m\rangle \implies |\psi_{100}\rangle = |1, 0, 0\rangle$$

L'hamiltonien de perturbation  $\widehat{H}_p = e\mathcal{E}\hat{Z}$

L'hamiltonien du système perturbé s'écrit :  $\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{H}_p = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r} + e\mathcal{E}\hat{Z}$

La dégénérescence des états énergétiques de l'atome est  $g_n = n^2$

Pour l'état fondamental de l'hydrogène est  $g_n = 1$  (un seul état énergétique, l'état fondamental est non dégénéré)

L'énergie de l'atome d'hydrogène au 2<sup>ème</sup> ordre de perturbation s'écrit :

$$E_{100} = E_{100}^{(0)} + e\mathcal{E}\langle 1,0,0|\hat{Z}|1,0,0\rangle + e^2\mathcal{E}^2 \sum_{nlm \neq 100} \frac{|\langle n, l, m|\hat{Z}|1,0,0\rangle|^2}{E_{100}^{(0)} - E_{nlm}^{(0)}}$$

$\langle n, l, m|\hat{Z}|1,0,0\rangle = \int |\psi_{100}(r)|^2 Z d^3r$  avec l'élément de volume en coordonnées sphériques

$$d^3r = dx dy dz = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$$

$\int |\psi_{100}(r)|^2 Z d^3r = 0$  car la fonction  $Z$  est impaire multiplié par  $|\psi_{100}(r)|^2$  donne une fonction impaire, l'intégrale d'une fonction impaire sur un intervalle symétrique est nulle.

$$E_n^{(2)} = \Delta E = e^2\mathcal{E}^2 \sum_{nlm \neq 100} \frac{|\langle n, l, m|\hat{Z}|1,0,0\rangle|^2}{E_{100}^{(0)} - E_{nlm}^{(0)}}$$

Calculons  $E_{100}^{(0)} - E_{nlm}^{(0)}$ , pour  $n \geq 2$ , on peut écrire  $E_{100}^{(0)} - E_{nlm}^{(0)} \leq E_{100}^{(0)} - E_{200}^{(0)}$

Sachant que l'énergie de l'atome d'hydrogène est  $E_n = -\frac{13,6}{n^2} (eV) = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2}$

avec  $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$  rayon de la première orbite de Bohr.

$$E_{100}^{(0)} - E_{200}^{(0)} = -\frac{3}{4} 13,6 = -\frac{3e^2}{8a_0}$$

Calculons

$$\begin{aligned} \sum_{nlm \neq 100} |\langle n, l, m|\hat{Z}|1,0,0\rangle|^2 &= \sum_{nlm \neq 100} \langle 100|Z|nlm\rangle \langle nlm|Z|100\rangle \\ &= \langle 100|Z \sum_{nlm \neq 100} |nlm\rangle \langle nlm|Z|100\rangle \\ &= \langle 100|Z^2|100\rangle \end{aligned}$$

(on a  $\sum_{nlm} |nlm\rangle \langle nlm| = 1$  relation de fermeture)

On a  $Z = r \cos \theta$  et  $\langle r\theta\varphi|100\rangle = R_{10}(r)Y_0^0(\theta, \varphi)$

$$\begin{aligned} \langle 100|Z^2|100\rangle &= \int |\psi_{100}(r)|^2 Z^2 r^2 dr d\theta d\varphi \\ &= \int_0^{+\infty} |R_{10}(r)|^2 r^4 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_0^0{}^2(\theta, \varphi) \sin \theta \cos^2 \theta d\theta d\varphi \end{aligned}$$

Par normalisation des harmoniques sphériques on trouve  $Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

$$\Rightarrow \sum_{nlm \neq 100} |\langle n, l, m|\hat{Z}|1,0,0\rangle|^2 = \int_0^{+\infty} |R_{10}(r)|^2 r^4 dr \int_0^\pi Y_0^0{}^2(\theta, \varphi) \sin \theta \cos^2 \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

La fonction radiale  $R_{10}$  est donnée par l'équation (III-29)  $R_{10}(r) = 2 (a_0)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$

D'où :

$$\int_0^{+\infty} |R_{10}(r)|^2 r^4 dr = \int_0^{+\infty} 4a_0^{-3} e^{-\frac{2}{a_0}r} r^4 dr = 4 a_0^{-3} \int_0^{+\infty} r^4 e^{-\frac{2}{a_0}r} dr = 4 a_0^{-3} \frac{4!}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^5} = 3a_0^2$$

(avec  $\int_0^{+\infty} r^n e^{-\alpha r} dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$ )

$$\int_0^\pi Y_0^2(\theta, \varphi) \sin \theta \cos^2 \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{1}{4\pi} 2\pi \int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta$$

$$= \frac{1}{2} \int_0^\pi -\cos^2 \theta d \cos \theta = -\frac{1}{2} \frac{\cos^3 \theta}{3} \Big|_0^\pi = \frac{1}{3}$$

$$\sum_{nlm \neq 100} |\langle n, l, m | \hat{Z} | 1, 0, 0 \rangle|^2 = 3a_0^2 \times \frac{1}{3} = a_0^2$$

D'où  $E_{100}^{(2)} = e^2 \mathcal{E}^2 \sum_{nlm \neq 100} \frac{|\langle n, l, m | \hat{Z} | 1, 0, 0 \rangle|^2}{E_{100}^{(0)} - E_{nlm}^{(0)}} = e^2 \mathcal{E}^2 \frac{a_0^2}{\left(-\frac{3e^2}{8a_0}\right)} = -\frac{8a_0^3}{3} \mathcal{E}^2$

En résumé :

$$E_{100}^{(0)} = -\frac{e^2}{2a_0}, E_{100}^{(1)} = 0, E_{100}^{(2)} = -\frac{8a_0^3}{3} \mathcal{E}^2 \Rightarrow E_{100} = E_{100}^{(0)} + E_{100}^{(1)} + E_{100}^{(2)} = -\frac{e^2}{2a_0} - \frac{8a_0^3}{3} \mathcal{E}^2$$

**Conclusion :**

Au 1<sup>er</sup> ordre la correction est nulle, pas de correction à l'énergie qui est proportionnelle au champ électrique donc pas d'effet Stark linéaire (physiquement l'atome d'hydrogène à l'état fondamentale n'a pas de moment dipolaire électrique permanent).

Par contre au 2<sup>eme</sup> ordre Il y'a une dépendance quadratique de l'énergie avec le champ électrique, c'est l'effet Stark quadratique. Cette correction est connue par l'énergie (Shift)  $\Delta E = -\frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}^2$  avec  $\alpha$  : la polarisabilité donnée par  $\alpha = 18\pi \epsilon_0 a_0^3$ . On obtient une limite supérieure du déplacement Stark de l'état 1s en remplaçant  $E_{100}^{(0)} - E_{nlm}^{(0)}$  par  $E_{100} - E_{200}$  qui est négative.

Donc la correction au 2<sup>ème</sup> ordre baisse l'énergie de l'état fondamental 1s de l'atome d'hydrogène.

## Bibliographie

- C. Cohen Tannoudji, Mécanique quantique Tome I et II, Edition. Hermann (1997).
- Messiah, Mécanique quantique, Tome I et II, Edition. Dunod (2003).
- R. P. Feynman, Le Cours de physique de Feynman : Mécanique quantique, Inter Edition, Paris (1979), Dunod (2014).
- Christophe Texier, Mécanique quantique : Cours et exercices corrigés, Edition. Dunod (2015).
- Michel Le Billac, Physique quantique, 2nd édition, EDP Sciences. Edition CNRS (2007)
- Y. Ayant, E. Belorizky, Mécanique quantique : Cours et exercices corrigés, 3<sup>ème</sup> Edition. Dunod (2000).
- J.Hladik, Mécanique quantique : Atomes et noyaux Applications technologiques, 3<sup>ème</sup> Edition. Dunod (2009).
- N.Zettili, Quantum Mechanics: Concepts and applications, Edition Wiley (2001).