Chap. 2 : Théorie du moment cinétique

(suite)

III / Moment cinetique orbital

① valeurs et vecteurs propres de L^2 et L_z

ⓐ Equation aux valeurs propres :

Dans Ⓘ on a demontré que les composantes du moment cinétique orbital s'écrivent :

$$\begin{cases} L_x = y P_z - z P_y \\ L_y = z P_x - x P_z \\ L_z = x P_y - y P_x \end{cases}$$

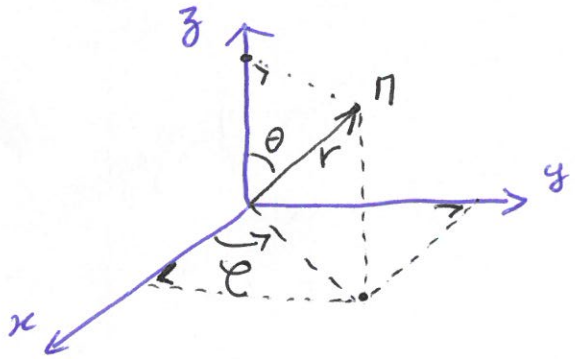
or en représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$ on a : $P \equiv -i\hbar \nabla$

d'où
$$\begin{cases} L_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ L_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{cases}$$

Il est plus commode de travailler en coord. sphériques, car les divers opérateurs du moment cinétique n'agissent que sur les variables angulaires θ et φ, et non sur r.

on a donc $(x, y, z) \longrightarrow (r, \theta, \varphi)$

avec
$$\begin{cases} x = r \sin\theta \cos\varphi \\ y = r \sin\theta \sin\varphi \\ z = r \cos\theta \end{cases}$$



Chap. 2 : Théorie du moment cinétique

(suite)

III / Moment cinetique orbital

① valeurs et vecteurs propres de L^2 et L_z

ⓐ Equation aux valeurs propres :

Dans Ⓘ on a demontré que les composantes du moment cinétique orbital s'écrivent :

$$\begin{cases} L_x = y P_z - z P_y \\ L_y = z P_x - x P_z \\ L_z = x P_y - y P_x \end{cases}$$

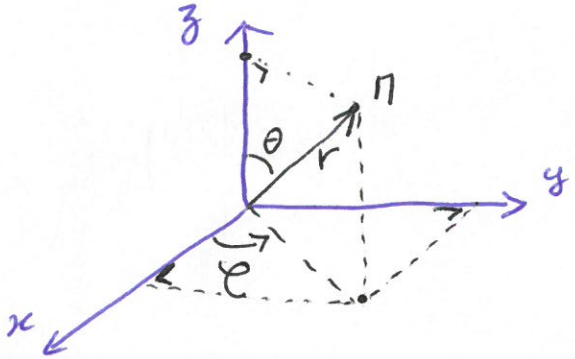
or en représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$ on a : $P \equiv -i\hbar \nabla$

d'où
$$\begin{cases} L_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ L_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{cases}$$

Il est plus commode de travailler en coord. sphériques, car les divers opérateurs du moment cinétique n'agissent que sur les variables angulaires θ et φ, et non sur r.

on a donc $(x, y, z) \longrightarrow (r, \theta, \varphi)$

avec
$$\begin{cases} x = r \sin\theta \cos\varphi \\ y = r \sin\theta \sin\varphi \\ z = r \cos\theta \end{cases}$$



→ Calculons L_x, L_y et L_z en coord. sphériques.

soit $\psi(x,y,z) \equiv \psi(r,\theta,\varphi)$

on a :

$$\underbrace{\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial z} &= \frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial \varphi} \\
\frac{\partial}{\partial y} &= \frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial \varphi} \\
\frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \varphi}
\end{aligned}}_{\text{Tient à calcul, on trouve :}} = \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial z} &= \frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\partial \theta}{\partial z}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial z}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi} \\
\frac{\partial}{\partial y} &= \frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\partial \theta}{\partial y}\frac{1}{r\cos\theta}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial y}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi} \\
\frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{1}{r\cos\theta}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi}
\end{aligned}}$$

$\Rightarrow$ $\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z} \times$ (1) $- \frac{\partial \theta}{\partial z} \times$ (2) $+ \frac{\partial \varphi}{\partial z} \times$ (3) où :

(1) $\frac{\partial z}{\partial r} = \cos\theta$

(2) $\frac{\partial z}{\partial \theta} = -r\sin\theta$

(3) $\frac{\partial z}{\partial \varphi} = 0$

$\Rightarrow$ $\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \times$ (1) $+ \frac{\partial \theta}{\partial y} \times$ (2) $+ \frac{\partial \varphi}{\partial y} \times$ (3) où :

(1) $\frac{\partial y}{\partial r} = r\sin\theta\sin\varphi$

(2) $\frac{\partial y}{\partial \theta} = r\cos\theta\cos\varphi$

(3) $\frac{\partial y}{\partial \varphi} = -r\sin\theta\sin\varphi$

$\Rightarrow$

$$\underbrace{\begin{aligned}
\frac{\partial z}{\partial z} &= \frac{\partial z}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial z} + \frac{\partial z}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial z} + \frac{\partial z}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial z} \\
\frac{\partial z}{\partial y} &= \frac{\partial z}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial y} \\
\frac{\partial z}{\partial x} &= \frac{\partial z}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial z}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial z}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial x}
\end{aligned}}_{\text{on a :}} = \frac{\partial z}{\partial z}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial c}{\partial \theta}\right)_{\varphi} \cos\theta + \frac{\partial c}{\partial \varphi}\left(\frac{\sin\theta}{r}\right) \varphi_{,r} = \chi_{,r}}$$

dém.

$$= \left(\frac{\partial c}{\partial \theta}\right)_{\varphi} \cos\theta + \frac{\partial \theta}{\partial \varphi}\left(\frac{\sin\theta}{r}\right) \varphi_{,r}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial c}{\partial \theta}\right)_{\varphi} \frac{\sin\theta}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial \varphi}\left(\frac{\sin\theta}{r}\right) \varphi_{,r} \cos\theta}$$

$$= \varphi_{,r}\left[\left(\frac{\partial c}{\partial \theta}\right)_{\varphi} \frac{1}{r}\sin\theta - \frac{\partial c}{\partial \varphi}\left(\frac{1}{r}\sin\theta\cos\theta\right)\right]$$

$$\Rightarrow \varphi_{,x} = -\varphi_{,r}\left(\frac{\partial c}{\partial \theta}\frac{1}{r}\cos\theta - \frac{\partial c}{\partial \varphi}\frac{1}{r}\sin\theta\sin\theta\right)$$

$$\longrightarrow \xi_{,x} = ?$$

ona: $\xi_{,x} = -\varphi_{,r}\left(\frac{\partial c}{\partial \varphi}\right)$

$$\frac{\partial c}{\partial \varphi}\varphi_{,r} = -\xi_{,x}$$

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial \varphi}\varphi_{,r} = -\xi_{,x}}$$

por.

$$\frac{\partial c}{\partial \varphi}$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \theta}\frac{1}{r}\cos\theta\sin\theta - \frac{\partial c}{\partial \varphi}\frac{1}{r}\sin\theta\sin\theta\right)$$

$$\Rightarrow \xi_{,y} = -\varphi_{,r}$$

$$\Rightarrow \xi_{,y} = \varphi_{,r}\left(\frac{\partial c}{\partial \theta}\frac{1}{r} - \frac{\partial c}{\partial \varphi}\right)$$

$$\longrightarrow \xi_{,z} = ?$$

ona: $\xi_{,z} = \varphi_{,r}\left(\frac{\partial c}{\partial \theta}\right)$

en coord. cartés.

$$\longrightarrow \text{De même ona:}$$

$$\text{dépl.} \times \cos\theta - \text{dépl.} \times \frac{1}{r}\sin\theta \Rightarrow \boxed{\frac{\partial c}{\partial \varphi} = \cos\theta\frac{\partial c}{\partial r} - \frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial c}{\partial \theta}}$$

→ Même calcul, on trouve :

$$\boxed{L_y = -i\hbar\left[\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{cotg}\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi}\right]}$$

→ On remarque alors que L_x, L_y et L_z ne dépendent que de θ et φ et non pas de r.

→ A partir de $L_\pm = L_x \pm i L_y$ on obtient :

$$\begin{cases} L_+ = \hbar e^{i\varphi}\left[\frac{\partial}{\partial\theta} + i \operatorname{cotg}\theta \frac{\partial}{\partial\varphi}\right] \\ L_- = \hbar e^{-i\varphi}\left[-\frac{\partial}{\partial\theta} + i \operatorname{cotg}\theta \frac{\partial}{\partial\varphi}\right] \end{cases}$$

(exercice à faire)

→ De même à partir de $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$, on obtient :

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

(exercice à faire)

→ Dans (II) on a démontré que :

$$\begin{cases} J^2 |j,m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j,m\rangle \\ J_z |j,m\rangle = m\hbar |j,m\rangle \end{cases} \quad \text{avec } -j \leq m \leq j$$

ici $|j,m\rangle \equiv |\ell,m\rangle \equiv |\psi\rangle$ et $J^2 \equiv L^2$

et $\langle r,\theta,\varphi|\psi\rangle \equiv \psi(r,\theta,\varphi)$ $\quad J_z \equiv L_z$

on a donc $\begin{cases} L^2 |\psi\rangle = \hbar^2 \ell(\ell+1) |\psi\rangle \\ L_z |\psi\rangle = m\hbar |\psi\rangle \end{cases}$

En représentation $\{|r,\theta,\varphi\rangle\}$, on a :

$$\begin{cases} -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{tg\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right) \psi(r,\theta,\varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) \psi(r,\theta,\varphi) \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} \psi(r,\theta,\varphi) = m\hbar \psi(r,\theta,\varphi) \end{cases}$$

cette équation s'appelle équation aux valeurs propres de L^2 et L_z.

Dans ces équations r n'apparait pas. on peut donc considérer r comme un paramètre.

on peut écrire donc $\psi(r,\theta,\varphi)$ comme :

$$\psi(r,\theta,\varphi) = \underbrace{R(r)}_{\text{fonction radiale}} \underbrace{Y_\ell^m(\theta,\varphi)}_{\text{fonction angulaire}}$$

on a donc $\begin{cases} L^2 R(r) Y(\theta,\varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) R(r) Y(\theta,\varphi) \\ L_z R(r) Y(\theta,\varphi) = m\hbar R(r) Y(\theta,\varphi) \end{cases}$

$$\Longrightarrow \begin{cases} L^2 Y(\theta,\varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y(\theta,\varphi) \\ L_z Y(\theta,\varphi) = m\hbar Y(\theta,\varphi) \end{cases}$$

Comme $R(r)$ est une fonction arbitraire alors $\{L^2, L_z\}$ ne forme pas un E.C.O.C (ensemble complet d'observables qui commutent) dans l'espace des fonctions $\mathcal{F}$.

→ Dans la suite on va déterminer l'expression de $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$

b) <u>Lemme :</u>

α) ℓ et m sont des entiers

β) $Y_\ell^\ell(\theta, \varphi) = C_\ell (\sin\theta)^\ell e^{i\ell\varphi}$.

<u>Démonstration :</u>

α) <u>on a :</u> $L_z Y_\ell^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_\ell^m(\theta, \varphi)$

$$\Rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} Y_\ell^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_\ell^m(\theta, \varphi)$$

$$\Rightarrow \ln Y_\ell^m(\theta, \varphi) = im\varphi + f(\theta)$$

$$\Rightarrow Y_\ell^m(\theta, \varphi) = F(\theta) e^{im\varphi} \qquad (*)$$

Comme $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ doit être continue partout dans l'espace, alors $Y_\ell^m(\theta, \varphi) = Y_\ell^m(\theta, \varphi + 2\pi)$

$$\Rightarrow 1 = e^{im2\pi} \quad \text{d'après } (*)$$

$\Rightarrow \ln\pi = k\,2\pi \quad ; \; k \in \mathbb{Z}$

$\Rightarrow \quad m = k \in \mathbb{Z}$

or on a vu que si m est entier alors $l(j)$ est entier donc $l \in \mathbb{N}$ (car $l \geq 0$)

β) on a vu que $L_+ |j,j\rangle = 0$ (b du lemme 1 parag. II)

càd $L_+ Y_l^l(\theta,\varphi) = 0 \quad ; \quad Y_l^l(\theta,\varphi) = F(\theta)\, e^{il\varphi}$

$$\Rightarrow \hbar e^{i\varphi}\left[\frac{\partial}{\partial\theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\varphi}\right] F(\theta)\, e^{il\varphi} = 0$$

$$\Rightarrow F'(\theta) - l \cot\theta\, F(\theta) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dF}{F} = l\, \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\, d\theta$$

$$\Rightarrow F_l^l(\theta) = C_l (\sin\theta)^l$$

Donc $Y_l^l(\theta,\varphi) = C_l (\sin\theta)^l e^{il}$

$\rightarrow$ $Y_l^l(\theta,\varphi)$ est une fonction propre de L^2 et L_z avec les valeurs propres $l(l+1)\hbar^2$ et $l\hbar$.

Les autres $Y_l^m(\theta,\varphi)$ sont déterminés par l'application de L_- sur $Y_l^l(\theta,\varphi)$. En effet,

$$L_- Y_\ell^\ell(\theta,\varphi) = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)-\ell(\ell-1)}\; Y_\ell^{\ell-1}(\theta,\varphi)$$

$$= \hbar\sqrt{2\ell}\; Y_\ell^{\ell-1}(\theta,\varphi)$$

$$\Rightarrow \hbar e^{-i\varphi}\left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) Y_\ell^\ell = \hbar\sqrt{2\ell}\; Y_\ell^{\ell-1}(\theta,\varphi)$$

$$\Rightarrow -2\hbar\,\ell\, C_\ell \cos\theta\, e^{i(\ell-1)\varphi} = \hbar\sqrt{2\ell}\; Y_\ell^{\ell-1}(\theta,\varphi)$$

$$\Rightarrow \quad \underline{Y_\ell^{\ell-1}(\theta,\varphi) = -\sqrt{2\ell}\; C_\ell \cos\theta\, e^{i(\ell-1)\varphi}}$$

De même $L_- Y_\ell^{\ell-1}(\theta,\varphi) \Rightarrow Y_\ell^{\ell-2}$

Ainsi on obtient toutes les fonctions propres ($(2\ell+1)$ fonctions):

$$Y_\ell^{-\ell} \;\ldots\ldots,\; Y_\ell^{m},\; Y_\ell^{m+1},\; \ldots\; Y_\ell^{\ell}$$

Les fonctions $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ sont appelées harmoniques sphériques.

→ La constante C_ℓ est donnée par:

$$C_\ell = \frac{(-1)^\ell}{2^\ell\,\ell!}\sqrt{\frac{(2\ell+1)!}{4\pi}}$$

② Expression générale de $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$:

On démontre par récurrence que :

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

a/ Propriétés :

R.O : $\displaystyle\int_0^\pi\int_0^{2\pi} Y_{\ell'}^{*m'}(\theta,\varphi)\, Y_\ell^m(\theta,\varphi)\sin\theta\, d\theta\, d\varphi = \delta_{\ell\ell'}\,\delta_{mm'}$

R.F : $\displaystyle\sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_\ell^{*m}(\theta',\varphi')\, Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sin\theta}\,\delta(\theta-\theta')\,\delta(\varphi-\varphi')$

b) Parité de $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$:

Si on change $\vec{r} \longrightarrow -\vec{r}$ alors

$\theta \longrightarrow \pi-\theta$

et $\varphi \longrightarrow \pi+\varphi$

on a alors

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

or $\begin{cases} [\cos(\pi-\theta)]^{\ell-m} = (-1)^{\ell-m}\cos\theta \\ e^{im(\varphi+\pi)} = (-1)^m e^{im\varphi} \end{cases}$

d'où

$$Y_\ell^m(\pi-\theta,\pi+\varphi) = (-1)^\ell Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

càd

$$\begin{cases} Y_\ell^m \text{ sont pairs si } \ell \text{ est paire} \\ Y_\ell^m \text{ sont impaires si } \ell \text{ est impaire} \end{cases}$$

c/ Expression explicite de Y_ℓ^m pour $\ell = 0, 1, 2$

* $\ell = 0$ et $m = 0$

on a :

$$Y_0^0 = \frac{(-1)^0}{2^0 0!}\sqrt{\frac{(2.0+1)(0+0)!}{4\pi\,(0-0)!}}\; e^{i0\varphi}(\sin\theta)^{-0}\frac{d^0}{d(\cos\theta)^0}(\sin\theta)^0$$

$$\Rightarrow \boxed{Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}}$$

* $\ell = 1$ et $m = 0$

$$Y_1^0 = \frac{(-1)^1}{2^1 1!}\sqrt{\frac{2+1}{4\pi}\,\frac{1!}{1!}}\; e^0(\sin\theta)^0\frac{d}{d\cos\theta}(\sin\theta)^2$$

$$= -\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\sin\theta\,\frac{\cos\theta}{-\sin\theta}$$

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

* $\ell = 1$ et $m = \pm 1$ $\Longrightarrow$ $Y_1^{\pm 1}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$

* $\ell = 2$ et $m = 0$ $\Longrightarrow$ $Y_2^0(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left(3\cos^2\theta - 1\right)$

⋮

Chap. 3 : Particule dans un potentiel central

But :

Déterminer les propriétés quantiques d'une particule plongée dans un potentiel central (càd un potentiel $V(r)$ ne dépend que de la distance r à l'origine des coord.) càd que $V(r)$ est invariant sous une rotation quelconque autour de l'origine. Nous allons ensuite (dans le cas non relativiste) les équations aux valeurs propres de l'atome d'hydrogène (sans spin).

I/ Equation aux valeurs propres :

on considère une particule (sans spin) de masse m, soumise à une force centrale dérivant d'un potentiel central $V(r)$.

① Hamiltonien quantique :

En représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$, l'hamiltonien H de la particule s'écrit :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) \; ; \quad \left(\frac{P^2}{2m} = \frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m} = \frac{-\hbar^2\Delta}{2m} \right)$$

Comme le potentiel est central, on utilise les coordonnées sphériques. Dans la base sphérique, le laplacien Δ s'écrit :

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

or L^2 s'écrit en Coord. sphériques :

$$L^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{tg\,\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right) \quad \text{(voir chap. 2)}$$

Donc

$$\Delta = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}$$

d'où $$H = \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2mr^2} L^2 + V(r)$$

→ L'equation aux valeurs propres s'écrit :

$$H\,\psi(r,\theta,\varphi) = E\,\psi(r,\theta,\varphi)$$

le but est alors de déterminer la fonction propre de H $\psi(r,\theta,\varphi)$ et l'énergie propre E.

$\underline{\psi(r,\theta,\varphi) = ?}$ $\underline{E = ?}$

② <u>Equation radiale</u> :

D'après l'expression de H on a :

$$\begin{cases} [H, L^2] = 0 \\ [H, L_z] = 0 \\ [L^2, L_z] = 0 \end{cases} \Rightarrow \exists \text{ un système de vecteurs propres } \psi(r,\theta,\varphi) \text{ commun à } H, L^2 \text{ et } L_z.$$

càd $\{H, L^2, L_z\}$ constitue un E.C.O.C

on cherche alors à résoudre :

$$\begin{cases} H\Psi(r,\theta,\varphi) = E\,\Psi(r,\theta,\varphi) & (1) \\ L^2\Psi(r,\theta,\varphi) = \hbar^2 l(l+1)\Psi(r,\theta,\varphi) & (2) \\ L_z\Psi(r,\theta,\varphi) = m\hbar\,\Psi(r,\theta,\varphi) & (3) \end{cases}$$

or d'après Chap. 2, les fonctions propres communes à L^2 et L_z sont :

$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\,Y_l^m(\theta,\varphi)$.

on remarque que $\forall R(r)$, $\Psi(r,\theta,\varphi)$ est solution des équations (2) et (3). Le seul problème qui reste est déterminer $R(r)$ pour que $\Psi(r,\theta,\varphi)$ soit fonction propre de H.

→ L'éq$^{\underline{n}}$. (1) ⇒

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2mr}\frac{d^2}{dr^2}r + \frac{\hbar^2}{2mr^2}l(l+1) + V(r)\right]R(r)\cancel{Y_l^m(\theta,\varphi)} = E\,R(r)\cancel{Y_l^m(\theta,\varphi)}$$

$$\Rightarrow \left[\frac{-\hbar^2}{2mr}\frac{d^2}{dr^2}r + \frac{\hbar^2}{2mr^2}l(l+1) + V(r)\right]R(r) = E\,R(r)$$

si on pose $R(r) = \frac{1}{r}U(r)$, on obtient :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\right]U(r) = E\,U(r)$$

avec $U(0) = 0$.

II/ Théorie quantique de l'atome d'hydrogène :

→ Atome d'hydrogène = 1 proton (m_p) + 1 e^- (m_e)

$m_p \simeq 1{,}672 . 10^{-27}$ Kg

$m_e \simeq 9{,}109 . 10^{-31}$ Kg ; donc $m_p \gg m_e$

L'atome d'hydrogène est donc un système de deux particules dont l'interaction est essentiellement d'origine électrostatique et est décrite par le potentiel $V(r) = \frac{-q^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = \frac{-e^2}{r}$

où r = distance proton – e^-

et $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0}$

→ Nous allons dans la suite chercher les valeurs et fonctions propres de H qui décrivent le mouvement relatif du proton et de l'e^- dans le repère du centre de masse :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{e^-}} + \frac{1}{m_p} \Rightarrow \mu = \frac{m_e . m_p}{m_{e^-} + m_p} \Rightarrow \underline{\underline{\mu \simeq m_{e^-}}}$$

L'éq$^{\circ}$. aux valeurs propres devient alors :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} + l(l+1)\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r}\right] U(r) = E\,U(r)$$

→ $U(r) = ?$ et $E = ?$

Si on pose $\rho = \frac{r}{r_1}$ et $\lambda = \sqrt{\frac{E}{E_1}}$

r_1 : 1er rayon de Bohr $\left(r_1 = \frac{\hbar^2}{e^2 \mu} = 0{,}52\,\text{Å}\right)$

E_1 : $\frac{-\mu e^4}{2\hbar^2} = -13{,}6$ eV

alors on obtient :

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda^2\right] U(\rho) = 0 \quad (4)$$

① Comportement asymptotique de l'éq. radiale :

si $\rho \longrightarrow +\infty$ alors (4) devient :

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \lambda^2\right) U(\rho) = 0 \Rightarrow \ddot{u}(\rho) - \lambda^2 u(\rho) = 0$$

$$\Rightarrow U(\rho) = A e^{\lambda\rho} + B e^{-\lambda\rho}$$

or pour des raisons physiques, $U(\rho)$ doit être bornée à l'infini (càd de carré sommable) $\Longrightarrow$

$$U(\rho) \simeq B e^{-\lambda\rho} \quad (\text{qd } \rho \longrightarrow +\infty)$$

② Changement de fonction :

Posons $U(\rho) = e^{-\lambda\rho} Y(\rho)$; avec $Y(0) = 0$

si on remplace dans (1), on obtient :

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

3) Recherche des solutions sous forme de serie entière :

on va chercher les solutions en développant $y(\rho)$ en puissance de ρ. on posera pour des raisons dont on verra l'utilité par la suite :

$$y(\rho) = \rho^s \sum_{q=0}^{\infty} c_q \rho^q \quad ; \quad \underline{s>0} \text{ et } \underline{c_0 \neq 0}$$

on a :

$$\frac{dy}{d\rho} = \sum_{q=0}^{\infty} (q+s) c_q \rho^{q+s-1}$$

et $$\frac{d^2y}{d\rho^2} = \sum (q+s)(q+s-1) c_q \rho^{q+s-2}$$

L'équation (4) devient alors :

$$\sum_{q=0} \left[(s+q)(q+s-1) - l(l+1)\right] c_q \rho^{q+s-2} + \sum_{q=0} \left[2 - 2\lambda(s+q)\right] c_q \rho^{q+s-1} = 0$$

En égalant à zéro le coefficient de ρ^{i+s-2}, il vient :

$$\sum_{q=0} \left[(s+q)(q+s-1) - l(l+1)\right] c_q = 0$$

$\rightarrow$ si $q=0$ alors on obtient : $s(s-1) - l(l+1) = 0$

$\Rightarrow (s+l)(s-l-1) = 0$

$\Rightarrow \underline{s=-l}$ ou $\underline{s=l+1}$

or si $s=-l$ alors $y(\rho) = \frac{1}{\rho^l} \sum_{q=0} c_q \rho^q$

$\Rightarrow y(0) = \frac{1}{0} \sum_{q=0} c_q (0)^q$

$= \infty$ impossible car $y(0) = 0$.

Donc $\underline{s = \ell + 1 > 0}$.

→ D'autre part, pour $s = \ell + 1$, (4) devient :

$$\sum_{q=0} \left[(q+\ell+1)(q+\ell) - \ell(\ell+1) \right] c_q \, \rho^{q+\ell-1}$$

$$+ \sum_{q=0} \left[2 - 2\lambda(q+\ell+1) \right] c_q \, \rho^{q+\ell} = 0$$

$$\Rightarrow \sum_{q=0} \left[q(q+2\ell+1) \right] c_q \, \rho^{q+\ell-1} = \sum_{q=0} 2\left[\lambda(q+\ell+1) - 1 \right] c_q \, \rho^{q+\ell}$$

$$\Rightarrow 0 + \sum_{q=1} \left[q(q+2\ell+1) \right] c_q \, \rho^{q+\ell-1} = \sum_{q=0} 2\left[\lambda(q+\ell+1) - 1 \right] c_q \, \rho^{q+\ell}$$

$$= \sum_{k=1} 2\left[\lambda(k+\ell) - 1 \right] c_{k-1} \, \rho^{k+\ell-1}$$

$$= \sum_{q=1} 2\left[\lambda(q+\ell) - 1 \right] c_{q-1} \, \rho^{q+\ell-1}$$

D'où on a :

$$\boxed{q(q+2\ell+1)\, c_q = 2\left[\lambda(q+\ell) - 1 \right] c_{q-1}} \quad (5)$$

Relation de récurrence. $(q \geq 1)$

$c_0 = \dots \Rightarrow c_1 \Rightarrow c_2 \Rightarrow \dots$

D'autre part, on a $y(\rho) = \rho^{l+1} \sum_{q=0} c_q \rho^q$ a un nombre fini de terms $\Rightarrow \exists$ un rang $q = k \in \mathbb{N}^* / c_k = 0$

or $c_k = 0 \Rightarrow 2\left[\lambda(k+l) - 1\right] = 0$ (d'après éqn. 5)

$\Rightarrow \lambda = \frac{1}{k+l}$; $(k \in \mathbb{N}^* \text{ et } l \in \mathbb{N})$

or $\lambda^2 = \frac{E}{E_1}$ d'où $\boxed{E = \frac{E_1}{(k+l)^2}}$; $E_1 = -13,6\,eV$

et $\left[y(\rho) = \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{k-1} c_q \rho^q\right]$

avec $c_q = \frac{2(q-k)}{q(q+2l+1)(l+k)} c_{q-1}$

on démontre par récurrence que

$$c_q = (-1)^q \left(\frac{2}{k+l}\right)^q \frac{(k-1)!}{(k-q-1)!} \frac{(2l+1)!}{(q+2l+1)!} c_0$$

$\rightarrow$ on a alors $u(\rho) = y(\rho) e^{-\lambda\rho}$

$$\Rightarrow u(\rho) = \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{k-1} c_q \rho^q e^{-\lambda\rho}$$

et $R(r) = \frac{1}{r} u(r)$

$$\Rightarrow \boxed{R_{k,l}(r) = \frac{r^l}{(r_1)^{l+1}} \sum_{q=0}^{k-1} c_q \frac{r^q}{r_1^q} e^{-\frac{r}{(k+l)r_1}}}$$

→ Exemples de fonctions radiales :

① $l = 0$ et $k = 1$

$$\Rightarrow R_{1,0}(r) = 2\,(r_1)^{-3/2}\, e^{-r/r_1} \quad ; \quad r_1 = 0{,}52\,\text{Å}$$

② $l = 0$ et $k = 2$

$$\Rightarrow R_{2,0}(r) = 2\,(2r_1)^{-3/2}\left(1 - \frac{r}{2r_1}\right) e^{-\frac{r}{2r_1}}$$

③ $l = 1$ et $k = 1$

$$\Rightarrow R_{1,1}(r) = (2r_1)^{-3/2}\,\frac{1}{\sqrt{3}}\,\frac{r}{r_1}\, e^{-r/2r_1}$$

4) Niveaux d'energie de l'atome d'hydrogène :

on a : $\lambda^2 = \dfrac{E}{E_1}$ et $\lambda = \dfrac{1}{k+l}$; $(k \in \mathbb{N}^*)$

d'où $E_{k,l} = \dfrac{E_1}{(k+l)^2}$

→ Si on pose $k + l = n \in \mathbb{N}^*$ alors on aura :

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \quad \text{(théorie de Bohr)}$$

→ n : n$^{\underline{b}}$ quantique principal, il caractérise une couche électronique.

→ D'autre part, pour n donné il y a un nb fini de l

$l = 0, 1, 2, \dots n-1$; $(k \geq 1)$

on dit que la couche caractérisée par n comporte n <u>sous couches</u> correspondant à $l = 0, 1, 2 \dots n-1$

→ De plus pour l donné on a $(2l+1)$ états (valeurs de m)

⇒ dégénescence totale du niveau d'énergie E_n est donc $g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$.

(démonstration par récurrence).

5/ <u>Expression des fonctions d'ondes des premiers niveaux d'énergie</u>:

* $\underline{n=1} \Rightarrow \underline{l=0} \Rightarrow \underline{m=0}$ (1S)

$$\Rightarrow \psi_{\substack{1,0,0\\k,l,m}}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_1^3}} e^{-r/r_1}$$

* $\underline{n=2}$, $\underline{l=0}$, $\underline{m=0}$ (2S)

$$\Rightarrow \psi(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{8\pi r_1^3}} \left(1 - \frac{r}{2r_1}\right) e^{-r/2r_1}$$

* $n=2$, $l=1$, $m=0$ (2P)

$$\Rightarrow \psi(r,\theta,\varphi) = \frac{-1}{4\sqrt{2\pi r_1^3}} \frac{r}{r_1} e^{-\frac{r}{2r_1}} \cos\theta$$

⋮